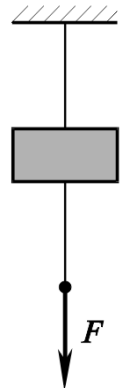


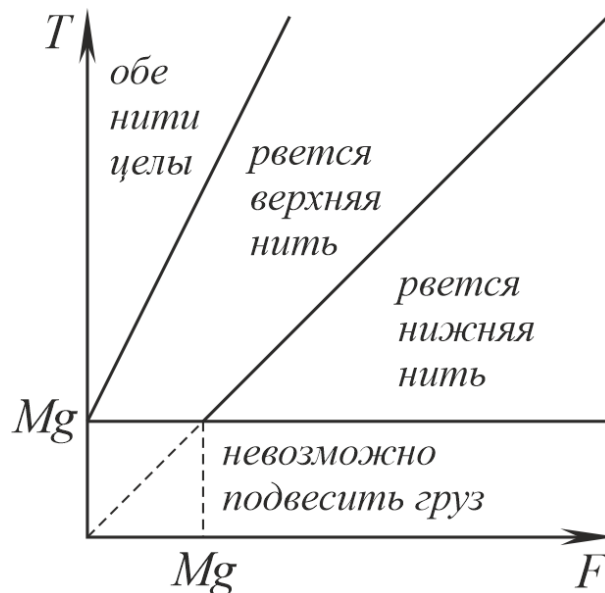
**Задача 1.**

Груз массы  $M$  подвешен на тонкой нити. Другая такая же нить прикреплена к нему снизу. Максимальная сила натяжения, которую может выдержать каждая нить, равна  $T$ . В некоторый момент к нижней нити прикладывают направленную вниз силу  $F$ , которая после этого остается постоянной. Какая из нитей порвется? Ответ на вопрос дайте в виде «фазовой диаграммы» данной системы: на плоскости с координатами  $F - T$  постройте области, соответствующие разрыву нижней нити, верхней нити и другим возможным случаям.



**Решение.**

Заметим, что если  $T < F$ , то нижняя нить сразу порвется. Если же  $T > F$ , то нижняя нить просто натянется с силой  $F$ , а наша система будет вести себя как груз, подвешенный на пружинке (верхняя нить, очевидно, обладает какой-то упругостью). В такой системе при скачкообразном приложении силы  $F$  начнутся вертикальные колебания, которые будут происходить по гармоническому закону. Сила натяжения верхней нити при этом будет изменяться по такому же закону, ее среднее (в точке нового равновесия груза) значение будет  $F + Mg$ , а амплитуда колебаний —  $F$  (потому что именно на эту величину изменилось ее равновесное значение при приложении силы). Таким образом, максимальное значение этой силы будет равно  $2F + Mg$ . Если предел прочности нити  $T$  окажется меньше этой величины, то верхняя нить порвется, в обратном случае — останется цела. Учтем также, что область значений  $T < Mg$  для нашей системы является невозможной — груз в таком случае не удастся подвесить, верхняя нить порвется под его весом без всякой силы  $F$ . Итак, «фазовая диаграмма» этой системы выглядит следующим образом:



**Критерии проверки.**

2 балла — верно сформировано условие разрыва нижней нити.

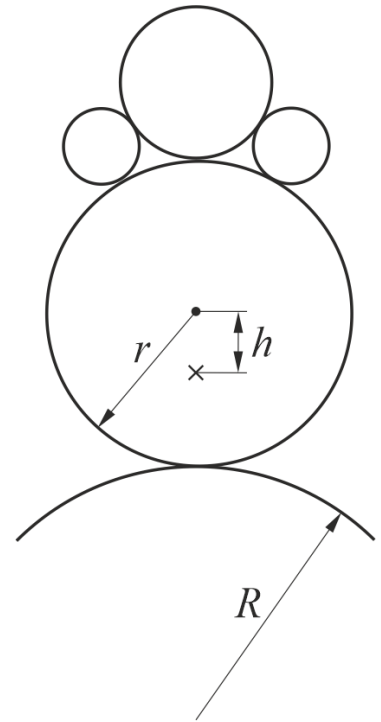
4 балла — верно сформулировано условие разрыва верхней нити с учетом гармонических колебаний.

2 балла — указание, что при  $T < Mg$  груз в данной системе подвесить невозможно.

2 балла — соответствие рисунка неравенствам, которые указал школьник.

**Всего: 10 баллов.**

**Задача 2.** Нижняя поверхность детской игрушки «неваляшка» представляет собой сферу радиуса  $r$ . Центр тяжести игрушки смещен вниз от центра этой сферы на расстояние  $h$ . Ее ставят на выпуклую сферическую поверхность радиуса  $R$  (в верхней точке). При каких значениях  $R$  вертикальное положение игрушки будет устойчивым? Покачивания «неваляшки» на сфере происходят без проскальзывания.

