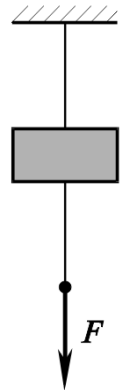
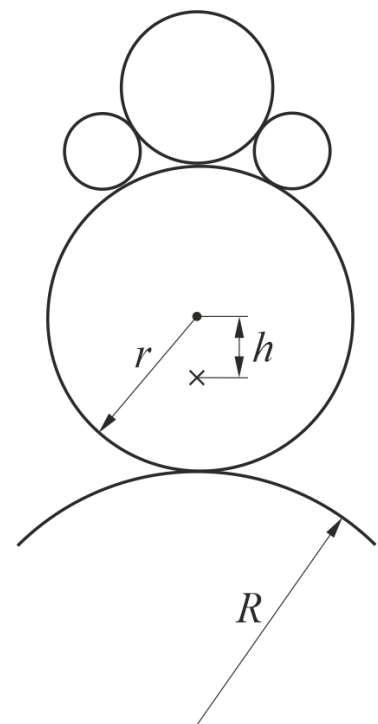


**Задача 1.**

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.



**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.



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

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

Здесь  $r$  – расстояние между центрами молекул,  $\epsilon$  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:  $\epsilon = 1,04 \times 10^{-2}$  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 ар-

гона.

в) Оцените удельную теплоту парообразования аргона.

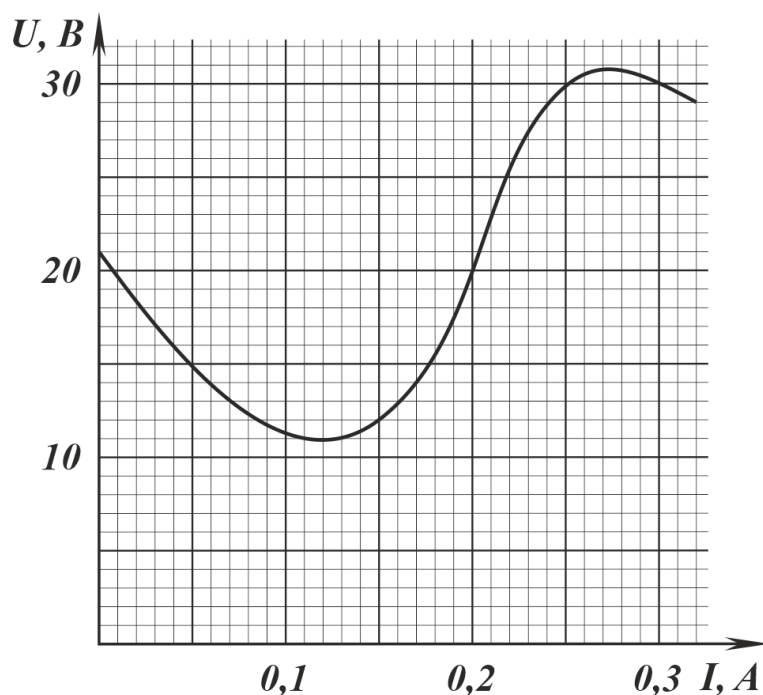
Молярная масса аргона  $M = 40$  г/моль, число Авогадро  $N_A \approx 6 \times 10^{23}$ .

**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?



**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 (соответствующей 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.

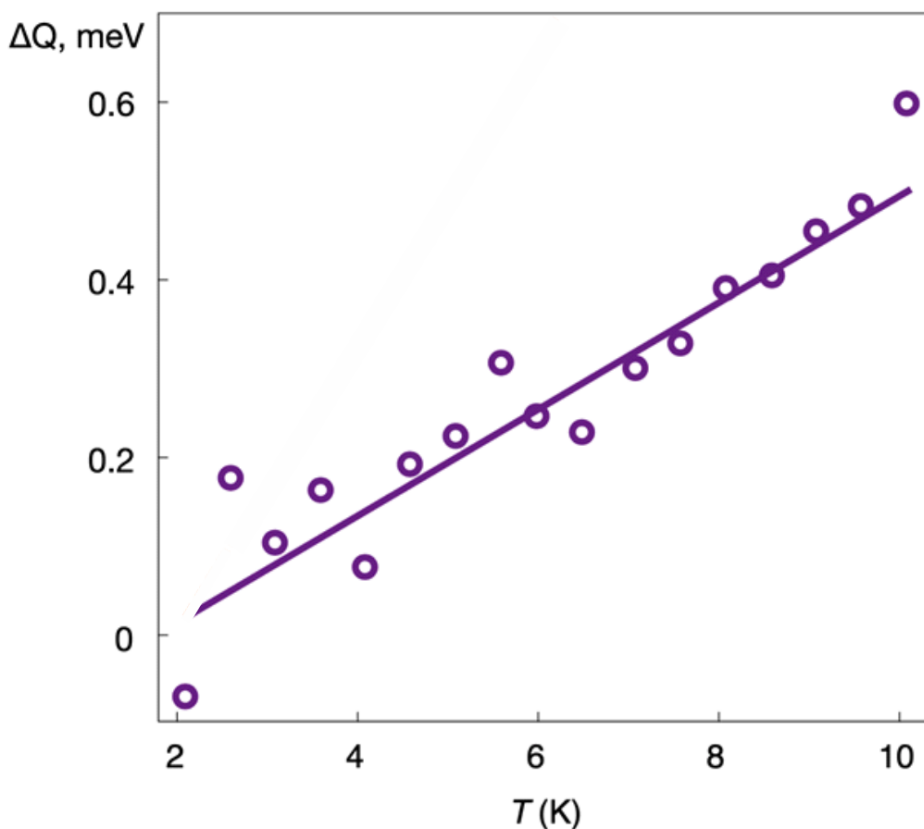
а) Покажите, что в равновесном состоянии этой системы вероятности обнаружить на молекуле  $N + 1$  и  $N$  электронов ( $P(N + 1)$  и  $P(N)$ ) относятся так же, как и вероятности в единицу времени «запрыгнуть» электрону на молекулу  $p_{on}$  и «спрыгнуть» с нее  $p_{off}$ :

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

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.



<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)