

**TKJ 4215 Statistisk termodynamikk i kjemi og biologi**  
**Eksamensdato: 08.12.2009, 09.00-13.00**

**Noregs teknisk-naturvitenskaplege universitet**

Oppgåvesettet er på 6 sider (3 sider på norsk, 3 sider på engelsk)

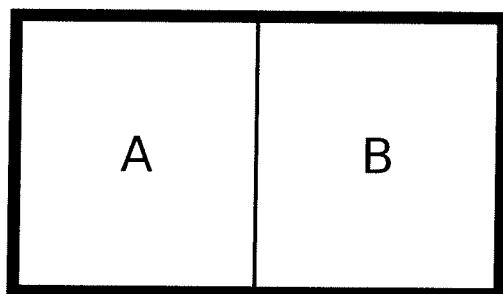
Tillatte hjelpeemner: A (Alle trykte og håndskrivne hjelpeemner. Alle kalkulatorar.)

Kontaktperson under eksamen: Øystein Hestad, Institutt for Kjemi, mobil: 97 11 22 57

**Nynorsk**

**Oppgåve 1 (2,2,3,3)**

- a) Skriv kort kva entropi er. Kva er samanhengen mellom entropi og temperatur? Vil entropien til eit system endre seg i ein reversibel prosess?
- b) Vi har brukt maksimalisering og minimalisering av fleire ulike funksjonar for å finne likevekt til ulike system (entropi, indre energi, Helmholtz fri energi og Gibbs fri energi). Forklar kort kvifor vi bruker ulike funksjonar, forklar også kva eit ensemble er.
- c) Eit system inneheld tre ulike typar molekyl: A, B og C i væskefase. Skriv ned eit uttrykk for entropien til systemet ved å bruke ein enkel gittermodell, både for eit tilfelle der dei blander seg, og for eit tilfelle der dei dannar tre faser (går ut frå at dei ikkje blandar seg i det heile). Skriv kort kva som er avgjerande for om ulike væskear blander seg. Skriv også kva for forenklingar vi har gjort når vi bruker ein slik enkel gittermodell.
- d) Gå ut frå at dei to sistema, A og B, på figuren er isolert frå omgivnadene, men er i termisk kontakt og fritt kan utveksle partiklar med kvarandre. Vis at temperatur og kjemisk potensial vil vere lik for dei to delsystema ved likevekt ( $\mu_A = \mu_B$  og  $T_A = T_B$ ). Gå ut frå at det berre finnast ein type molekyl i systemet.



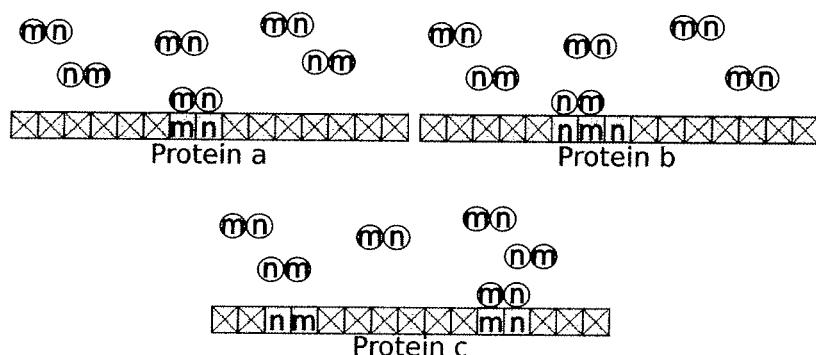
## Oppgåve 2 (2.5, 2.5, 2.5, 2.5)

- a) Kva er ein partisjonsfunksjon? Kva skjer med verdien til partisjonsfunksjonen til eit system når energien til systemet endrast? Korleis vil degenerasjon av energinivå påverke partisjonsfunksjonen?
- b) Eit system består av  $N$  molekyl, kvart molekyl har partisjonsfunksjonen  $q$ .  $q$  er ein molekylær partisjonsfunksjon, kva for bidrag består den av? Vil nokre av desse bidraga forsvinne for ein edelgass (til dømes Argon)? Skriv ned partisjonsfunksjonen  $Q$  for heile systemet når det består av:
- $N$  identiske molekyl
  - $N$  ikkje-identiske molekyl

Grunngje kvifor dei to partisjonsfunksjonane vert ulike.

