

$$c=299792458 = 2.998e+08 \text{ m s}^{-1}$$

$$k=1.380649e-23 = 1.381e-23 \text{ J K}^{-1}$$

$$NA=6.02214076e+23 = 6.022e+23 \text{ mol}^{-1}$$

$$e=1.602176634e-19 = 1.602e-19 \text{ C}$$

$$h=6.62607015e-34 = 6.626e-34 \text{ Js}$$

### 1. Boltzmannova pravděpodobnost

Atom vodíku má první vzbuzenou hladinu ( $n = 2$ ) ležící 10.2 eV nad základní hladinou ( $n = 1$ ). Jaká populace atomů vodíku je v této vzbuzené hladině ve sluneční fotosféře ( $T = 5800 \text{ K}$ )? Vyšší stavy zanedbejte (ve skutečnosti jde o divergentní řadu, přesto si to můžeme dovolit – proč?).

**Rada:** multiplicita všech stavů s  $n = 1$  je 2 (2 projekce spinu), multiplicita všech stavů s  $n = 2$  je 8 =  $[1(s)+3(p)] \times 2$ .

qdd 9'9

$$T=5800 = 5800 \text{ K}$$

$$DE=10.2 * e = 1.634e-18 \text{ J}$$

$$p=8 * \exp(-DE/k/T) / (2+8 * \exp(-DE/k/T)) = 5.483e-09$$

### 2. Znovu Boltzmannova pravděpodobnost

Vibrace vody ( $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ) jsou ( $\nu \text{ cm}^{-1}$ ): 3657.1, 1594.7, 3755.9. Vypočtete populaci molekul vody v základním stavu za normální teploty varu. Můžete provést vhodná zjednodušení. Je aproximace molekuly vody rigidní geometrií vhodná?

%8'66

$$\nu=1594.7 * 100 * c = 4.781e+13 \text{ Hz}$$

$$E=\nu * h = 3.168e-20 \text{ J}$$

$$T=373.15 = 373.1 \text{ K}$$

$$p=\exp(-E/k/T) = 0.002136$$

$$1-p = 0.9979$$

### 3. Entropie

Vypočtete minimální energii, která je potřeba podle Druhého zákona termodynamiky při teplotě 300 K k uložení 1 TB dat.

f'u 9'z

$$T=300 = 300 \text{ K}$$

$$E_{\text{perbit}}=k * T * \ln 2 = 2.871e-21 \text{ J}$$

$$E_{\text{min}}=8e12 * E_{\text{perbit}} = 2.297e-08 \text{ J}$$

### 4. Tepelná vlnová délka

Kolik je de Broglieova tepelná vlnová délka

- celé molekuly vody za teploty  $0^\circ\text{C}$ ,
- atomu vodíku za téže teploty?
- Odhadněte střední vzdálenost molekul vody v kapalně vodě z hustoty.

Jaké důsledky z toho plynou pro klasické simulace vody? Délka vazby O–H je asi 1 Å.

V I'9 (9 'V I'I (q 'V 9'0 (e

$$\text{def Lambda}=\text{sqrt}(h**2/2/\text{pi}/m/k/T) = (\text{defined}) \text{ m}$$

$$T=273 = 273 \text{ K}$$

$$m=0.018/NA = 2.989e-26 \text{ kg}$$

$$\text{Lambda} = 2.49e-11 \text{ m}$$

$$\begin{aligned} \rho &= 1000 = 1000 \text{ kg m}^{-3} \\ V &= 0.018/\rho/NA = 2.989\text{e-}29 \text{ m}^3 \\ d_{00} &= V^{**}(1/3) = 3.103\text{e-}10 \text{ m} \\ \lambda/d_{00} &= 0.08025 \\ m &= .001/NA = 1.661\text{e-}27 \text{ kg} \\ \lambda &= 1.057\text{e-}10 \text{ m} \\ \lambda/d_{00} &= 0.3405 \end{aligned}$$

