

Tentamen Statistische Thermodynamica LST & MST

Woensdag 28 maart 2018 - Universitair Sportcentrum - 9.00-12.00

- Vermeld duidelijk leesbaar op ieder ingeleverd vel **naam**, Leids en Delfts **studentnummer** en LST of MST.
- Je mag alleen gebruik maken van een eenvoudige rekenmachine (geen **grafische** rekenmachine).
- Eindantwoorden alleen tellen niet. Alleen ja of nee levert geen punten op. Een goede motivatie en/of berekening is altijd noodzakelijk.

Dit tentamen bestaat uit zeven opgaven:

- LST studenten maken opgave 1 t/m 6 plus opgave 7-LST.
- MST studenten maken opgave 1 t/m 6 plus opgave 7-MST.

Vraag 1. Fundamenten van de Statistische Thermodynamica

We beschouwen een systeem van N moleculen in een volume V en temperatuur T .

- Hoe is de toestandssom (partition function) van dit systeem gedefiniëerd? Geef een formule en leg uit wat de verschillende grootheden in de formule betekenen.
- De differentiaalvorm voor de *Helmholtz* vrije energie $F = U - TS$ is gegeven door:

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

Hoe kan je de Helmholtz vrije energie bepalen uit de toestandssom?

- De Grand vrije energie Ω is gerelateerd aan de Helmholtz vrije energie F via $\Omega = F - \mu N$. Geef een afleiding voor de *differentiaalvorm* van Ω .
- Gesteld dat we een formule voor Ω hebben gevonden binnen een bepaald theoretisch model onder de omstandigheden waarvoor Ω minimaal is. Hoe bepalen we uit Ω het aantal moleculen N in het systeem?
- We beschouwen nu het (mogelijke) verloop van een bepaald proces ($i \rightarrow f$) in een systeem van N identieke moleculen bij een vaste druk p en temperatuur T . Gegeven is dat $\Delta U = U_f - U_i$ *negatief* is voor dit proces. Zal dit proces spontaan plaatsvinden? Licht je antwoord zo veel mogelijk toe.

Vraag 2. De toestandssom voor biopolymeren

We beschouwen een biopolymeer bestaande uit vier aaneengeschakelde eenheden (molecuulgroepen) die ieder in twee verschillende toestanden kunnen zijn: een 'coil'-toestand of een 'helix'-toestand. Een model hiervoor is het zogenaamde 'zipper' model. In dit model verkeert alleen een *aaneengesloten* gedeelte van eenheden op het polymeer in de *helix-toestand*. Dat betekent, bijvoorbeeld, dat CHHC wél een mogelijke toestand is van het polymeer maar CHCH niet. We nemen verder aan dat iedere eenheid in de helix-toestand, de energie van het polymeer verhoogt met ΔE .

- Laat zien dat er in totaal 11 verschillende toestanden zijn waarin het biopolymeer zich kan bevinden.
- Bepaal de toestandssom Z in termen van ΔE en herschrijf het resultaat in termen van $x = \exp(-\Delta E/k_B T)$.
- Neem $\Delta E = 5.00 \times 10^{-3}$ eV ($1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19}$ J) en $T = 298$ K. Bereken (in drie significante cijfers) de (in totaal vijf) kansen P_n dat er n eenheden in de helixtoestand zijn op het biopolymeer. [$k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K].
- Bereken nu ook het gemiddelde aantal eenheden in de helixtoestand op het biopolymeer, \bar{n} , bij $T = 298$ K in drie significante cijfers.

Vraag 3. Ideale gassen en het van der Waals gas

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

$$F_{\text{vdw}} = -N k_B T \ln \left(\frac{V - Nb}{N \Lambda^3} \right) - N k_B T - a \frac{N^2}{V},$$

waarbij de de Broglie golflengte $\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right)^{1/2}$.

- Voor wat voor systemen is het van der Waals model een goede benadering? Kies één mogelijkheid uit het volgende rijtje: gassen; verdunde gassen; ideale gassen; gassen en vloeistoffen; gassen en vaste stoffen; verdunde gassen en vloeistoffen.
- Bepaal de toestandsvergelijking voor de druk p_{vdw} in een van der Waals gas (herschrijf je antwoord in termen van de deeltjesdichtheid $\rho = N/V$).
- Wat betekent het wanneer $a=0$ en $b=0$ en wat zijn de gevolgen voor de druk in het van der Waals gas?
- Bepaal de chemische potentiaal van een *ideaal* gas.

In de rest van de opgave beschouwen we het mengen van twee *ideale* gassen. Het ene ideale gas bestaat uit N_1 moleculen met massa m_1 in een volume V_1 met vrije energie F_1 en het andere ideale gas bestaat uit N_2 moleculen met massa m_2 in een volume V_2 met vrije energie F_2 .

