

Road to IPhO

Физика резины (12 баллов)

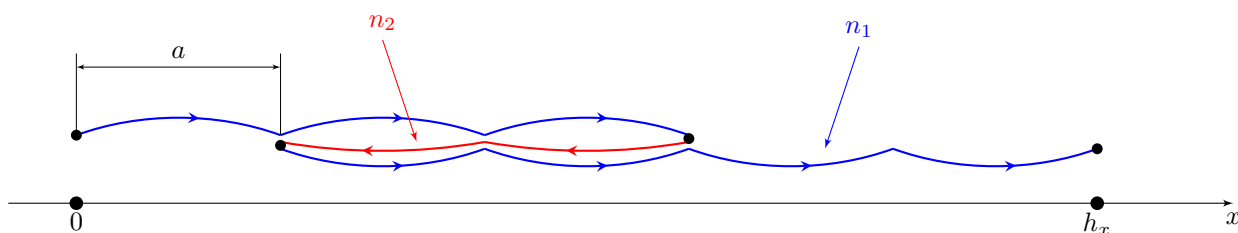
Резина представляет собой полимерный материал с уникальной способностью упруго растягиваться без разрушения своей структуры. В процессе растяжения деформация материала происходит не по принципу увеличения межатомных расстояний, как в большинстве твёрдых веществ, а благодаря переориентации длинных молекулярных цепей, из которых он состоит. Именно это молекулярное строение и механизм деформации придают резине её характерные эластичные свойства.

Полимерные молекулы в составе резины представляют собой длинные цепочки атомов, свёрнутые в «клубки». В части А данной задачи Вам предлагается познакомиться с одномерной моделью такой цепочки. Часть В посвящена описанию трёхмерной цепочки, а часть С – описанию всего резинового образца, состоящего из множества полимерных молекул. В части D Вы получите выражение для внутренней энергии упругих тел, а в части E проанализируете необычный тепловой эффект, возникающий при адиабатическом растяжении резины. Все части задачи независимы.

В задаче Вам могут понадобиться следующие постоянные:

- $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана;
- $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ – число Авогадро.

Часть А. Одномерная модель полимера (1.8 балла)



В этой части рассмотрим модель молекулы из $n \gg 1$ одинаковых звеньев длины a , расположенных вдоль некоторой оси x . Каждое звено может быть ориентировано либо вдоль оси, либо против, оба направления равновероятны. Один конец молекулы закреплён в начале координат, координата второго конца h_x . Во всех пунктах этой части считается, что h_x принимает одно из допустимых значений, кратных a . Состояние молекулы с заданным h_x можно реализовать большим числом способов, разворачивая различные звенья. Число звеньев, ориентированных в положительном направлении обозначим n_1 , а в отрицательном – $n_2 = n - n_1$.

Энтропия определяется как $S = k \ln \Gamma$, где Γ – число микроскопических состояний, соответствующих данному макроскопическому.

Математические факты:

1. Если из n объектов нужно выбрать n_1 объект, это можно сделать

$$C_n^{n_1} = \frac{n!}{n_1!(n - n_1)!}$$

способами.

2. При $x \ll n$ с точностью до членов порядка x^2 в показателе экспоненты

$$\frac{n!}{(n/2 - x)!(n/2 + x)!} \approx 2^n \sqrt{\frac{2}{\pi n}} \exp\left(-\frac{2x^2}{n}\right).$$

A1 Найдите число микроскопических состояний Γ , с помощью которых реализуется макроскопическое, в котором разность числа звеньев, ориентированных по и против оси x равна $m = n_1 - n_2$. Получите также приближённый ответ при $m \ll n$. Ответы выразите через m и n .	0.4
---	------------

Road to IPhO

A2 Покажите, что при $h_x \ll na$ энтропия молекулы имеет вид

0.8

$$S = S_0 - \gamma h_x^2.$$

Выразите коэффициент γ через n , a и k .