## 5. Vodíková vazba

- Odhadněte energii vodíkové vazby z výparné entalpie vody (25 °C:  $\Delta_{\text{vap}}H_m = 46 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).
- Odhadněte energii vodíkové vazby z viskozity vody při dvou teplotách pomocí Arrheniova zákona. Data:  $\eta(0^\circ\text{C}) = 1.788 \text{ mPa s}$ ,  $\eta(25^\circ\text{C}) = 0.890 \text{ mPa s}$ .
- Odhadněte parciální náboje z dipólového momentu molekuly vody ( $\mu = 1.85 \text{ D}$ , kde  $1 \text{ D} = 1 \text{ Debye} = 3.335641 \times 10^{-30} \text{ C m}$ ) a geometrie molekuly (vazebný úhel HOH je  $104.5^\circ$ , délka vazby O–H je  $0.96 \text{ \AA}$ ). Náboje udejte v e.
- Populární model vody SPC/E má náboj na vodíku  $0.4238 \text{ e}$ . Čím je způsoben rozdíl oproti vypočtené hodnotě?

(a)  $22 \text{ kJ/mol}$  „ $= 3.6 \times 10^{-20} \text{ J}$ “; (b)  $19 \text{ kJ/mol}$  „ $= 3.1 \times 10^{-20} \text{ J}$ “; (c)  $0.328 \text{ e}$  (d) Efektivní zahrnutí dipólu v kapalině vody.

$$\begin{aligned} T &= 298 = 298 \text{ K} \\ R &= 8.3144598 = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ E &= (46\text{e}3 - R \cdot T)/2000 = 21.76 \text{ kJ mol}^{-1} \\ E &= (46\text{e}3 - R \cdot T)/2/NA \text{!--a)--} = 3.614\text{e-}20 \text{ J} \\ T_1 &= 273.15 = 273.1 \text{ K} \\ T_2 &= 298.15 = 298.1 \text{ K} \\ E &= \ln(1.788/0.890)/((1/R/T_1 - 1/R/T_2)/1000) = 18.9 \text{ kJ mol}^{-1} \\ E &= \ln(1.788/0.890)/((1/R/T_1 - 1/R/T_2)/NA \text{!--b)--} = 3.138\text{e-}20 \text{ J} \\ d &= 0.96\text{e-}10 = 9.6\text{e-}11 \text{ m} \\ \epsilon_0 &= 8.8541878\text{e-}12 = 8.854\text{e-}12 \text{ F m}^{-1} \\ \mu &= 1.85 \cdot 3.335641\text{e-}30 = 6.171\text{e-}30 \text{ C m} \\ \mu_0 &= 2 \cdot \cos(104.5/2 \cdot \pi/180) \cdot d = 1.175\text{e-}10 \text{ m} \\ q &= \mu/\mu_0 = 5.25\text{e-}20 \text{ C} \\ q/e \text{!--c)--} &= 0.3277 \text{ e} \end{aligned}$$

## 6. Mikroskop atomárních sil

AFM je schopen měřit sílu mezi vzorkem a hrotem atomárních rozměrů. Odhadněte maximální přitažlivou sílu pro hrot z křemíku a křemíkovou podložku. Podložku aproximujte rovnoměrným rozložením atomů, hrot jedním atomem. Hustota křemíku je  $2.329 \text{ g cm}^{-3}$ . Parametry Lennard-Jonesova potenciálu křemíku jsou:  $\epsilon = 0.31 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $\sigma = 4.1 \text{ \AA}$ , molární hmotnost  $28 \text{ g mol}^{-1}$ .