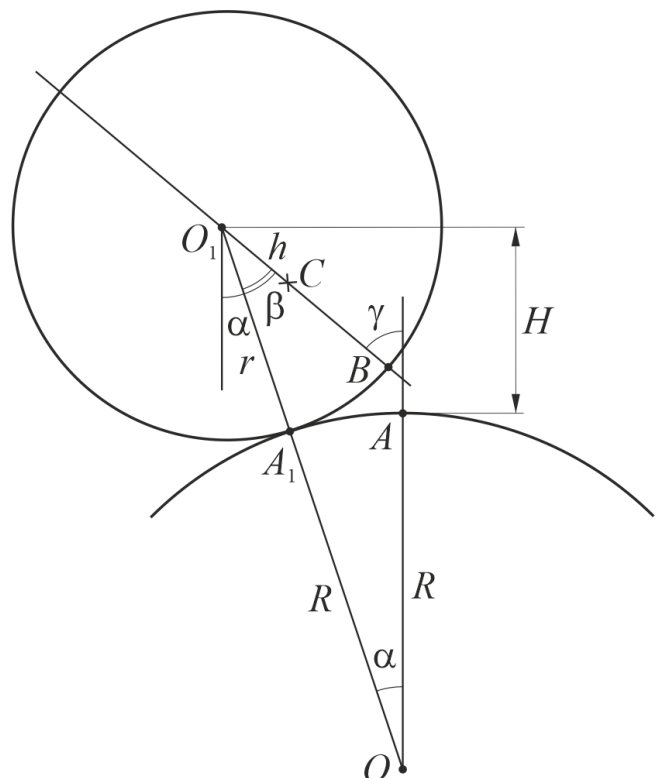


**Решение.**

Как известно, в устойчивом положении равновесия потенциальная энергия механической системы имеет локальный минимум, а в неустойчивом — максимум. Рассмотрим малое отклонение нашей игрушки от вертикали, показанное на рисунке (изображена только нижняя часть «неваляшки»), и найдем изменение высоты ее центра тяжести.

Пусть  $O$  — центр сферической поверхности, на которой стоит игрушка,  $O_1$  — центр сферической поверхности самой игрушки,  $A$  — точка опоры, которой касалась игрушка в равновесии,  $A_1$  — точка касания в отклоненном положении,  $B$  — точка неваляшки, которой она касалась опоры в равновесии,  $C$  — центр тяжести игрушки. Смысл углов  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  понятен из рисунка. Все эти углы малы.

Найдем сначала связь между углами. Заметим, что дуги  $\sphericalangle AA_1 = \alpha R$  и  $\sphericalangle BA_1 = \beta r$  равны, так как игрушка покачнулась без проскальзы-



вания. Значит,

$$\beta = \frac{R}{r}\alpha$$

$$\gamma = \alpha + \beta = \left(1 + \frac{R}{r}\right)\alpha$$

Найдем высоту центра тяжести  $C$  от уровня точки  $A$  в отклоненном положении. Для этого пройдем по пути  $AA_1O_1C$  и просуммируем изменения высот на всех его участках. На участке  $AA_1$  высота уменьшается на  $R(1 - \cos \alpha)$ , на участке  $A_1O_1$  увеличивается на  $r \cos \alpha$ , на участке  $O_1C$  — уменьшается на  $h \cos \gamma$ . Значит, искомая высота центра тяжести

$$H = -R(1 - \cos \alpha) + r \cos \alpha - h \cos \gamma.$$

Как известно, при малых  $x$  справедливо приближение:  $\cos x \approx 1 - \frac{x^2}{2}$ . Применив его ко всем трем косинусам и выразив  $\gamma$  через  $\alpha$ , получаем:

$$H = r - h + \frac{1}{2}(-R\alpha^2 - r\alpha^2 + h\gamma^2) = r - h + \frac{1}{2}\left(-R - r + h\left(1 + \frac{R}{r}\right)^2\right)\alpha^2.$$

Начальная (в равновесном положении) высота центра тяжести от этого же уровня равна, очевидно,  $H_0 = r - h$ . Значит, изменение высоты при отклонении

$$\Delta H = H - H_0 = \frac{1}{2}\left(-R - r + h\left(1 + \frac{R}{r}\right)^2\right)\alpha^2.$$

Для устойчивости положения равновесия необходимо, чтобы эта величина была положительна — потенциальная энергия системы при отклонении должна возрастать. Отсюда получаем условие устойчивости:

$$-R - r + h\left(1 + \frac{R}{r}\right)^2 > 0,$$

или, после преобразований,

$$R > \frac{r}{h}(r - h).$$

### Критерии проверки.

2 балла — указание, что углы отклонения игрушки можно считать малыми.

2 балла — указано, что минимум потенциальной энергии система имеет в устойчивом положении (либо указано, что изменяется момент силы тяжести при малом отклонении).

9 баллов — полностью верно получено условие устойчивости (ошибки в вычислениях или геометрии могут приводить к снижению баллов за данный пункт).

2 балла — указано, что равенство малых дуг — это следствие того, что игрушка двигается без проскальзывания.

**Всего: 15 баллов.**

**Задача 3.** Взаимодействие молекул в некоторых случаях может быть описано потенциалом (потенциальной энергией взаимодействия) следующего вида:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Здесь  $r$  — расстояние между центрами молекул,  $\varepsilon$  и  $\sigma$  — эмпирические параметры, которые подбирают для каждого вида молекул. Для аргона, например, значения этих параметров, дающие наилучшее согласие с наблюдаемыми свойствами этого вещества, равны:  $\varepsilon = 1,04 \times 10^{-2}$  эВ,  $\sigma = 3,41$  А ( $1$  эВ =  $1,6 \times 10^{-19}$  Дж,  $1$  А =  $10^{-10}$  м). Такой потенциал хорошо описывает притяжение молекул на больших расстояниях и их отталкивание — на малых.

