

## Tentamen i Molekylär och Statistisk Mekanik, 13.3.09

(Max. 37p, preliminära betygsgränser: 3  $\geq$  18p, 4  $\geq$  24p, 5  $\geq$  30p)

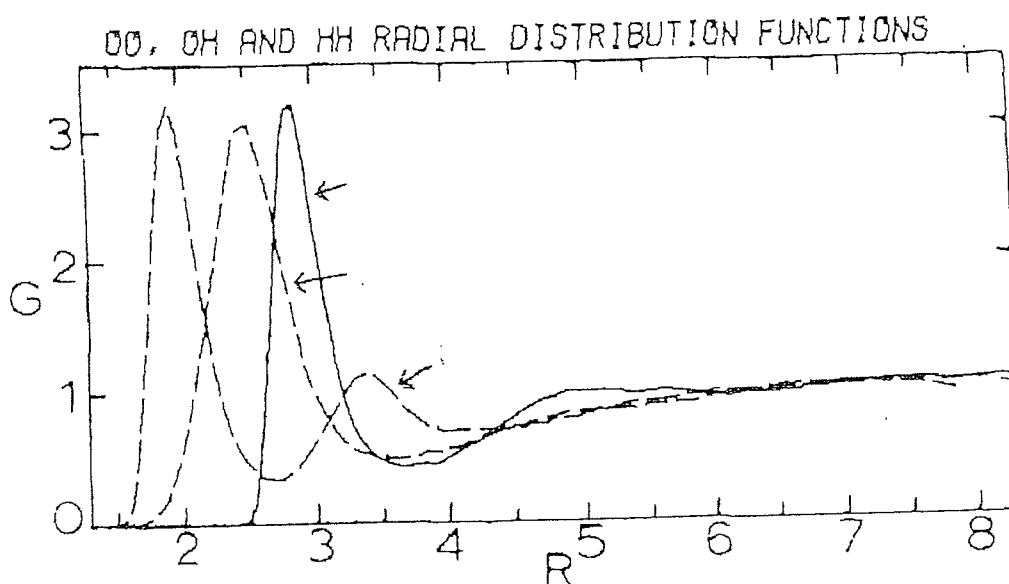
Hjälpmedel: Physics Handbook, SI Chemical Data, Beta, formelsamling i MolStatMek, miniräknare.

1. Koldioxidmolekylen har vibrationsvägtalen  $\bar{\nu}_1 = 1388.2$ ,  $\bar{\nu}_2 = 667.7$  och  $\bar{\nu}_3 = 2349.2 \text{ cm}^{-1}$  där den andra vibrationen ( $\bar{\nu}_2$ ) är dubbelt degenererad medan de övriga är odegenererade. Rotationskonstanten ( $B = \frac{h}{4\pi cI}$ ) är  $0.3902 \text{ cm}^{-1}$ . Beräkna rotations- och vibrationsbidragen till Gibbs fria energi per mol vid 298 K. (6p)
2. (a) Härled uttrycket för den mest sannolika hastigheten för partiklarna i en gas utgående från Maxwell-Boltzmann fördelningen för hastigheterna. (b) Vad är den mest sannolika hastigheten för molekylerna i vätgas vid  $25^\circ\text{C}$ ? (6p)
3. Inre energin (relativt absoluta nollpunkten) definieras i den kanoniska ensemble som

