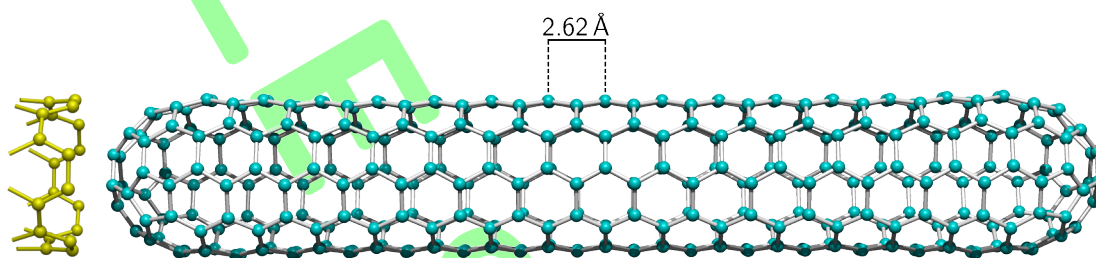


**Můžete potřebovat:**Avogadrova konstanta:  $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ Boltzmannova konstanta:  $k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ Molární plynová konstanta:  $R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ Planckova konstanta:  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 

1. (10 bodů) Kolik by vážila nanotrubička omotaná kolem rovníku (40 Mm)?

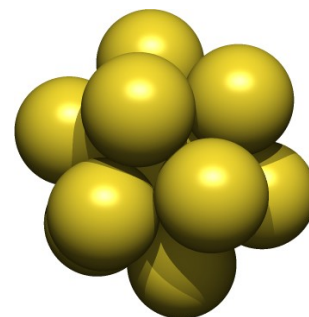
6

**Řešení:**

1. Ve vrstvě o délce  $2.62 \text{ \AA}$  je 20 atomů.
2. Tato vrstva váží  $20 \times 0.012 \text{ kg mol}^{-1} / 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} = 3.99 \times 10^{-25} \text{ kg}$ .
3. 1 metr nanotrubičky váží  $3.99 \times 10^{-25} \text{ kg} / 2.62 \times 10^{-10} \text{ m} = 1.52 \times 10^{-15} \text{ kg m}^{-1}$ .
4. Kolem rovníku  $1.52 \times 10^{-15} \text{ kg m}^{-1} \times 40 \times 10^6 \text{ m} = 6 \times 10^{-8} \text{ kg} = 60 \mu\text{g}$ .

2. (10 bodů) Zlato krystaluje v fcc mřížce. Provádíme krystalizaci se zárodkem (seeded crystallization) o velikosti 13 atomů (viz vpravo). Simulujeme proto v periodických okrajových podmínkách celkem 1000 atomů zlata s tím, že 13 atomů zárodku má zafixované polohy (v průběhu simulace se nepohybují). Průměrná kinetická energie systému byla  $2.222 \times 10^{-17} \text{ J}$ . Vypočtěte teplotu.

3

**Řešení:**

1. Počet stupňů volnosti:  $N_f = 3 \times (1000 - 13)$ .
2. Hybnost a moment hybnosti se nezachovávají, tedy nic od  $N_f$  již neodčítáme.
3. (V  $NVE$  souboru lze odečíst 1 za zachování energie. Z důvodu inherentní odchylky řádu  $1/N_f$  mezi soubory to není významné.)
4. Střední hodnota kinetické energie je  $\frac{1}{2}k_B T$  na stupeň volnosti. Tedy  $T_{\text{kin}} = 2.222 \times 10^{-17} \text{ J} / (\frac{1}{2}N_f k_B) = 1087 \text{ K}$ .

3. (10 bodů) Při simulaci v  $NPT$  souboru jsme získali následující hodnoty střední potenciální energie a objemu systému  $N = 500$  molekul vody (rigidní model) při teplotě  $T = 300 \text{ K}$  a tlaku 1 bar. Vypočtěte molární výparnou entalpii modelu vč. odhadu chyby. Použijte vhodné aproximace.

5

$\langle E_{\text{pot}} \rangle / (10^{-18} \text{ J})$	$\langle V \rangle / \text{nm}^3$
-32.87(3)	14.97(12)

Čísla v závorkách jsou odhady standardní chyby v jednotkách posledního místa.