- c) Tenk deg ein behaldar fylt med ideell gass ( $N$  molekyl). Kvart molekyl kan vere i eit av fem energinivå  $[0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, 4\epsilon]$ . Skriv ned partisjonsfunksjonen for kvart enkelt molekyl og for heile gassbehaldaren/systemet.
- d) Gassbehaldaren i c vert set i termisk kontakt med eit svært varmt varmereservoar ( $T \rightarrow \infty$ ). Rekn ut kva entropi systemet vil ha når likevekt er nådd. Skriv kort kva negativ temperatur er, bruk dette systemet som døme.

## Oppgåve 3 (4,2,4)



Figuren over viser ein gittermodell av overflaten til tre ulike protein (a, b og c). Eit ligand mn kan binde seg til ein mn gruppe på overflata til proteina. Bindingsenergien er  $\epsilon$ . Vekslerverknad mellom ligand molekyl kan neglisjerast.

- a) Rekn ut differansen mellom fri energi for dei tre ulike overflatene når eit ligand molekyl har bunde seg til proteina:

$$\Delta F_{ba} = F_b - F_a$$

$$\Delta F_{ca} = F_c - F_a$$

$$\Delta F_{cb} = F_c - F_b$$

- b) Tenk deg eit enkelt system med to protein, eit av type a og eit av type b, samt eit ligand molekyl som er bunde til eit av dei to proteina. Kvar går du ut frå å finne ligandet? Vil dette avhenge av temperaturen?
- c) Ein ideell gass av ligand molekyl er i kontakt med ein overflate fylt av  $N_P$  protein molekyl av type a. Kva er tettleiken av ligand bunde til proteina på overflaten ( $\frac{N_L}{N_P}$ ,  $N_L$  er talet på ligand molekyl som har bunde seg til eit protein molekyl)? Skriv ned likninga(ne), og forklar dei ulike variablane/konstantane. Vil tettleiken ( $\frac{N_L}{N_P}$ ) forandre seg dersom vi erstattar proteina på overflata med protein av type b eller c?

## Oppgåve 4 (3,3,4)

Overflatespenninga til eit stoff A kan skrivast som:

$$\gamma = \frac{-w_{AA}}{2 \cdot a} \quad (1)$$

- a) Forklar kort kva overflatespenning er. Kva for forenklingar brukte vi for å komme fram til likning 1?
- b) Forklar kva  $w_{AA}$  og  $a$  i likning 1 er? Korleis påverkar overflatespenninga forma til overflata til stoffet? Er det ein samanheng mellom overflatespenninga til ei væske og damptrykket over væska (grunngje kort svaret)?
- c) Vis at ved likevekt er trykket inne i ei kule av stoffet A gitt av:

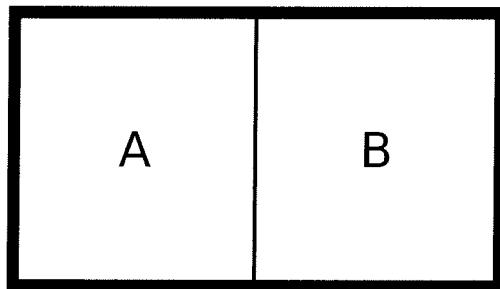
$$P = \frac{2}{R} \cdot \gamma \quad (2)$$

Der  $R$  er radiusen til kula,  $\gamma$  er overflatespenninga og  $P$  er overtrykket inne i kula (differanse mellom trykket inne i kula og utanfor kula). For ein såpeboble i luft der såpa berre utgjer eit tynt skal rundt eit indre fylt av luft vil trykket vere dobbelt så stort som det gitt i formel 2, gje ein kort grunngjeving for dette.

## English

### Exercise 1 (2,2,3,3)

- a) What is entropy? What is the connection between entropy and temperature? Will the entropy of a system change in a reversible process?
- b) We have used extremum principles on several different functions (entropy, internal energy, Helmholtz free energy and Gibbs free energy) in order to find the equilibrium of different systems. Explain why we use different functions and what an ensemble is.
- c) A system consists of three different types of molecules: A, B and C in liquid phase. Write down an expression for the entropy of the system, based on a simple lattice model, for a case where the molecules mix, and for a case where they form three different phases (they don't mix at all). What determines if two different liquids mix? What simplifications/assumptions are used when a simple lattice model is used?
- d) Assume that the two subsystems, A and B, in the figure is isolated from the surroundings, but are in thermal contact with each other and can freely exchange particles/molecules. Show that the temperature and chemical potential in the two subsystems will be equal at equilibrium ( $T_A = T_B$  and  $\mu_A = \mu_B$ ). Assume that there is only one kind of molecule in the system.