- Bepaal de totale vrije energie ($F_1 + F_2$) vóórdat de twee ideale gassen worden gemengd.
- De twee ideale gassen worden gemengd bij *constante druk en temperatuur*. Het resultaat is een ideaal gas-mengsel met een volume $V_{12} = V_1 + V_2$. Wat is de vrije energie F_{12} van dit mengsel?
- Het blijkt dat de vrije energie afneemt in dit proces, d.w.z. $F_{12} - F_1 - F_2 < 0$. Wat is de fysische achtergrond die ten grondslag ligt aan deze daling? Licht je antwoord toe en betrek het energieverschil $\Delta U = U_{12} - U_1 - U_2$ in je antwoord.

Vraag 4. Tweede viriaalcoëfficiënt

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

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

Vaak is het handig om de interactiepotentiaal te splitsen in een *repulsief* en een *aantrekkend* gedeelte, $U(r) = U_{\text{rep}}(r) + U_{\text{att}}(r)$. Verder is het vaak zo dat de sterkte van het aantrekkende gedeelte van de interactiepotentiaal zwak is in vergelijking met $k_B T$ zodat we de volgende benadering kunnen maken:

$$e^{-U(r)/k_B T} = e^{-U_{\text{rep}}(r)/k_B T} e^{-U_{\text{att}}(r)/k_B T} \approx e^{-U_{\text{rep}}(r)/k_B T} \left[1 - \frac{U_{\text{att}}(r)}{k_B T} \right] .$$

Dat betekent dat de tweede viriaalcoëfficiënt bij benadering gelijk is aan:

$$B(T) = 2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 [1 - e^{-U_{\text{rep}}(r)/k_B T}] + 2\pi \int_0^{\infty} dr r^2 \frac{U_{\text{att}}(r)}{k_B T} e^{-U_{\text{rep}}(r)/k_B T} .$$

Het repulsieve gedeelte van de interactiepotentiaal beschrijven we als een harde-bollen potentiaal:

$$U_{\text{rep}}(r) = \begin{cases} \infty & 0 < r < d \\ 0 & r > d \end{cases}$$

Voor het aantrekkende gedeelte van de interactiepotentiaal nemen we de volgende vorm:

$$U_{\text{att}}(r) = -\varepsilon \left(\frac{d}{r} \right)^6 .$$

Beantwoord de volgende vragen:

- Wat is de fysische achtergrond van de keuze hierboven voor de vorm van het *aantrekkende* gedeelte van de interactiepotentiaal?
- Bepaal de (benaderde) tweede viriaalcoëfficiënt $B(T)$.
- 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 en ε .

Vraag 5. Electrostatistische interactie

De Debye-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 zoutsoorten met valentie z_i en bulk concentratie ρ_i .

- Bereken de waarde van κ^{-1} voor 0.2 M tweewaardig zout in drie significante cijfers.
[$T = 298$ 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].
- We beschouwen nu de interactie tussen twee grote, geladen eiwitten. Bij benadering kan de interactie worden beschreven als die tussen twee geladen vlakke platen. Maak een nette schets van de interactiepotentiaal tussen de twee geladen vlakke platen als functie van de onderlinge afstand h . Geef in het bijzonder de *reikwijdte* ('range') van de interactie aan.
- Voor sterk geladen eiwitten is het vaak moeilijk om deze te laten kristalliseren. Met bovenstaande uitdrukking voor de Debye-lengte in gedachten, wat zou een goede strategie zijn om de eiwitten toch te laten kristalliseren? Licht je antwoord zo veel mogelijk toe.

Vraag 6. Oppervlaktespanning en de Gibbs adsorptievergelijking

Wanneer surfactant wordt toegevoegd aan een oplosmiddel bij constante T , kunnen we veel van het gedrag van de oppervlaktespanning als functie van de hoeveelheid toegevoegd surfactant begrijpen aan de hand van de Gibbs adsorptievergelijking

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

We maken onderscheid tussen drie concentratieregimes: (i) lage concentratie, (ii) hogere concentratie maar beneden de cmc, (iii) concentratie boven de cmc.

- Maak een nette schets van het gedrag van de oppervlaktespanning als functie van de hoeveelheid toegevoegde surfactant.
- Geef zoveel mogelijk informatie over de drie verschillende regimes en leg uit wat de rol is van de Gibbs adsorptievergelijking in ieder van die drie regimes.
- Hoe kan de Gibbs adsorptievergelijking worden gebruikt om de gemiddelde afstand tussen twee naburige surfactantmoleculen op het verzadigde oppervlak te bepalen?
- Vaak wordt de cmc "verklaard" als de concentratie waar het oppervlak verzadigd is met surfactant moleculen zodat er micellen in de bulk oplossing moeten worden gevormd.
 - Waarom is deze verklaring onjuist en hoe is dat te concluderen uit de door jou gemaakte schets bij a?
 - Wat is dan wél de fysische achtergrond van micelvorming bij de cmc?