**Řešení:**

1. Aproximace jsou stejné jako u odvození Clausiovy–Clapeyronovy rovnice:

- (a) pára je ideální plyn,  
 (b) objem kapaliny proti objemu páry zanedbáváme.

2. Rozepíšeme si entalpie kapaliny i páry:

$$H^{(l)} = U^{(l)} + pV^{(l)} = \langle E_{\text{pot}}^{(l)} \rangle + \langle E_{\text{kin}}^{(l)} \rangle + pV^{(l)} \quad (1)$$

$$H^{(g)} = U^{(g)} + pV^{(g)} = \langle E_{\text{pot}}^{(g)} \rangle + \langle E_{\text{kin}}^{(g)} \rangle + pV^{(g)} \quad (2)$$

Platí  $\langle E_{\text{kin}}^{(l)} \rangle = \langle E_{\text{kin}}^{(g)} \rangle$  (protože pára a kapalina mají stejnou teplotu),  $U_{\text{pot}}^{(g)} = 0$  (rigidní model vody nemá žádné vnitřní stupně teploty),  $V^{(l)} = 0$  (aproximace),  $pV^{(g)} = nRT$  (ideální plyn).

3. Po odečtení (1) od (2) a převodu na mol:

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = -\langle E_{\text{pot},m}^{(l)} \rangle + RT = 42\,084(36)\text{J/mol} \approx 42.08(4)\text{kJ/mol}$$

kde

$$\langle E_{\text{pot},m}^{(l)} \rangle = \langle E_{\text{pot}} \rangle / N \times N_A = -39.590(36)\text{kJ mol}^{-1}$$

a pro odhad nejistoty jsme použili stejný vzorec

$$\sigma(E_{\text{pot},m}^{(l)}) = \sigma(E_{\text{pot}}) / N \times N_A = 0.036\text{kJ mol}^{-1}$$

4.  $V^{(l)}$  jsme zanedbali proti  $V^{(g)}$ ; pokud bychom ho zanedbali, lišil by se výsledek o

$$\Delta H_m = -pV^{(g)} / N \times N_A = -0.0018\text{kJ mol}^{-1}$$

což je dvacetina udané nejistoty.

4. (5 bodů) Spočítali jsme, že chemický potenciál molekuly v jistém systému je 1.234(7) kJ/mol. V literatuře jsme našli hodnotu 1.255(12) kJ/mol. V závorkách jsou směrodatné odchylky v jednotlivých posledních místech. Jsou obě hodnoty v souladu na hladině spolehlivosti 95 %?

2

**Řešení:**  $\delta = 1.255 - 1.234 = 0.021$ ,  $\sigma = \sqrt{0.007^2 + 0.012^2}$ ,  $t = \delta/\sigma = 1.51 < 1.96$ : ano, jsou

5. (5 bodů) Mikrokanonický soubor je charakterizovaný:

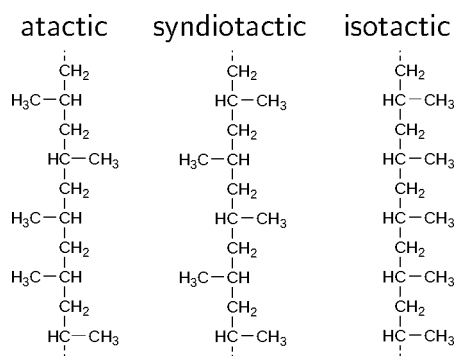
1

- a konstantním počtem částic; energii je možno měnit vykonáním práce, ale ne přenosem tepla
- b konstantním chemickým potenciálem
- c konstantním počtem částic, energie se může měnit
- d** konstantním počtem částic, objemem i energií

**Řešení:**  $NVE$ , definice

6. (5 bodů) Polypropylen (PP) lze syntetizovat v několika izomerech lišících se konformací okolo chirálních uhlíků. V izotaktickém PP mají všechny chirální uhlíky stejnou konformaci. V ataktickém PP jsou konformace náhodné. Uvažujte roztok 100-merů v dobrém rozpouštědle. Odhadněte rozdíl chemických potenciálů mezi oběma formami při  $T = 300\text{K}$ . Předpokládejte, že střední energie všech forem je stejná.