A3 Вероятность того, что конец молекулы лежит в интервале $[h_x, h_x + dh_x]$ ширины $dh_x \gg a$, равна $f(h_x)dh_x$. Покажите, что при $|h_x| \ll na$ плотность вероятности $f(h_x)$ имеет вид **0.6**

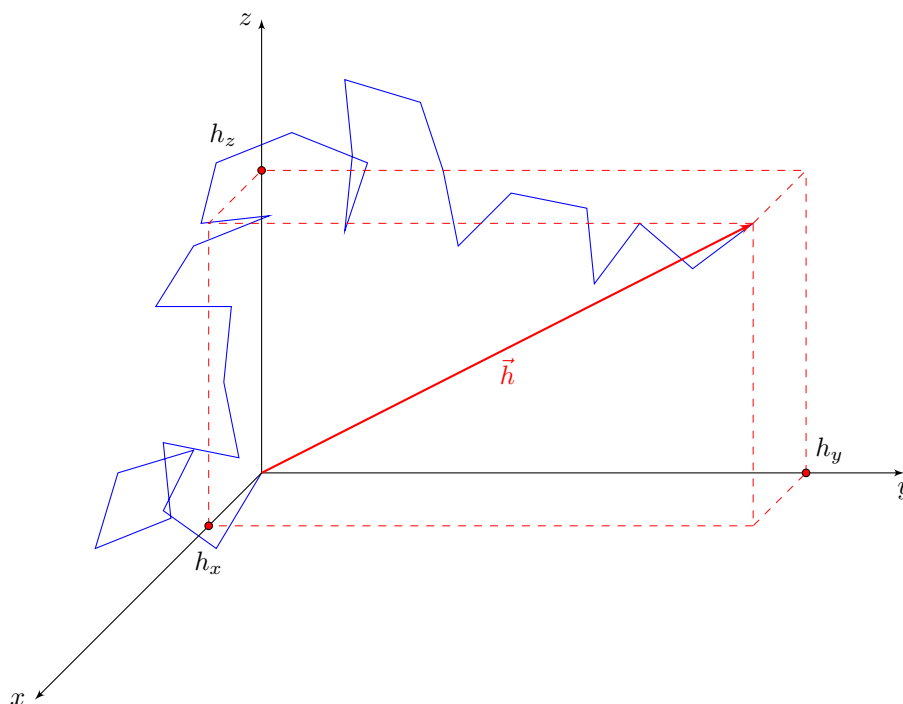
$$f(h_x) = A \exp(-\alpha h_x^2)$$

и выразите постоянные A и α через n и a . Считайте, что направления звеньев цепи независимы друг от друга и равновероятны. *Примечание:* при повороте одного звена h_x меняется на $2a$.

Часть В. Модель трехмерного полимера (3.5 балла)

Теперь перейдём к трёхмерному случаю. Цепочка состоит из $n \gg 1$ сегментов длины l , ориентированных независимо друг от друга и равновероятно во всех направлениях. Пусть $\vec{h} = (h_x, h_y, h_z)$ – вектор, проведённый из начала молекулы в её конец.

Пусть $\vec{l}_i$ – вектор, направленный от начала i -го звена к его концу. Тогда из независимости направлений различных звеньев следует, что при $i \neq j$ среднее скалярное произведение этих векторов равно нулю: $\langle \vec{l}_i \vec{l}_j \rangle = 0$.



B1 Чему равно $\langle h^2 \rangle$ и $\langle h_x^2 \rangle$ для трёхмерной цепочки? Ответы выразите через n и l . *Примечание:* если Вы не смогли выполнить этот пункт, далее во всей задаче можете считать $\langle h_x^2 \rangle = nl^2$. **0.5**

Можно показать, что плотность вероятности распределения координат конца молекулы также является гауссовой $f(\vec{h}) = A \exp(-\beta \vec{h}^2)$, где коэффициент β можно определить из того условия, что $f(\vec{h})$ воспроизводит правильное значение $\langle h^2 \rangle$.