а) Постройте (качественно) график зависимости  $U(r)$ .

б) Используя приведенные выше данные, оцените плотность жидкого аргона.

в) Оцените удельную теплоту парообразования аргона.

Молярная масса аргона  $M = 40$  г/моль, число Авогадро  $N_A \approx 6 \times 10^{23}$ .

**Решение.**

Модельный потенциал, описанный в задаче, называется **потенциалом Ленарда-Джонса**.

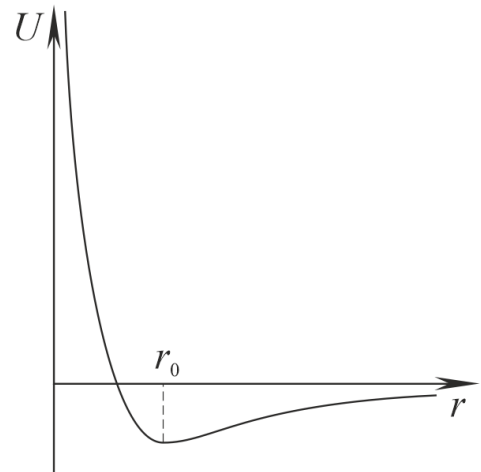
а) Исследуем асимптотики этого потенциала (его вид при очень малых и очень больших  $r$ ). При малых  $r \ll \sigma$  второе слагаемое в формуле много меньше первого, им можно пренебречь и считать, что

$$U(r) = 4\varepsilon \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} \quad r \ll \sigma.$$

При  $r \gg \sigma$ , наоборот, можно пренебречь первым слагаемым. В этой области потенциал имеет вид

$$U(r) = -4\varepsilon \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \quad r \gg \sigma.$$

Изобразив соответствующие участки графика  $U(r)$ , видим, что соединить их непрерывной кривой можно, только если она имеет минимум



(ниже мы покажем, что только один). Значит, качественный график зависимости  $U(r)$  имеет вид, показанный на рисунке.

б) Минимум зависимости  $U(r)$  соответствует равновесному расстоянию между двумя молекулами, когда сила их взаимодействия равна нулю. Именно таким (по порядку величины) будет межмолекулярное расстояние в конденсированном состоянии данного вещества (например, в жидкости). Чтобы найти это расстояние, продифференцируем функцию  $U(r)$  и приравняем ее производную к нулю:

$$\frac{dU}{dr} = 4\varepsilon \left( 12 \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} - 6 \frac{\sigma^6}{r^7} \right) = 0.$$

Решив получившееся уравнение, находим:  $r_0 = \sqrt[6]{2}\sigma$ . Для оценки плотности вещества можно считать, что на каждую молекулу приходится объем порядка  $r_0^3$ . Тогда концентрация молекул (их число в единице объема)  $n \sim r_0^{-3}$ . Поскольку масса молекулы  $m = M/N_A$ , для плотности получаем оценку:

$$\rho = mn \sim \frac{M}{N_A r_0^3} \sim \frac{M}{\sqrt{2} N_A \sigma^3}.$$

Подставив численные данные для аргона, находим:

$$\rho = 1200 \text{ кг/м}^3$$

Истинная плотность жидкого аргона приблизительно равна  $1400 \text{ кг/м}^3$ .

в) При переходе вещества из жидкого в газообразное состояние потенциальная энергия всех его молекул возрастает. В жидкости молекулы находятся на расстоянии порядка  $r_0$  и у каждой их пары есть потенциальная энергия взаимодействия  $U_0 = U(r_0) = -\varepsilon$  (значение функции  $U(r)$  в минимуме). В газе расстояние между молекулами очень велико, поэтому энергию взаимодействия можно считать равной нулю. Поскольку  $U(r)$  быстро стремится к нулю при  $r > r_0$ , для оценки полного изменения энергии одной молекулы будем учитывать только ее взаимодействие с ближайшими соседями. Разумная оценка числа таких соседей в жидкости (оно называется координационным числом) – 6. Но нужно учесть, что  $U_0$  – энергия пары молекул, а на каждую из них приходится энергия  $U_0/2$ . Значит, изменение энергии, приходящееся на одну молекулу при испарении, равно

$$\Delta\varepsilon = (6/2)(0 - U_0) = 3\varepsilon.$$

Удельную теплоту парообразования  $L$  можно оценить как полное изменение энергий молекул, содержащихся в единице массы вещества, при переходе

его из жидкого в газообразное состояние. Рассмотрим 1 моль вещества. Его масса  $M$ , число молекул в нем  $N_A$ . Имеем:

$$L \sim \frac{N_A \Delta \varepsilon}{M} \sim \frac{3N_A \varepsilon}{M}.$$

Подставив численные данные для аргона (не забыв перевести электрон-вольты в джоули), получаем:

$$L \sim 7 \times 10^4 \text{ Дж/кг.}$$

Истинная удельная теплота парообразования аргона равна приблизительно  $8,7 \times 10^4$  Дж/кг.

### Критерии проверки.

#### А) 3 балла.

Из них 1 балл — учет факта малости слагаемых в первом и втором случае и запись вида потенциала при малых и больших  $r$ .

1 балл — найден единственный минимум функции потенциала.