**Bonus (+5):** Která forma je lépe rozpustná v běžných organických rozpouštědlech?



4

**Řešení:**

1.  $W = 2$  (na článek),  $\Delta S = k_B \ln W$  (na článek)

2.  $\Delta S_m = \ln(2^{100}) = 100 \ln 2 R$  (ataktický minus isotaktický)

3.  $\Delta\mu = -T\Delta S_m = -173 \text{ kJ mol}^{-1}$

Ataktický (náhodně se kroutící) je stabilnější v roztoku, isotaktický částečně krystalizuje a hůře se rozpouští.

7. (5 bodů) Uvažujte jednoatomový ideální plyn v grandkanonickém souboru daném chemickým potenciálem  $\mu$ , objemem  $V$  a teplotou  $T$ . Napište výraz pro střední hodnotu počtu částic,  $\langle N \rangle$ , a vypočtěte jej. (Tip: můžete být užitečné spočítat derivaci grandkanonické partiční funkce podle  $\mu$  nebo jiné vhodné veličiny). 6

**Řešení:**

$$\langle N \rangle = \sum_N \frac{N}{N! \Lambda^{3N}} e^{\beta\mu N} V^N / \sum_N \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} e^{\beta\mu N} V^N = \sum_N \frac{N a^N}{N!} / \frac{\sum_N a^N}{N!}$$

kde jsme označili  $a = e^{\beta\mu} V / \Lambda^3$ . Všimněte si, že

$$\sum_N \frac{a^N}{N!} = e^a, \quad \sum_N \frac{N a^N}{N!} = a \frac{de^a}{da} = a e^a$$

Z toho

$$\langle N \rangle = \frac{a e^a}{e^a} = a = \frac{e^{\beta\mu} V}{\Lambda^3}$$

což souhlasí s  $NVT$  vzorečkem  $\mu = k_B T \ln(N \Lambda^3 / V)$ .

8. (5 bodů) Kterou funkcí (kterými funkcemi) lze dobře popsat odpudivou neelektrostatickou část interakce atom–atom ( $A, B, C, r_0$  jsou vhodné kladné konstanty)? 2

- (a)  $Ae^{-Br}$
- b  $K(r - r_0)^2$
- c  $C/r$
- (d)  $A/r^{12}$

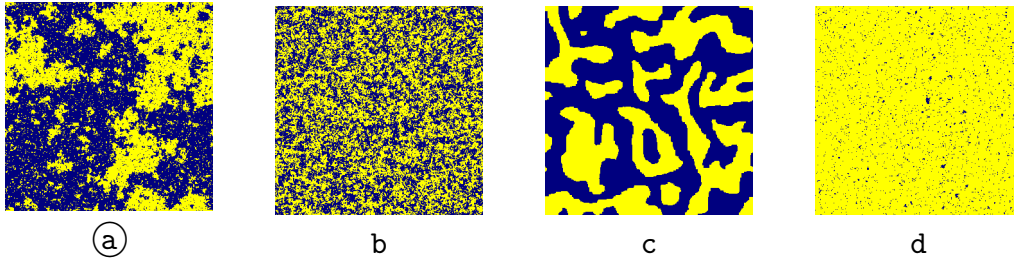
**Řešení:** Funkce musí rychle klesat se vzdáleností. Jako  $C/r$  se chová interakce stejných nábojů, což zpravidla nestačí pro popis odpuzování elektronových obalů a interakce mezi ionty stejného znaménka se modeluje jako součet elektrostatické části a odpudivé části typu  $\exp(-6r/r_0)$  nebo Lennard-Jones (případně tuhá koule).

9. (5 bodů) Které síly jsou vazebné? 1

- (a) Interakce typu Lennard-Jones obou kyslíků v molekule  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$
- (b) Torzní potenciál pro diedrický úhel C-C-C-C v butanu
  - c Interakce parciálních nábojů na kyslíku v molekule  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$
- (d) Deformace úhlu H-O-H v molekule vody

**Řešení:** Torzní a deformační členy jsou vazebné. Síly typu 1–4 (oddělené 3 vazbami) ať Lennard-Jones nebo mezi parciálními náboje se (ponásobené faktorem či jinak modifikované) přimíchávají k torznímu potenciálu O–C–C–O v glykolu a lze je zahrnout mezi vazebné i nevazebné. Podobné síly 1–6 v butandiolu se zahrnují mezi nevazebné, protože oba kyslíky jsou už od sebe daleko.