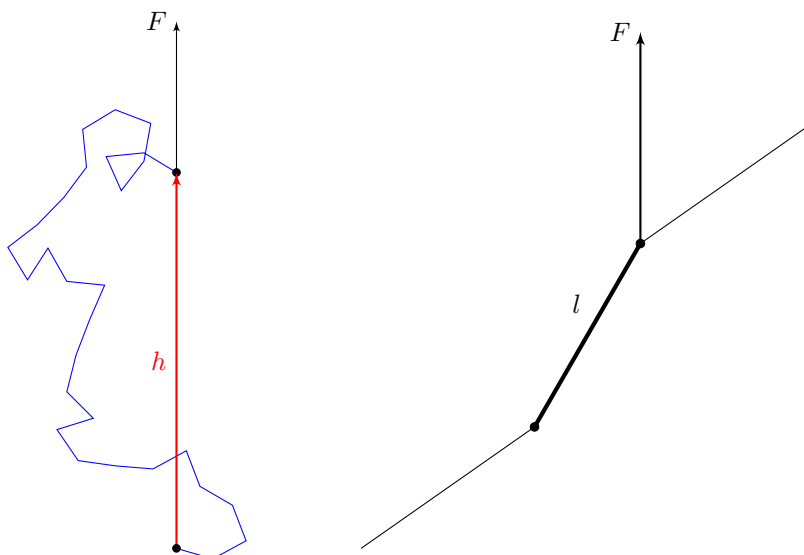
Road to IPhO

Напомним, что вероятность того, что проекции вектора $\vec{h}$ лежат в промежутках $[h_x, h_x + dh_x]$, $[h_y, h_y + dh_y]$, $[h_z, h_z + dh_z]$ равна $f(\vec{h}) dh_x dh_y dh_z$.

B2 Чему равно среднее расстояние между концами цепочки $\langle h \rangle$? Ответ выразите через n и l .

1.0

Пусть на один конец молекулы действует сила F , как показано на рисунке слева. Тогда потенциальная энергия каждого из звеньев будет зависеть от его направления, и у этого конца молекулы появится среднее смещение в направлении действия силы. Для каждого из звеньев распределение по направлениям можно найти, считая, что один его конец закреплён, а на другой действует постоянная по модулю и направлению сила F (см. рис. справа). Тогда поведение звена описывается распределением Больцмана с потенциальной энергией, отвечающей такой силе. Распределения разных звеньев по-прежнему независимы.



B3 Найдите величину среднего смещения второго конца молекулы h . Ответ выразите через F , T , n , l и k . Получите точное выражение и приближённое при малых F .

1.5

B4 Постройте график зависимости длины молекулы h от приложенной силы. Укажите характерные значения.

0.5

Часть С. Уравнение состояния полимерной сетки (2.7 балла)

Переплетающиеся цепочки в составе резины связаны между собой случайно образованными химическими связями — «сшивками», образуемыми обычно атомами серы. Таким образом, резина представляет собой практически однородную полимерную сетку.

В данной части задачи мы будем пользоваться следующими предположениями:

- энтропия сетки S равна сумме энтропий отдельных цепей;
- сетка несжимаема, т.е. её объём постоянен;
- цепи сетки деформируются подобно всему образцу;
- отдельные молекулы описываются моделью из части **B**.