1 балл — построен верный эскиз графика.

#### Б) 9 баллов.

3 балла — мысль, что равновесное состояние между двумя молекулами достигается, когда сила их взаимодействия равна нулю.

3 балла — верное дифференцирование функции  $U(r)$  и нахождение её экстремума.

3 балла — верное нахождение плотности аргона.

Минус 2 балла — неверное нахождение объема, приходящегося на одну молекулу.

#### В) 10 баллов.

2 балла — упоминание, что удельная теплота парообразования оценивается как изменение потенциальной энергии молекул.

2 балла — правильное нахождение энергии взаимодействия пары молекул.

2 балла — учет факта, что полученная энергия приходится на пару молекул, и ее нужно поделить пополам.

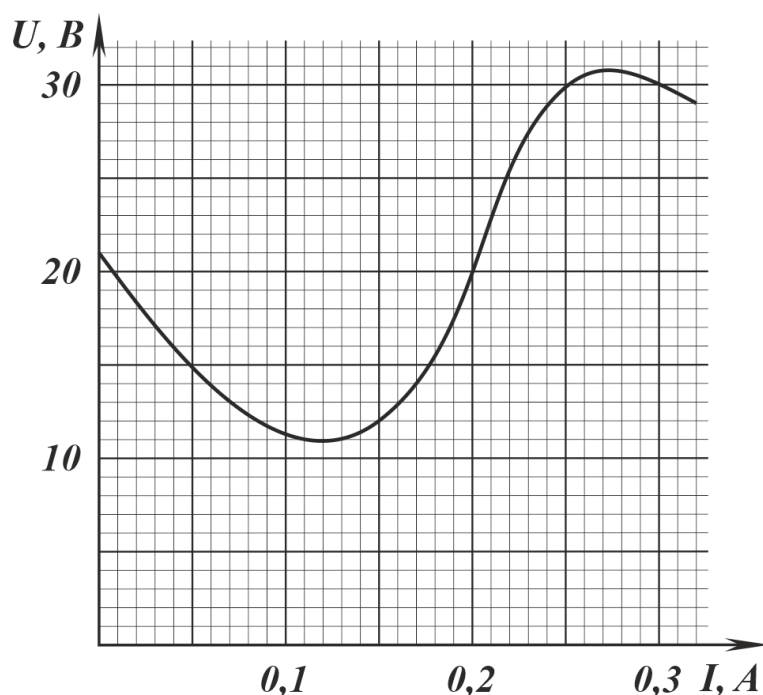
2 балла — верное нахождение энергии, приходящуюся на молекулу, с учетом координационного числа.

2 балла — вычисление удельной теплоты парообразования.

### Всего: 22 балла.

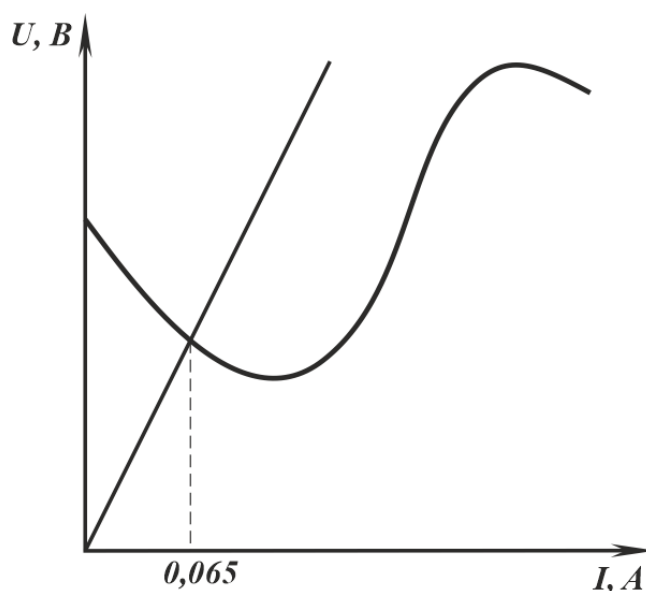
**Задача 4.** На рисунке показана вольтамперная характеристика (зависимость напряжения от тока) некоторого источника электрического напряжения. К источнику подключают резистор  $R$ . Обсуждается вопрос: какой ток возникнет в цепи?

- а) Пусть  $R = 200$  Ом. Найдите ток в цепи.  
б) При каких значениях  $R$  на вопрос о токе нельзя дать однозначного ответа?  
в) Какие стационарные значения тока могут наблюдаться в цепи, если  $R = 100$  Ом?

