

TKJ 4215 Statistisk termodynamikk i kjemi og biologi

Eksamensdato 08.12.2009, 09.00-13.00

Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Universitet

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

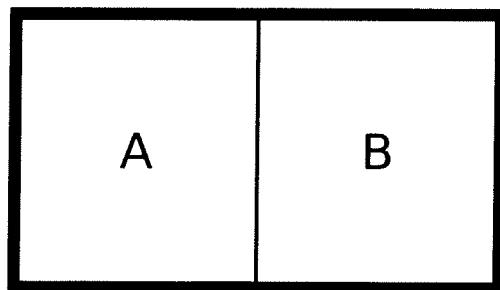
Hjelpe middelkode A (Alle trykte og håndskrevne hjelpe midler tillatt. Alle kalkulatorer tillatt.)

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

Bokmål

Oppgave 1 (2,2,3,3)

- a) Skriv kort hva entropi er. Hva er sammenhengen mellom entropi og temperatur? Vil entropien til et system endre seg i en reversibel prosess?
- b) Vi har brukt maksimalisering og minimalisering av flere ulike funksjoner for å finne likevekten til ulike systemer (entropi, indre energi, Helmholtz fri energi og Gibbs fri energi). Forklar kort hvorfor vi bruker ulike funksjoner, forklar også hva et ensemble er.
- c) Et system inneholder tre ulike typer molekyler: A, B og C i væskefase. Skriv ned et uttrykk for entropien til systemet ved å bruke en enkel gittermodell, både for et tilfelle der de blander seg, og for et tilfelle der de danner tre faser (går ut fra at de ikke blander seg i det hele tatt). Skriv kort hva som er avgjørende for om ulike væsker blander seg. Skriv også hvilke forenklinger vi har gjort når vi bruker en slik enkel gittermodell.
- d) Gå ut fra at de to systemene, A og B, på figuren er isolert fra omgivelsene, men er i termisk kontakt med hverandre og fritt kan utveksle partikler med hverandre. Vis at ved likevekt vil temperatur og kjemisk potensial være lik i de to delsystemene ($\mu_A = \mu_B$ og $T_A = T_B$). Gå ut fra at det bare finnes en type molekyler i systemet.



Oppgave 2 (2.5, 2.5, 2.5, 2.5)

a) Hva er en partisjonsfunksjon? Hva skjer med verdien til partisjonsfunksjonen til et system når energien til systemet endres? Hvordan vil degenerasjon av energinivåene påvirke partisjonsfunksjonen?

b) Et system består av N molekyler, hvert molekyl har partisjonsfunksjonen q . q er en molekylær partisjonsfunksjon, hvilke bidrag består den av? Vil noen av disse bidragene forsvinne for en edelgass (for eksempel Argon)? Skriv ned partisjonsfunksjonen Q for hele systemet når det består av:

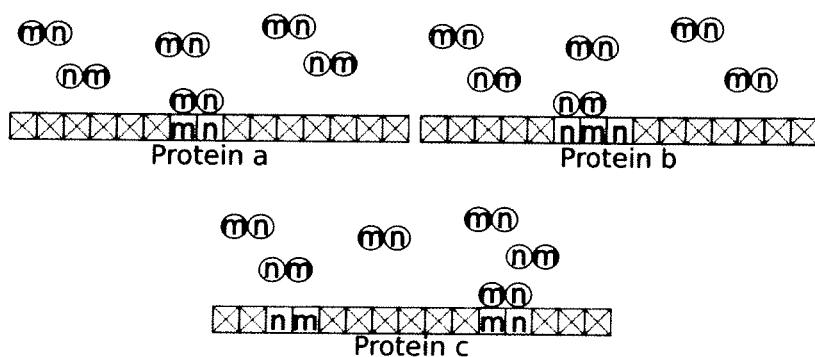
- i) N identiske molekyler
- ii) N ikke-identiske molekyler

Begrunn hvorfor de to partisjonsfunksjonene er ulike.

c) Tenk deg en beholder fylt med ideell gass (N molekyler). Hvert molekyl kan være i et av fem energinivå: $[0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, 4\epsilon]$. Skriv ned partisjonsfunksjonen for hvert enkelt molekyl og for hele gassbeholderen/systemet.

d) Gassbeholderen i c blir satt i termisk kontakt med et svært varmt varme-reservoar ($T \rightarrow \infty$). Regn ut entropien systemet vil ha ved likevekt. Skriv kort hva negativ temperatur er, bruk dette systemet som eksempel.