10. (5 bodů) Studujete model mřížkového plyn ve dvou dimenzích. Která konfigurace je typická pro kritický bod kondenzovaná fáze/plyn? 2



**Řešení:** Velké fluktuace hustoty

11. (5 bodů) Verletova integrační metoda je dána vzorcem ( $h$  = integrační krok,  $r$  = poloha částice,  $f(r)$  je síla vypočtená z polohy  $r$ ,  $m$  je hmotnost): 1

- a  $r(t+h) := r(t) + hf(r(t+h/2))/m$
- b  $r(t+h) := r(t) + hf(r(t-h/2))/m$
- c  $r(t+h) := r(t-h) + h^2 f(r(t))/m$
- d  $r(t+h) := 2r(t) - r(t-h) + h^2 f(r(t))/m$

**Řešení:** Z  $d^2r/dt^2 = f/m$  po aproximaci druhé derivace nejjednodušším diferencčním vztahem

12. (5 bodů) Který termostat je nejméně vhodný pro rychlou změnu teploty systému? 2

- a CSVR (Bussi et al.)
- b Andersenův
- c Berendsenův (frikční)
- d Maxwellův–Boltzmannův
- e Noseův–Hooverův

**Řešení:** Pohybové rovnice jsou druhého řádu a systém vykazuje oscilace. Ostatní termostaty konvergují exponenciálně.

13. (5 bodů) Simulujeme metodou Monte Carlo dvojjatomovou molekulu, která má i vnitřní stupně volnosti (vibrace). Pohyby označíme takto: P = náhodný posun těžiště molekuly, R = náhodná rotace molekuly kolem těžiště, V = změna vzdálenosti obou atomů. Které schéma střídání těchto tří pohybů je **špatně**? ([:...] značí opakování, např. [:AB:] = ABABABABAB...) 3

- a [:PRV:]
- b [:RPVP:]
- c Náhodné s pravděpodobnostmi pohybů  $P=0.5$ ,  $R=0.25$ ,  $V=0.25$
- d Náhodné s pravděpodobnostmi pohybů  $P=1/3$ ,  $R=1/3$ ,  $V=1/3$

**Řešení:** Není reverzibilní, protože ...PRVPRVPRVPRV... se nerovná téže posloupnosti čtené zleva

14. (5 bodů) Simulujeme hustou nadkritickou páru v  $NVT$  souboru pro několik hodnot  $N$  a  $V$  s tím, že poměr  $\rho = N/V$  je konstantní. Jaký vzorec použijeme pro korekci tlaku na počet částic?  $A$  a  $B$  jsou konstanty, které fitujeme spolu s termodynamickou limitou,  $P_\infty$ . 3

- a  $P \approx P_\infty + A/N$
- b  $P \approx P_\infty + A/N + B \ln N/N$
- c  $P \approx P_\infty + AN$
- d  $P \approx P_\infty + A/N^{1/3}$
- e  $P \approx P_\infty + A/N^3$

**Řešení:** Odchylka způsobená fluktuacemi hustoty je nezávislá na detailech jako druh okrajových podmínek a je úměrná  $\propto 1/N$ . Člen  $+A/N + B \ln N/N$  by platil pro krystaly. Člen  $+A/N^3$  je velmi malý a asi neexistuje systém s tímto chováním. Člen  $+AN$  je nesmysl ( $-1$  bod). Člen  $+A/N^{1/3}$  platí pro difuzivitu v periodických okrajových podmínkách (obraz molekuly je  $L \propto N^{1/3}$  daleko a pobybuje se stejně jako daná molekula).

**15.** (5 bodů) Simulujeme kapalnou vodu. Jednou za čas vložíme na náhodné místo v periodické simulační buňce molekulu kyslíku. Vždy vypočteme změnu potenciální energie  $\Delta E$  po vložení této molekuly; v simulaci pokračujeme s původní konfigurací bez kyslíku. V průběhu simulace vypočteme veličinu