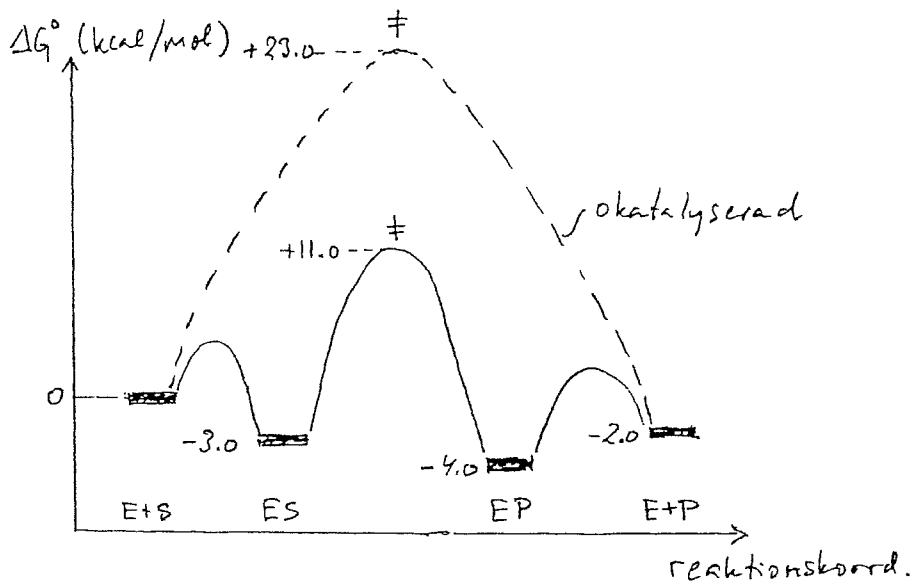
$$U - U(0) = - \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V$$

Visa att detta leder till ett välbekant uttryck för inre energin hos en ideal enatomig gas? (6p)

4. Figuren nedan visar de intermolekylära radiella O-O, O-H och H-H distributionsfunktionerna för hydroxylgrupperna i flytande etanol vid  $25^\circ\text{C}$ . Identifiera de tre kurvorna och motivera svaret. (5p)



5. Vi gör en noggrann MD-simulering av två kolliderande argonatomer som efter kollisionen far iväg i rakt motsatta riktningar och båda atomerna uppnår till slut en hastighet av 418 m/s. Atomerna växelverkar genom Lennard-Jones potentialen (i enheterna kcal/mol och Å):  $U_{LJ} = \frac{2.53 \times 10^6}{r^{12}} - \frac{1500}{r^6}$ . (a) Hur nära kom atomerna varandra under kollisionen? (b) Antag att vi simulerar ett större argonsystem där medelvärdet av atomernas kinetiska energi är samma som efter kollisionen ovan. Vad har vi då för temperatur? (c) Hur gör man i allmänhet för att reglera temperaturen under MD-simulering? (7p)
6. Diagrammet nedan visar fria-energi profilen (vid standardtillståndet 1M, 25°C) för ett visst enzyms katalys av reaktionen  $S \rightarrow P$  och för motsvarande okatalyserade reaktion i vatten. (a) Vad är hastigheten för den okatalyserade reaktionen (antag transmissionskoefficient = 1)? (b) Hur många gånger snabbare är den enzymkatalyserade reaktionshastigheten för det fria substratet (brukar kallas  $k_{cat}/K_M$ )? (c) Om vi känner enzymets 3D-struktur och vet ungefär hur  $S$  och  $P$  sitter bundna, hur skulle vi kunna använda FEP-beräkningar för att förutsäga förhållandet mellan substratets och produktens bindningskonstanter och vad förväntar vi oss för svar? (7p)



1)

$$\bar{\nu}_1 = 1388,2 \text{ cm}^{-1} = 1388,2 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_2 = 667,7 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1}$$

$$\bar{\nu}_3 = 2349,2 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1}$$

$$q^{\text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}}$$

$$kT = 1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298 \text{ J} = 4,115 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

$$q_1^{\text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h \cdot c \cdot 1388,2 \cdot 10^2 \text{ J}}{4,115 \cdot 10^{-21} \text{ J}}}} = 1,001$$

$$q_2^{\text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h \cdot c \cdot 667,7 \cdot 10^2 \text{ J}}{4,115 \cdot 10^{-21} \text{ J}}}} = 1,042$$

$$q_3^{\text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h \cdot c \cdot 2349,2 \cdot 10^2 \text{ J}}{4,115 \cdot 10^{-21} \text{ J}}}} = 1,000$$