Oppgave 3 (4,2,4)



Figuren over viser en gittermodell av overflaten til tre ulike proteiner (a, b og c). Et ligand, mn, kan binde seg til en mn gruppe på overflaten til proteinene. Bindingsenergien er ϵ . Interaksjon mellom ligand molekyler kan neglisjeres.

a) Regn ut differansen mellom fri energi for de tre ulike overflatene når et ligand molekyl har bundet seg til proteinene:

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

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

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

- b) Tenk deg et enkelt system med to proteiner, et av type a og et av type b, samt et ligand molekyl som er bundet til et av de to proteinene. Hvor kan du regne med å finne ligandet? Vil dette avhenge av temperaturen?
- c) En ideell gass av ligandmolekyler er i kontakt med en overflate fylt av N_P proteinmolekyler av type a. Hva er tettheten av ligander bundet til proteiner på overflaten ($\frac{N_L}{N_P}$, der N_L er antall ligand molekyler bundet til protein molekyler)? Skriv ned ligningen(e), og forklar de ulike variablene/konstantene. Vil tettheten ($\frac{N_L}{N_P}$) forandre seg dersom vi erstattet proteinene på overflaten med proteinmolekyler av type b eller c?

Oppgave 4 (3,3,4)

Overflatespenningen til et stoff A kan skrives som:

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

- a) Forklar kort hva overflatespenning er. Hvilke forenklinger brukte vi for å komme fram til ligning 1?
- b) Forklar hva w_{AA} og a i likning 1 er? Hvordan påvirker overflatespenningen formen til overflaten til stoffet? Er det en sammenheng mellom overflatespenningen til en væske og damptrykket over væsken (gi en kort begrunnelse)?
- c) Vis at ved likevekt er trykket inne i en kule av stoffet A gitt av likningen:

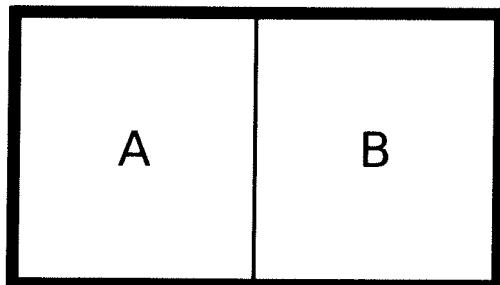
$$P = \frac{2}{R} \cdot \gamma \quad (2)$$

R er radiusen til kulen, γ er overflatespenningen og P er overtrykket inne i kulen (differansen mellom trykket inne i kulen og utenfor kulen). For en såpeboble i luft, der såpen bare utgjør et tynt skall rundt et indre fylt av luft, vil trykket være dobbelt så stort som det gitt i formel 2, gi en kort begrunnelse 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)

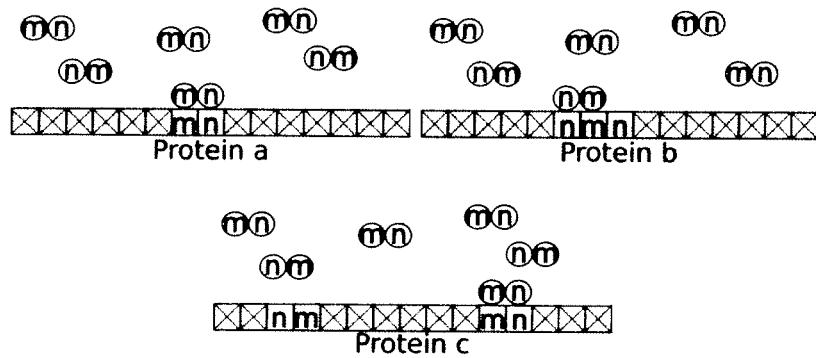
- a) What is a partition-function? How does the value of the partition-function change when the energy of the system changes? How will degeneracy of the energy levels in the system influence the partition-function?
- b) A system contains N molecules, each molecule have the molecular partition-function 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:
- 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 nm site on the surface (m binds to m and n to n). The total binding energy is ϵ . 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, γ 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)?