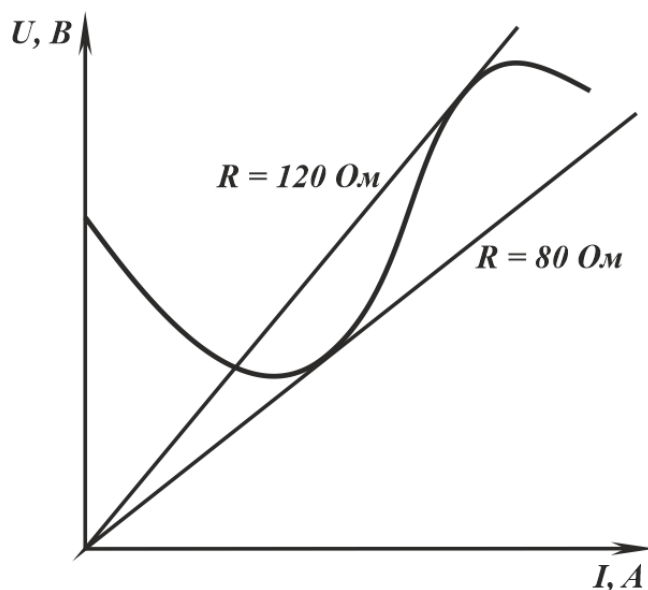


**Решение.**

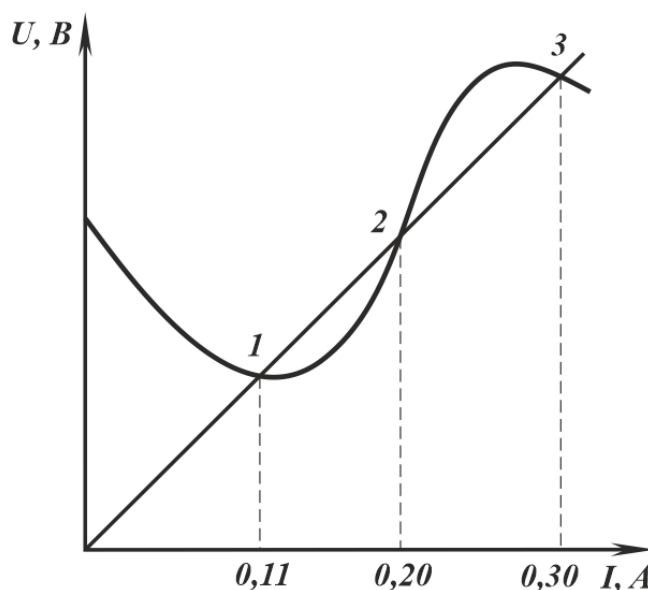
а) Величина тока, протекающего в этой цепи, определяется условием: напряжение источника  $U(I)$  должно быть равно напряжению на резисторе  $IR$ . Построив на приведенном графике прямую  $U = IR$  для  $R = 200$  Ом (она называется нагрузочной прямой), находим точку ее пересечения с вольтамперной характеристикой и определяем соответствующую ей силу тока:  $I \approx 0,065$  А.



б) Если нагрузочная прямая лежит между касательными к вольтамперной характеристике, показанными на рисунке, она пересекает эту кривую не в одной точке, а в трех. В этом случае на вопрос о величине тока нельзя дать однозначного ответа (используя только вольтамперную характеристику). Построив эти касательные, по графику находим, что они соответствуют сопротивлениям резистора 80 Ом и 120 Ом. Значит, неоднозначность силы тока будет иметь место при  $80 \text{ Ом} < R < 120 \text{ Ом}$ .



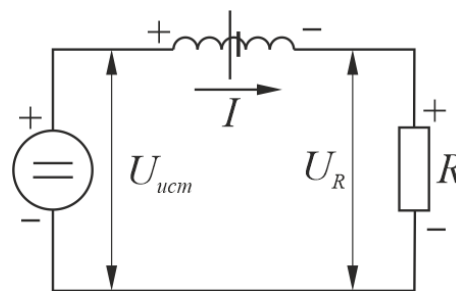
в) Построив нагрузочную прямую для  $R = 100 \text{ Ом}$ , находим, что она пересекает вольтамперную характеристику в трех точках, соответствующих токам 0,11 А, 0,20 А и 0,30 А. Из этих токов, однако, реально могут наблюдаться только два, потому что средняя точка (2) является неустойчивой. Покажем это.



Предположим, в этой цепи протекал ток  $I_2 = 0,20 \text{ А}$ , а в некоторой момент произошло случайное увеличение силы тока (флуктуация) до какого-то значения  $I > I_2$ . Из графиков видно, что в таком случае напряжение на источнике станет больше напряжения на резисторе:  $U_{\text{ист}} > U_R$ . Если цепь состоит всего из двух элементов, такого, разумеется, не может быть – напряжения на них в таком случае всегда одинаковы (это одно и то же напряжение). Отсюда видно, что рассмотрение флуктуации тока в такой цепи возможно только при учете ее индуктивности (в радиотехнике ее называют индуктивностью соединительных проводов). Эта паразитная индуктивность очень мала, но у любой электрической цепи она есть. Именно к ней и будет приложена разность  $U_{\text{ист}}$  и  $U_R$ .



На рисунке показана эквивалентная схема нашей цепи с учетом индуктивности проводов, а также полярность напряжения, возникающего на этой индуктивности при  $U_{\text{ист}} > U_R$ . Такую же полярность будет иметь и ЭДС самоиндукции (показана в виде условной «батарейки», возникающей в индуктивности). Видно, что эта ЭДС действует *против* тока, протекающего в цепи. Но отсюда по правилу Ленца следует, что этот ток *увеличивается*.



Итак, мы предположили случайное увеличение тока и получили, что тогда этот ток начинает еще сильнее возрастать. Легко понять, к чему это приведет. Разность  $U_{\text{ист}}$  и  $U_R$  еще больше увеличится, ток будет нарастать еще быстрее, пока система не окажется в равновесной точке 3. Если же флуктуация произойдет в обратную сторону (ток в цепи станет меньше  $I_2$ ), то  $U_{\text{ист}}$  станет меньше  $U_R$ , полярность напряжения на индуктивности и ЭДС самоиндукции будет обратного знака, ток начнет еще сильнее падать и система перейдет в точку 1. Точно такими же рассуждениями можно показать, что точки 1 и 3 являются устойчивыми.