Andra vibrationen är dubbelt degenererad

$$q^{\text{vib}} = q_1^{\text{vib}} \cdot (q_2^{\text{vib}})^2 \cdot q_3^{\text{vib}} = 1,001 \cdot 1,042^2 \cdot 1,000 = 1,086$$

$$q^{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{kT}{hcB}$$

$$\sigma = 2$$

$$B = 0,3902 \text{ cm}^{-1} = 39,02 \text{ m}^{-1}$$

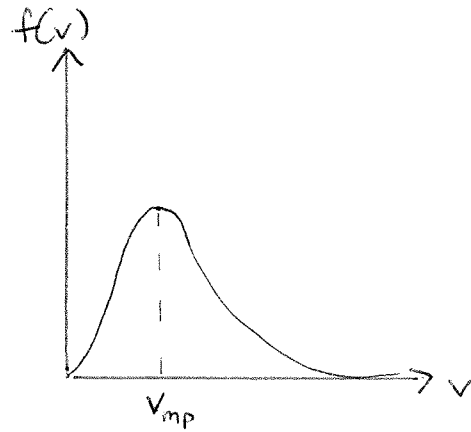
$$h \cdot c \cdot B = 7,756 \cdot 10^{-24} \text{ J}$$

$$q^{\text{rot}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{4,115 \cdot 10^{-21} \text{ J}}{7,756 \cdot 10^{-24} \text{ J}} = 265$$

$$\begin{aligned} G - G(0) &= -kT \ln Q = -kT \ln (q^{\text{rot}} \cdot q^{\text{vib}})^N = -NkT \ln (q^{\text{rot}} \cdot q^{\text{vib}}) = \\ &= -nRT (\ln q^{\text{rot}} + \ln q^{\text{vib}}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{per mol} \Rightarrow G - G(0) &= -RT \ln q^{\text{rot}} - RT \ln q^{\text{vib}} = -2477 \ln 265 \\ &- 2477 \ln 1,086 = -14,0 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

2a)



M-B fördelningen:  $f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$

Vi deriverar  $f(v)$  och sätter  $\frac{df(v)}{dv} = 0$

$$\frac{df(v)}{dv} = 8\pi v \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} + 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \left(-\frac{2vm}{2kT} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}\right) =$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left(8\pi v - \frac{4\pi m v^3}{kT}\right) = 0$$

$$\Leftrightarrow 8\pi v - \frac{4\pi m v^3}{kT} = 0 \Leftrightarrow 2 - \frac{mv^2}{kT} = 0$$

$$\Leftrightarrow v_{mp} = \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{2RT}{M}\right)^{1/2}$$

b)  $v_{mp}$  för vätegas vid 25°C.

$$v_{mp} = \left(\frac{2 \cdot 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{2,016 \cdot 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}\right)^{1/2} = 1567 \text{ m s}^{-1}$$

MSM 2009-08-13

3] Ideal enatomig gas  $q = q^T = \frac{V}{\Lambda^3}$ ,  $\Lambda = \left( \frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{1/2}$