**Rada:** Použijte vzorec z přednášky č. 02 slide 11.

N<sup>d</sup> 89

$$\begin{aligned} \epsilon &= 0.31 \cdot 4184/NA = 2.154\text{e-}21 \text{ J} \\ \sigma &= 4.1\text{e-}10 = 4.1\text{e-}10 \text{ m} \\ \rho &= 2329/28\text{e-}3 \cdot NA = 5.009\text{e+}28 \text{ m}^{-3} \\ \text{def } f &= -2 \cdot \pi \cdot \epsilon \cdot \rho \cdot \sigma^{**3} \cdot (-\sigma^{**3}/r^{**4} + 2/5 \cdot \sigma^{**9}/r^{**10}) = (\text{defined}) \text{ N} \\ \text{max } r &= \sigma/2, \text{sig} \cdot 2 \cdot f = 4.098\text{e-}10 \text{ max} = 6.83691903865\text{e-}11 \text{ m} \\ r &= \sigma = 4.1\text{e-}10 \text{ m} \\ f &= 6.837\text{e-}11 \text{ N} \end{aligned}$$

## 7. Nejistoty

Simulace tekutiny v *NPT* souboru dala průměrnou hustotu  $\rho = m/\langle V \rangle = 0.7813(32) \text{ g cm}^{-3}$ , kde  $v()$  je odhad standardní chyby v jednotkách posledního platného místa. Simulace trvala 4 hodiny. S přesností nejsme spokojeni, chceme dosáhnout nejistoty  $\pm 0.001 \text{ g cm}^{-3}$  na hladině 95%. Jak dlouho musíme za jinak stejných podmínek simulovat?

164 h = 1 week

```
t=4 = 4 h
err1=0.0032 = 0.0032
err2=0.001 = 0.001
t*(err1/(err2/2))**2 = 163.8 h
def df (erf(x/sqrt(2))+1)/2 = (defined)
solve x=2 df-0.975 = 1.96
t*(err1/(err2/x))**2 = 157.3 h
```

## 8. Nejistoty

Vypočetli jste následující entalpie ( $H = \langle U_{\text{pot}} + pV \rangle$ ) dvěma nezávislými simulacemi v boxu s  $N = 1000$  modelovými molekulami vody v *NPT* souboru:

$T$ (K)	$H$ ( $1 \times 10^{-18}$ J)
310	-65.186(23)
290	-67.671(21)

Hodnoty v závorkách jsou odhadnuté standardní chyby v jednotkách posledního místa. Vypočtěte molární a specifickou tepelnou kapacitu modelu vč. odhadu chyb.

74.8(10) J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, 4.16(6) J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> (chyby zaokrouhleny nahoru)

```
N=1000 = 1000
H310=-65.186*1e-18*NA/N = -3.926e+04 J mol-1
H290=-67.671*1e-18*NA/N = -4.075e+04 J mol-1
Cpm=(H310-H290)/20 = 74.83 J mol-1 K-1
Csp=Cpm/18 = 4.157 J g-1 K-1
sigH310=0.023*1e-18*NA/N = 13.85 J mol-1
sigH290=0.021*1e-18*NA/N = 12.65 J mol-1
sigCpm=sqrt(sigH310**2+sigH290**2)/20 = 0.9378 J mol-1 K-1
sigCsp=sigCpm/18 = 0.0521 J g-1 K-1
```

## 9. Nejistoty

Provedli jsme 10 nezávislých simulací nanočástice ve vodě, každé po dobu 10 ns. Naměřili jsme následující velikosti posunutí  $r$  polohy těžiště částice během 10 ns:

měření	$r/\text{nm}$
1	
$x1=\text{int}(100*\text{sqrt}(\text{rnd}(1)**2+\text{rnd}(1)**2+\text{rnd}(1)**2))/100$	<b>0.89</b>
2	
$x2=\text{int}(100*\text{sqrt}(\text{rnd}(1)**2+\text{rnd}(1)**2+\text{rnd}(1)**2))/100$	<b>1.16</b>
3	
$x3=\text{int}(100*\text{sqrt}(\text{rnd}(1)**2+\text{rnd}(1)**2+\text{rnd}(1)**2))/100$	<b>1.15</b>
4	
$x4=\text{int}(100*\text{sqrt}(\text{rnd}(1)**2+\text{rnd}(1)**2+\text{rnd}(1)**2))/100$	<b>0.92</b>
5	
$x5=\text{int}(100*\text{sqrt}(\text{rnd}(1)**2+\text{rnd}(1)**2+\text{rnd}(1)**2))/100$	<b>1.09</b>
6	
$x6=\text{int}(100*\text{sqrt}(\text{rnd}(1)**2+\text{rnd}(1)**2+\text{rnd}(1)**2))/100$	<b>2.23</b>
7	
$x7=\text{int}(100*\text{sqrt}(\text{rnd}(1)**2+\text{rnd}(1)**2+\text{rnd}(1)**2))/100$	<b>2.23</b>
8	
$x8=\text{int}(100*\text{sqrt}(\text{rnd}(1)**2+\text{rnd}(1)**2+\text{rnd}(1)**2))/100$	<b>2.35</b>
9	
$x9=\text{int}(100*\text{sqrt}(\text{rnd}(1)**2+\text{rnd}(1)**2+\text{rnd}(1)**2))/100$	<b>2.12</b>
10	
$x10=\text{int}(100*\text{sqrt}(\text{rnd}(1)**2+\text{rnd}(1)**2+\text{rnd}(1)**2))/100$	<b>1.42</b>

Vypočtěte koeficient difuze částice včetně odhadu standardní chyby, výsledek uveďte v  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ .

**Rada:**  $\langle r^2 \rangle = 6Dt$

$$(4.6 \pm 1.1) \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$av = (x1**2+x2**2+x3**2+x4**2+x5**2+x6**2+x7**2+x8**2+x9**2+x10**2)/100 = \mathbf{0.2747} \text{ nm}^2 \text{ ns}^{-1}$$

$$D = av/60 = \mathbf{0.004579} \text{ nm}^2 \text{ ns}^{-1}$$

$$D * 1e-9 = \mathbf{4.579e-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$D * 1e-9 * 1e4 = \mathbf{4.579e-08} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$avq = (x1**4+x2**4+x3**4+x4**4+x5**4+x6**4+x7**4+x8**4+x9**4+x10**4)/100 = \mathbf{1.105} \text{ nm}^2 \text{ ns}^{-1}$$

$$\text{sigq} = (avq - av**4)/9 = \mathbf{0.1144}$$

$$\text{sig} = \text{sqrt}(\text{sigq})/60 * 1e-9 = \mathbf{5.638e-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{sig} = \text{sig} * 1e4 = \mathbf{5.638e-08} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

## 10. Plánujeme simulaci

Představte si, že chceme simulovat solanku (roztok NaCl ve vodě) o molalitě  $3 \text{ mol kg}^{-1}$  za teploty  $20^\circ \text{C}$ . Chceme mít 40 párů iontů v simulačním boxu.

- Vypočtěte potřebný počet molekul vody.
- Vypočtěte velikost hrany kubické simulační buňky v Å. Hustota solanky o molalitě  $3 \text{ mol kg}^{-1}$  je  $1.108 \text{ g cm}^{-3}$ .

Y 9.87 (q 072 (e

$$N=40 = \mathbf{40}$$

$$mm0=3 = 3 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\text{water2NaCl}=1000/M(\text{H}_2\text{O})/mm0 = 18.5$$

$$N_{\text{water}}=\text{water2NaCl}*N = 740.1$$

$$N_{\text{water}}=\text{int}(N_{\text{water}}+0.5) = 740$$

$$m=(N*M(\text{NaCl})+N_{\text{water}}*M(\text{H}_2\text{O}))/N_A/1000 = 2.602\text{e-}23 \text{ kg}$$

$$w=N*M(\text{NaCl})/N_A/m = 149.2$$

$$\rho=1108 = 1108 \text{ kg m}^{-3}$$

$$V=m/\rho = 2.348\text{e-}26 \text{ m}^3$$

$$\text{cbirt}(V) = 2.864\text{e-}09 \text{ m}$$

$$\text{cbirt}(V)*1\text{e}10 = 28.64 \text{ \AA}$$