Значит, в этом случае в цепи могут наблюдаться только значения тока  $I_1 \approx 0,11$  А и  $I_3 \approx 0,30$  А.

#### Критерии проверки.

**А) 2 балла.**

Верное построение прямой и нахождение силы тока в цепи при заданном сопротивлении.

**Б) 3 балла.**

Верное нахождение интервала сопротивлений.

**В) 8 баллов.**

Верное определение стационарных значений тока. Упоминание про паразитную индуктивность в цепи.

Минус 3 балла – некорректное объяснение неустойчивости в цепи.

**Всего: 13 баллов.**

**Задача 5.**

#### Энтропия микроскопических систем.

Энтропия – одна из самых важных и непростых для понимания величин в физике.

Одна из формулировок второго начала термодинамики определяет энтропию следующим образом. Она постулирует существование величины  $S$ , являющейся функцией состояния термодинамической системы, и при этом обладающей следующими свойствами:

1) Изменение энтропии в малом равновесном процессе равно  $\Delta S = \Delta Q/T$ , где  $\Delta Q$  – количество теплоты, полученной системой в этом процессе,  $T$  – абсолютная температура, при которой происходил теплообмен (процесс должен быть малым, чтобы можно было считать, что температура за его время не изменяется).

2) Для изолированной системы ( $\Delta Q = 0$ ) в равновесных процессах энтропия не изменяется, а в неравновесных может только увеличиваться.

Такое, «термодинамическое», определение энтропии позволяет вычислять ее изменение в некоторых случаях, но мало говорит о том, что это за величина. В популярной литературе часто пишут, что энтропия является «мерой беспорядка» в системе. За этими словами стоит «статистическое» определение энтропии, предложенное Больцманом:  $S = k \ln W$ , где  $k$  – постоянная Больцмана,  $W$  – количество микросостояний системы, которыми может быть реализовано ее данное макросостояние.

Рассмотрим, например, сосуд с четырьмя одинаковыми (но различимыми!) молекулами. Разделим его мысленно на две половины – правую и левую. Макросостояния такой системы – это распределения молекул между одной и другой половинами. Количество молекул в данной половине сосуда можно легко измерить экспериментально, а вот какие именно молекулы там находятся – характеристика микросостояния, мы это определить не можем. Например, макросостояние «все молекулы в правой половине», очевидно, можно получить только одним микросостоянием – все четыре молекулы поместить в правую половину. Значит, для этого макросостояния  $W = 1$  и  $S = 0$ . Макросостояние «в правой половине одна молекула, остальные в левой» можно реализовать четырьмя способами – поместив в правую половину молекулу 1, молекулу 2, 3 или 4. У этого состояния  $W = 4$  и  $S = k \ln 4$ . Наконец, число микросостояний, которыми можно получить распределение молекул поровну между половинами равно, очевидно,  $C_4^2 = 6$  – числу способов выбрать две молекулы из четырех имеющихся. Энтропия такого распределения  $S = k \ln 6$ .

Почему термодинамическое и статистическое определения энтропии эквивалентны (определяют одну и ту же величину, только с разных точек зрения) – очень тонкий и сложный вопрос. Не будем в него здесь углубляться, поверим науке, что это действительно так.

Если все микросостояния системы равновероятны (что для нашего сосуда с молекулами, очевидно, так), то вероятности наблюдения разных макросостояний пропорциональны числам  $W$ . Значит, чем больше энтропия состояния системы, тем больше вероятность ее в этом состоянии обнаружить. Отсюда видно, что при однократном наблюдении такой системы мы можем обнаружить ее и в состоянии, в котором энтропия меньше максимальной (соответ-

ствующей равномерному распределению молекул).

Закон возрастания энтропии тогда действует в следующем смысле: если мы поместим все молекулы в правую половину сосуда и подождём, пока все перемешается, то, открыв сосуд, мы с гораздо большей вероятностью найдем по две молекулы в каждой половине, чем все в одной. Однако, в такой микроскопической системе энтропия может уменьшаться — если мы подождем достаточно долго, когда-нибудь молекулы могут собраться все в левой половине.

Для микроскопических систем справедлива так называемая «неравновесная флуктуационная теорема», утверждающая, что вероятность возрастания энтропии замкнутой системы на  $\Delta S$  в результате случайной флуктуации за определенный период времени  $P(\Delta S)$  и вероятность ее уменьшения на ту же величину  $P(-\Delta S)$  связаны следующим образом:  $P(\Delta S)/P(-\Delta S) = e^{-\Delta S/k}$ .

**Задача.** Рассмотрим молекулу, которая может обмениваться электронами с «ванной» (металлическим электродом с большим количеством электронов), находящейся при температуре  $T$ . Из-за кулоновского отталкивания электронов в молекуле одновременно могут находиться или  $N$  или  $N + 1$  электрон (энергетически можно поместить только один «лишний»). Когда электрон переходит из ванны на молекулу, он забирает из ванны некоторое количество теплоты  $\Delta Q$ , а когда он переходит с молекулы в ванну, то отдает ей такое же количество теплоты. Величина  $\Delta Q$  зависит от разности энергий молекулы с  $N$  и с  $N + 1$  электронами, а также от энергии электрона в ванне. Изменяя внешнее электрическое поле, в которое помещена молекула, можно менять величину  $\Delta Q$ .