### Exercise 2 (2.5, 2.5, 2.5, 2.5)

- a) What is a partition-function? How does the value of the partition-function change when the energy of the system changes? How will degeneracy of the energy levels in the system influence the partition-function?
- b) A system contains N molecules, each molecule have the molecular partition-function  $q$ . Write down the different contribution to the molecular partition-function. Would all these contribution still be important for a noble gas (for example Argon)? Write down the partition function  $Q$  for the entire system when it consists of:
- i) N distinguishable molecules

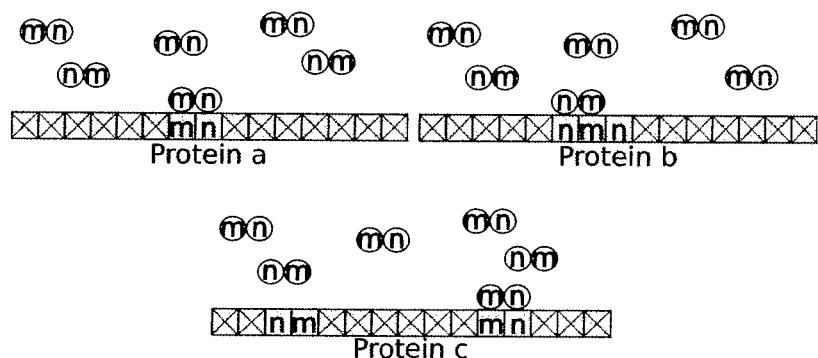
ii) N indistinguishable molecules

Why are the two partition-functions different?

c) Imagine a container filled with ideal gas (N molecules). Each molecule can be in one of five different energy levels,  $[0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, 4\epsilon]$ . Write down the partition function for each molecule and for the entire container/system.

d) The container in c is then put in thermal contact with a very hot heat reservoir ( $T \rightarrow \infty$ ). Calculate what the entropy of the system at equilibrium will be when  $N=100$ . What is negative temperature (use this system as an example)?

### Exercise 3 (4,2,4)



The figure above shows a lattice model of the surface of three different protein molecules (a, b and c). A ligand, mn, can bind to an mn site on the surface (m binds to m and n to n). The total binding energy is  $\epsilon$ . There are no interactions between the ligands.

a) Calculate the free energy difference between the three surfaces when one ligand binds to the surface of the proteins:

$$\Delta F_{ba} = F_b - F_a$$

$$\Delta F_{ca} = F_c - F_a$$

$$\Delta F_{cb} = F_c - F_b$$

b) Imagine a very simple system with two proteins, one of type a and one of type b, and one ligand bound to one of the proteins. Where do you expect to find the ligand? Will this depend on the temperature?

c) An ideal gas of ligands are in contact with a surface filled with  $N_P$  protein molecules of type a. What is the density of ligands bound to the proteins on the surface ( $\frac{N_L}{N_P}$ ,  $N_L$  is the number of ligand molecules bound to a protein molecule)? Write down the equation(s), and explain the different terms/constants. Would this change if we replaced the proteins with proteins of type b or c (would the density increase or decrease, why)?

## Exercise 4 (3,3,4)

The surface tension of a substance A can be written as:

$$\gamma = \frac{-w_{AA}}{2 \cdot a} \quad (1)$$

- a) Explain what surface tension is. What kind of simplifications did we use when we derived equation 1?
- b) What are the physical meaning of  $w_{AA}$  and  $a$ ? How does the surface tension of a substance affect the shape of the surface of the substance. Is there a connection between the surface tension and the vapor pressure of a liquid?
- c) Show that at equilibrium the pressure inside a sphere of the substance A is given by:

$$P = \frac{2}{R} \cdot \gamma \quad (2)$$

Where  $R$  is the radius of the sphere,  $\gamma$  is the surface tension and  $P$  is the difference in pressure inside and outside of the bubble. For a soap bubble where the soap forms a thin spherical shell around an inner volume filled with air the pressure will be two times the pressure given by equation 2, why (short explanation is sufficient)?