Icke särskiljbara partiklar:  $Q = \frac{q^N}{N!}$

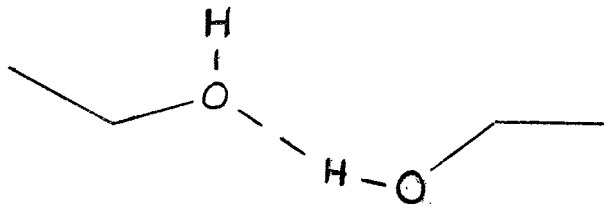
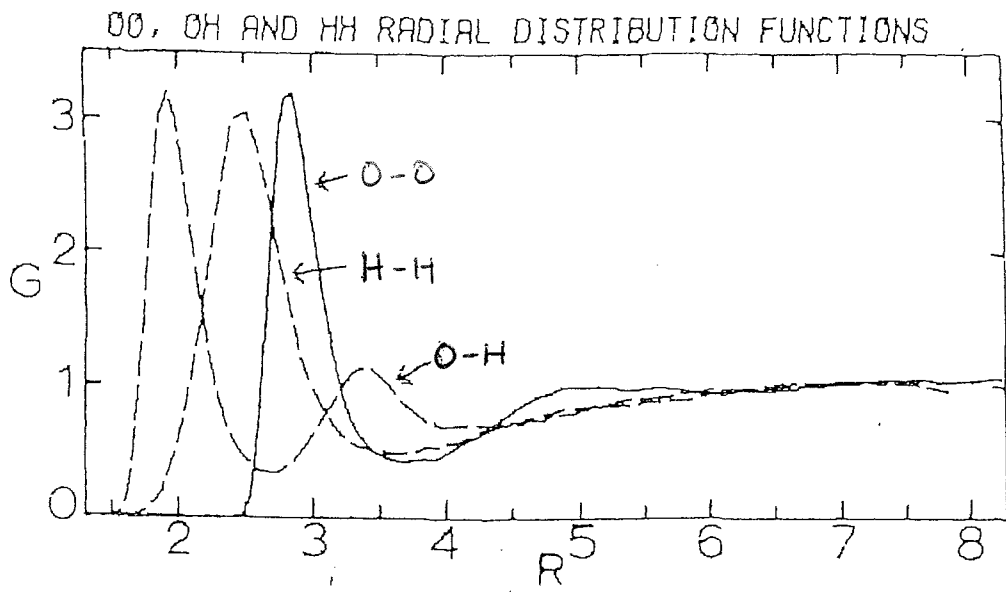
$$U - U(0) = - \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V = - \left( \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln V^N - \ln \Lambda^{3N} - \ln N!) \right)_V =$$

$$= \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Lambda^{3N} = \frac{3N}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \ln \frac{\beta h^2}{2\pi m} \right) = \frac{3N}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \ln \beta + \ln \frac{h^2}{2\pi m} \right) =$$

$$= \frac{3N}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3NkT}{2}$$

MSM 2009-03-13

4



Vätebindningsgeometri

5a) Energin är bevarad.  $U_{LJ}$  när atomerna är som närmast kommer att vara lika med kinetiska energin för atomerna som de tillslut uppnår efter kollisionen.

$$U_{LJ} = E_{kin}$$

$$E_{kin} = 2 \cdot \frac{mv^2}{2} = 1,15 \cdot 10^{-20} \text{ J} = 1,67 \text{ kcal/mol}$$

$$U_{LJ} = \frac{2,53 \cdot 10^6}{r^{12}} - \frac{1500}{r^6} = mv^2$$

$\Leftrightarrow$

$$r^{12} mv^2 + r^6 \cdot 1500 - 2,53 \cdot 10^6 = 0$$

$\Leftrightarrow$

$$r^{12} + \frac{r^6 \cdot 1500}{mv^2} - \frac{2,53 \cdot 10^6}{mv^2} = 0 **$$

$$x = r^6$$

$$\Rightarrow x^2 + x \cdot \frac{1500}{mv^2} - \frac{2,53 \cdot 10^6}{mv^2} = 0$$

$$\Rightarrow x = -\frac{1500}{2mv^2} + \sqrt{\left(\frac{1500}{mv^2}\right)^2 + \frac{2,53 \cdot 10^6}{mv^2}} =$$

$$= 862$$

$$r = \sqrt[6]{862} = 3,08 \text{ \AA}$$

Svar: Atomerna kommer 3,08 Å från varandra innan de vänder.

\*\* Här kan uppgiften lösas grafiskt genom att använda miniräknaren och hitta  $x$  där  $y=0$ .  
 $\uparrow$   
 $(r)$

b)

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{3kT}{2}$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$mv^2 = 1,15 \cdot 10^{-20} \text{ J}$$

$$\Rightarrow T = 278 \text{ K}$$

c) Hastigheterna skalas vid varje tidssteg mot en skalningsfaktor som ser till att temperaturen regleras mot önskvärd nivå.

$$v_{ny} = v \cdot \lambda$$

$v$  = hastighet

$v_{ny}$  = ny hastighet

$\lambda$  = skalningsfaktor

Ett exempel på hur skalningsfaktorn kan räknas ut är det som kallas koppling till ~~en~~ externt bad

$$\lambda = 1 + \frac{\Delta t}{2\tau} \left( \frac{T_{bad}}{T(t)} - 1 \right)$$

$$6a) \quad k_{\text{ocat}} = (c^{\circ})^{1-m} K \frac{kT}{h} e^{-\beta \Delta G_{\text{ocat}}^{\ddagger}}$$