5

$$\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{k_B T}\right)$$

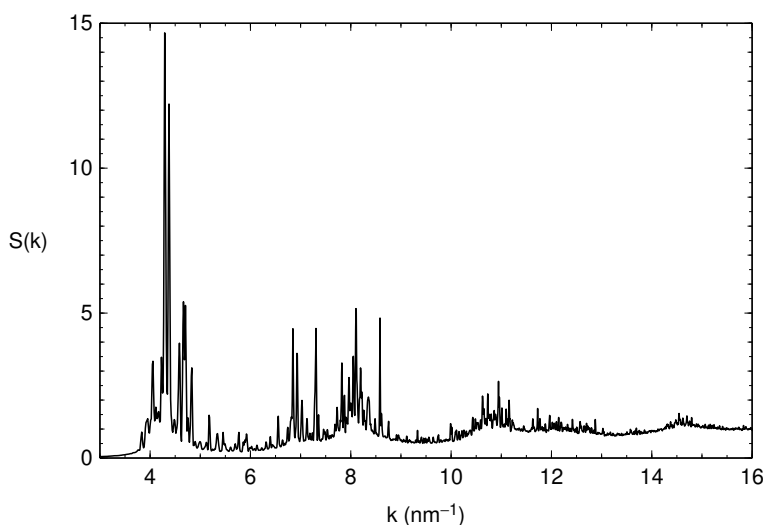
kde index  $i$  značí  $i$ -té měření z  $m$ . Jakou veličinu můžeme takto stanovit?

- a) Henryho konstantu pro rozpouštění kyslíku ve vodě
- b) teplotu roztoku kyslíku ve vodě
- c) radiální distribuční funkci voda–kyslík v nekonečné vzdálenosti
- d) parciální tlak kyslíku nad roztokem kyslíku ve vodě
- e) tlak roztoku kyslíku ve vodě

**Řešení:** To je Widomova metoda vkládání částice, která stanoví rozdíl chemických potenciálů dané molekuly od téže v plynné fázi za stejného objemu. To je přesně, co potřebujeme pro Henryho konstantu. Vkládáme jednu molekulu, což je limita nekonečného zředění.

**16.** (5 bodů)

5

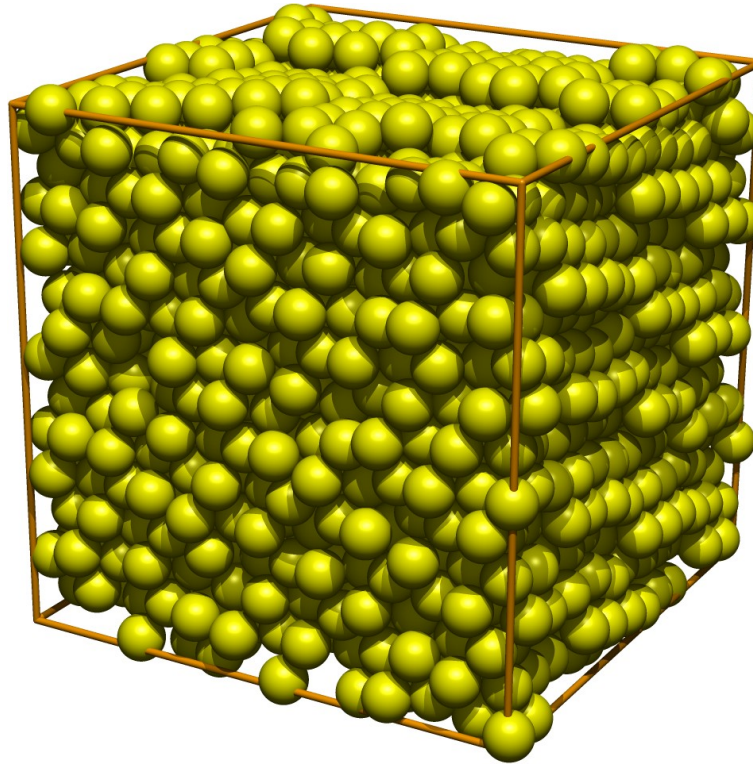


Při mírném ochlazení (na 830 K) boxu obsahujícího 2048 atomů zlata za vyššího tlaku byl získán strukturní faktor dle obrázku. (Je to sferikalizovaný strukturní faktor a křivka je mírně vyhlazená pro odstranění šumu. Použita je krystalografická definice vlnočtu,  $k = 2\pi/\lambda$ .) Co to znamená?