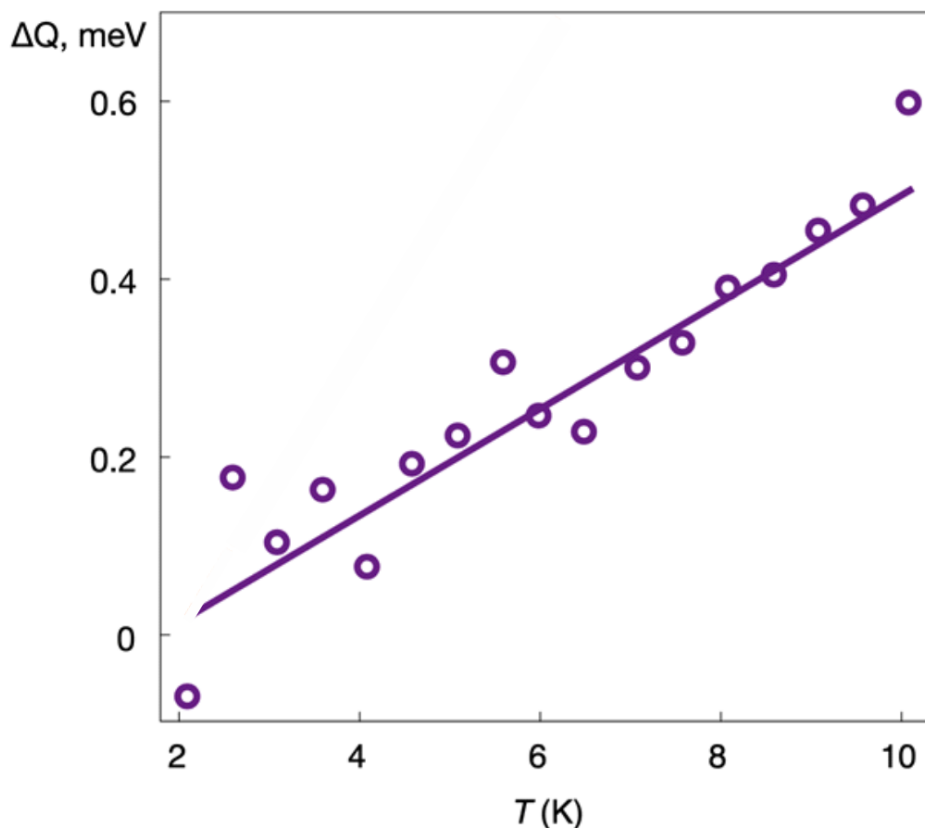
Заметим, что  $\Delta Q$  — как раз та теплота, которая определяет изменение энтропии *ванны* в процессе перехода электрона (согласно термодинамическому определению энтропии). А вот к энтропии *молекулы* формула  $\Delta S = \Delta Q/T$  не имеет никакого отношения. Молекула — микросистема, она вообще «не знает», что такое теплота, просто получает с электроном какую-то энергию. Изменение энтропии молекулы следует понимать статистически, оно определяется изменением числа микросостояний этого объекта при переходе на него дополнительного электрона.

а) Покажите, что в равновесном состоянии этой системы вероятности обнаружить на молекуле  $N + 1$  и  $N$  электронов ( $P(N + 1)$  и  $P(N)$ ) относятся так же, как и вероятности в единицу времени «запрыгнуть» электрону на молекулу  $p_{on}$  и «спрыгнуть» с нее  $p_{off}$ :

$$\frac{P(N + 1)}{P(N)} = \frac{p_{on}}{p_{off}}$$

б) Пусть известно  $\Delta S = S(N + 1) - S(N)$  – изменение энтропии молекулы при добавлении одного электрона. Используя флуктуационную теорему, найдите  $P(N + 1)$  и  $P(N)$ , а также среднее (по времени) количество электронов на молекуле  $\langle N \rangle$ .

в) На рисунке<sup>1</sup> показана полученная экспериментально зависимость  $\Delta Q$  от температуры для некой сложной синтетической молекулы (ее химическая формула  $\text{Gd}(\text{trp-SH})_2(\text{NCS})_3$ , авторы задачи не знают, что это значит). При ее измерении внешнее электрическое поле подбиралось так, чтобы средний заряд молекулы был равен половине заряда электрона, то есть среднее количество электронов на ней было равно  $N + 1/2$  (где  $N$  – число «собственных» электронов молекулы). Используя эту зависимость, найдите число состояний, которые может занимать «дополнительный» электрон в этой молекуле в данных условиях. Постоянная Больцмана  $k \approx 8,62 \times 10^{-5}$  эВ/К.