$m=1$ , ty 1:a ordningens reaktion  $[S \rightarrow P]$

$$K=1$$

$$\Delta G_{\text{ocat}}^{\ddagger} = 23.0 \text{ kcal/mol} \approx 9.62 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$k_{\text{ocat}} = \frac{1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}} e^{-\frac{9.62 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 298 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ J mol}^{-1}}} =$$

$$= 8.25 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

b)  $m=2$ , ty 2:a ordningens reaktion  $[E+S \rightarrow E+P]$

$$\Delta G_{\text{cat}}^{\ddagger} = 11.0 \text{ kcal/mol} \approx 4.60 \cdot 10^4 \text{ J/mol}$$

$$\frac{k_{\text{cat}}}{K_M} = \underbrace{(c^{\circ})^{-1}}_{\text{M}^{-1}} \cdot \frac{1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cdot 298 \text{ K}}{6.63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}} e^{-\frac{4.60 \cdot 10^4 \text{ J mol}^{-1}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 298 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ J mol}^{-1}}}$$

$$= 5.28 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ M}^{-1}$$

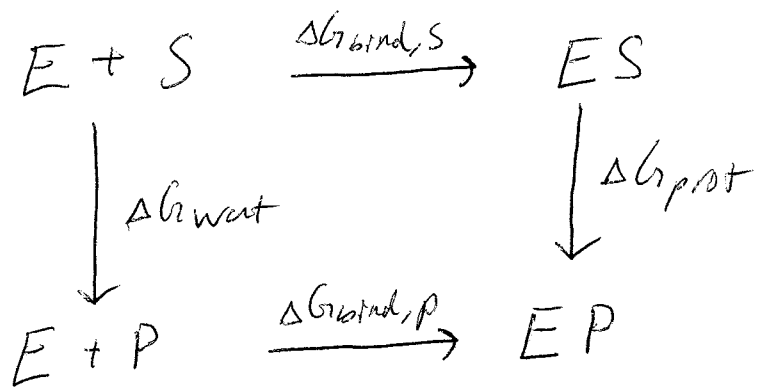
är den enzymkatalyserade reaktionshastigheten

b

$$\frac{k_{cat}}{K_m k_{ocat}} = \frac{5.28 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}}{8.25 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = 6.40 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}$$

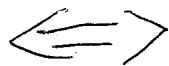
gänger snabbare är den enzymkatalyserade reaktionshastigheten

6c)



Genom att använda MD/FEP kan vi räkna ut  $\Delta G_{\text{wat}}$  för transformationen  $S \rightarrow P$  i vatten och  $\Delta G_{\text{prot}}$  för transformationen  $S \rightarrow P$  i enzymet.

$$\Delta G_{\text{bind},S} + \Delta G_{\text{prot}} = \Delta G_{\text{wat}} + \Delta G_{\text{bind},P}$$



$$\Delta G_{\text{prot}} - \Delta G_{\text{wat}} = \Delta G_{\text{bind},P} - \Delta G_{\text{bind},S} = \Delta \Delta G_{\text{bind}}$$

$$\Delta G_{\text{bind},S} = -3 - 0 = -3 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{\text{bind},P} = -4 - (-2) = -2 \text{ kcal/mol}$$

$$\Rightarrow \Delta \Delta G = -2 - (-3) = 1 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{\text{bind}} = -RT \ln K_b \Rightarrow K_b = e^{-\Delta G_{\text{bind}}/RT}$$

$$\frac{K_{b,P}}{K_{b,S}} = \frac{e^{-\Delta G_{\text{bind},P}/RT}}{e^{-\Delta G_{\text{bind},S}/RT}} = e^{-\Delta \Delta G/RT} = e^{-\frac{1 \text{ kcal/mol}}{1,986 \cdot 10^{-3} \cdot 298 \text{ kcal/mol}}}$$

$$= 0,185 = \frac{1}{5,42}$$

Svar: Vi förväntar oss att substratet får ungefär 5,4 gånger större hastighetskonstant än produkten.