- a) Systém zkrystalizoval a je složen z monokrystalu v souladu s periodickými okrajovými podmínkami.
- b) Systém zkrystalizoval a je složen z několika krystalků (polykrystalický materiál).
- c) Systém je ve skelném stavu.
- d) Systém nezkrystalizoval, je to kapalina.
- e) V systému vznikly bubliny.

**Bonus (+5):** jaká je typická vzdálenost dvou sousedících atomů zlata v systému?

**Řešení:** Les píků je typický pro několik krystalků. Nejvyšší pík je v  $k = 4.3 \text{ nm}^{-1}$ , tedy vzdálenost rovin je  $\lambda = 1/k = 0.233 \text{ nm}$ , což lze přibližně považovat za typickou vzdálenost atomů. Pokud si uvědomíme, že zlato krystaluje v fcc, je vzdálenost atomů  $\lambda\sqrt{3}/2 = 0.285 \text{ nm}$ .



17. (5 bodů) Pro sílu mezi atomy (zrny)  $i$  a  $j$  v disipativní částicové dynamice platí:

5

$$\vec{f}_{ij} = \vec{f}_{ij}^{\text{C}} + \vec{f}_{ij}^{\text{D}} + \vec{f}_{ij}^{\text{R}}$$

kde C označuje konzervativní síly (silové pole), D disipativní (frikční) člen a R náhodnou sílu. Co platí?

- a síla  $\vec{f}_{ij}^{\text{C}}$  je rovnoběžná s  $\vec{r}_{ij}$ ,  $\vec{f}_{ij}^{\text{D}}$  a  $\vec{f}_{ij}^{\text{R}}$  jsou navzájem rovnoběžné, ale obecně ne rovnoběžné s  $\vec{r}_{ij}$
  - b síly  $\vec{f}_{ij}^{\text{C}}$ ,  $\vec{f}_{ij}^{\text{D}}$  a  $\vec{f}_{ij}^{\text{R}}$  jsou rovnoběžné s  $\vec{r}_{ij}$
  - c síla  $\vec{f}_{ij}^{\text{C}}$  je rovnoběžná s  $\vec{r}_{ij}$ ,  $\vec{f}_{ij}^{\text{D}}$  a  $\vec{f}_{ij}^{\text{R}}$  mají obě náhodný a nezávislý směr
  - d síly  $\vec{f}_{ij}^{\text{C}}$  a  $\vec{f}_{ij}^{\text{D}}$  jsou rovnoběžné s  $\vec{r}_{ij}$ , síla  $\vec{f}_{ij}^{\text{R}}$  má náhodný směr
- kde  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$

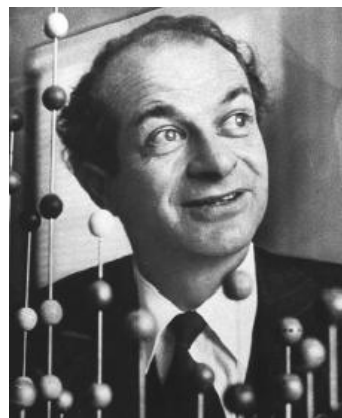
**Řešení:** Metoda DPD je navržena tak, aby zachovávala moment hybnosti. Proto všechny párové síly působí ve směru  $\vec{r}_{ij}$

(Celkem 100 bodů, obtížnost = 350.)

## Bonusové otázky

bonus 18. (+5 bodů) Napište jméno amerického chemika (1901–1994), který dostal dvě Nobelovy ceny – za chemii a za mír. Cena za chemii byla udělena “for his research into the nature of the chemical bond and its application to the elucidation of the structure of complex substances”. Dále:

1. Pracoval v oblasti kvantové chemie a je autorem nejpoužívanější škály definující elektronegativitu atomu.
2. Vysvětlil rozpor mezi „kalorimetrickou“ a „spektroskopickou“ hodnotou entropie vodní páry pomocí reziduální entropie ledu.
3. Spolu s Robertem Coreyem a Hermanem Bransonem navrhl základní struktury proteinů, alfa helix a beta skládaný list.
4. Objevil abnormalitu chování hemoglobinu S, který způsobuje srpkovou anémii.
5. Propagoval požívání velkého množství vitamínu C jako prevenci různých chorob.



1

**Řešení:** Linus Pauling

(Bonusy 15 bodů, obtížnost = 5.)

Zkouškový test z statmech+sim

13. května 2024 VZOR/1