### Решение.

К нашему большому сожалению, в условии этой задачи вкралась опечатка: в формулировке неравновесной флуктуационной теоремы написано, что

<sup>1</sup>Из работы Gehring, P., Sowa, J.K., Hsu, C. *et al.* Complete mapping of the thermoelectric properties of a single molecule. *Nat. Nanotechnol.* **16**, 426–430 (2021)

$P(\Delta S)/P(-\Delta S) = e^{-\Delta S/k}$ . Должно быть, разумеется, без «минуса» в показателе экспоненты:  $P(\Delta S)/P(-\Delta S) = e^{\Delta S/k}$  — вероятность случайного возрастания энтропии больше, чем вероятность ее уменьшения. Составители варианта приносят участникам Турнира свои извинения. Все школьники, верно решившие задачу (полностью или частично), но получившие неверный ответ из-за этой опечатки, получают за нее все заслуженные ими баллы, так как ошибка возникла не по их вине. Приведенное ниже решение использует правильную формулировку флуктуационной теоремы.

а) В стационарном состоянии системы вероятность  $P(N)$ , очевидно, не зависит от времени. С другой стороны, изменение этой вероятности за малое время  $\Delta t$  равно

$$\Delta P(N) = P(N+1)p_{off}\Delta t - P(N)p_{on}\Delta t.$$

В самом деле — молекула в начале этого промежутка времени с вероятностью  $P(N+1)$  могла иметь лишний электрон и с вероятностью  $p_{off}\Delta t$  его потерять, это увеличивает  $P(N)$  на первое слагаемое в этой формуле. А могла с вероятностью  $P(N)$  иметь  $N$  электронов и с вероятностью  $p_{on}\Delta t$  приобрести еще один — это уменьшает  $P(N)$  на второе слагаемое. Так как  $P(N) = const$ , то  $\Delta P(N) = 0$ . Отсюда получаем, что

$$\frac{P(N+1)}{P(N)} = \frac{p_{on}}{p_{off}}.$$

б) Заметим, что  $p_{on}$  — не что иное, как вероятность увеличения энтропии системы «молекула + ванна» на  $\Delta S_0 = \Delta S - \Delta Q/T$  (в единицу времени), где первое слагаемое — изменение энтропии молекулы при «запрыгивании» электрона, а второе — изменение энтропии ванны, которая в таком процессе теряет тепло  $\Delta Q$ . Аналогично,  $p_{off}$  — вероятность уменьшения энтропии системы на ту же величину  $\Delta S_0$ . Тогда из флуктуационной теоремы, а также из показанного в пункте а) следует, что

$$\frac{P(N+1)}{P(N)} = \frac{p_{on}}{p_{off}} = \frac{P(\Delta S_0)}{P(-\Delta S_0)} = e^{\frac{\Delta S_0}{k}}.$$

Кроме того, сумма вероятностей  $P(N)$  и  $P(N+1)$ , очевидно, равна единице:

$$P(N) + P(N+1) = 1.$$

Из этих двух соотношений получаем:

$$P(N) = \left(1 + e^{\frac{\Delta S_0}{k}}\right)^{-1}, \quad P(N+1) = \left(1 + e^{-\frac{\Delta S_0}{k}}\right)^{-1}.$$

Среднее количество электронов на молекуле найдем как математическое ожидание этой величины:

$$\langle N \rangle = NP(N) + (N + 1)P(N + 1) = N + \left(1 + e^{-\frac{\Delta S_0}{k}}\right)^{-1}.$$

в) Из формулы для среднего числа электронов на молекуле, выведенной в предыдущем пункте, следует, что это число равно  $N + 1/2$  когда  $e^{-\frac{\Delta S_0}{k}} = 1$ , то есть  $\Delta S_0 = \Delta S - \Delta Q/T = 0$ . Значит, в этом случае угловой коэффициент зависимости  $\Delta Q(T)$  равен  $\Delta S$  — изменению энтропии молекулы при переходе на нее дополнительного электрона. Определив этот коэффициент по приведенному графику находим, что  $\Delta S \approx 5,0 \times 10^{-5}$  эВ/К. С другой стороны, если число возможных состояний дополнительного электрона в молекуле равно  $n$ , то число микросостояний молекулы при его переходе возрастает в  $n$  раз, а значит, согласно микроскопическому определению энтропии,  $\Delta S = k \ln n$ . Отсюда, используя значение постоянной Больцмана, находим:  $n \approx 1,79$ . Поскольку это число, очевидно, может быть только целым (нецелое значение получилось из-за погрешности эксперимента — разброс точек на графике весьма велик), округляем до ближайшего целого числа и окончательно получаем:

$$n = 2.$$

Дополнительный электрон в этой молекуле, как видим, занимает свободный энергетический уровень, на котором у него есть два спиновых состояния («спин вверх» и «спин вниз»).

### Критерии проверки.

#### А) 7 баллов.

Верное обоснование соотношения в пункте а.

#### Б) 10 баллов.

2 балла — соотношение, доказанное в пункте а, позволяет использовать флуктуационную теорему.

4 балла — мысль про то, что нужно рассматривать систему «молекула-ванна», нахождение верного изменения энтропии системы.

2 балла — нахождение вероятностей  $P(N)$  и  $P(N + 1)$ .

2 балла — расчет среднего количества электронов на молекуле.

#### В) 9 баллов.

2 балла — мысль, что при  $N + 1/2$  изменение энтропии равно 0.

3 балла — определение изменения энтропии молекулы по графику.

4 балла — верное нахождение соотношения между числом состояний дополнительного электрона в молекуле и изменением энтропии молекулы.

Минус 2 балла — нецелое число микросостояний.

**Всего: 26 баллов.**