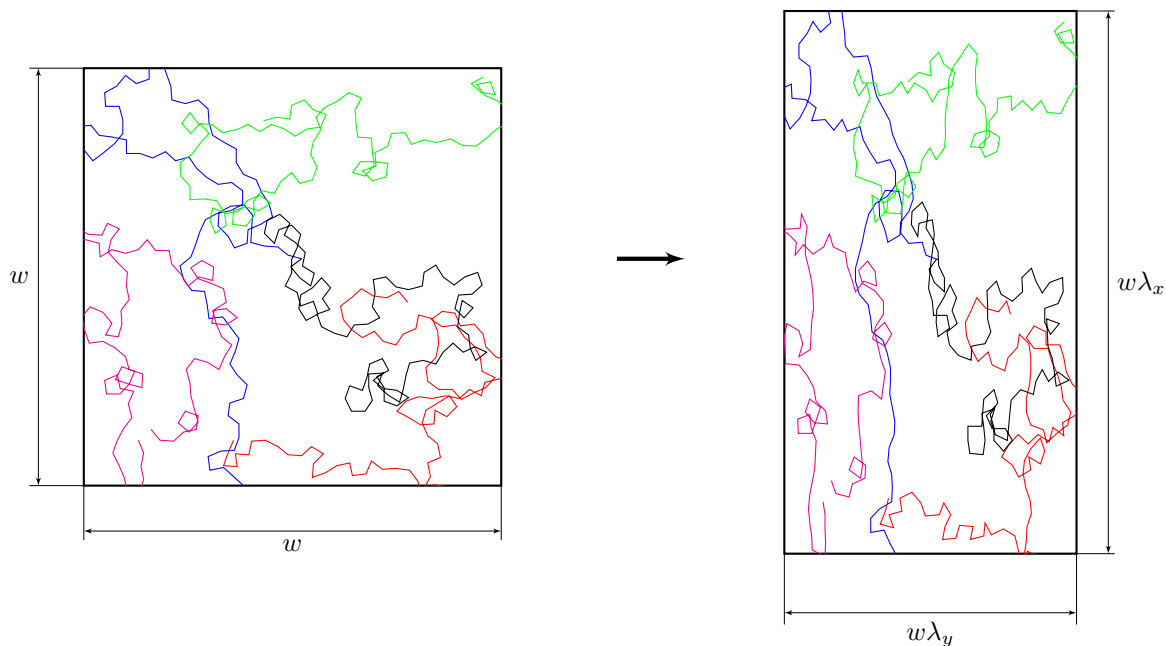
Рассмотрим растяжение образца по трём осям с коэффициентами растяжения λ_x , λ_y и λ_z . Из третьего предположения следует, что если до деформации относительное положение конца молекулы описывалось вектором $\vec{h} = (h_x, h_y, h_z)$, то после деформации положение конца задаётся вектором $\vec{h}' = (\lambda_x h_x, \lambda_y h_y, \lambda_z h_z)$. Можно показать, что в трёхмерном случае энтропия одной молекулы из части **B** описывается формулой, аналогичной **A1**:

$$S_1(\vec{h}) = S_0 - \frac{3k}{2nl^2}(h_x^2 + h_y^2 + h_z^2).$$

Оказывается, что энтропия одной цепи в растянутом состоянии S'_1 может быть рассчитана по данной формуле, если в неё подставить расстояние между концами молекулы в растянутом состоянии: $S'_1 = S_1(\vec{h}')$. Для

Road to IPhO

расчёта энтропии всей сетки можно умножить полное количество цепочек в сетке N на **среднее** значение энтропии одной цепочки.



C1 Чему равно изменение энтропии ΔS всей сетки в результате растяжения? Ответ выразите через k , λ_x , λ_y , λ_z и N . *Примечание: если Вы не смогли сделать B1, то используйте $\langle h_x^2 \rangle = nl^2$.* **0.7**

C2 Рассмотрим растяжение в случае, когда силы прикладываются вдоль одной из осей и растягивают образец вдоль этой оси в λ раз, а напряжения вдоль других осей отсутствуют. Чему равно изменение энтропии образца? Ответ выразите через k , λ и N . **0.6**

Оказывается, что для резины внутренняя энергия зависит только от температуры и не зависит от деформации образца.

C3 Пользуясь первым началом термодинамики для изотермического процесса и результатом пункта C2, покажите, что уравнение состояния резины (зависимость силы упругости от растяжения и температуры) имеет вид: **0.6**

$$F(\lambda, T) = \beta(T) \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right).$$

Найдите β . Ответ выразите через k , N , T и длину образца в нерастянутом состоянии l_0 .

C4 Покажите, что при малых деформациях справедлив закон Гука. Найдите модуль Юнга E резины. Ответ выразите через k , T и концентрацию ν полимерных цепей в образце. Рассчитайте численное значение модуля Юнга, если плотность резины $\rho = 1200 \text{ кг/м}^3$, молярная масса $\mu = 10^5 \text{ г/моль}$, температура $T = 300 \text{ К}$. **0.8**

Часть D. Термодинамика резины (1.8 балла)

Для начала найдём общее выражение для внутренней энергии твёрдых тел. В отличие от идеального газа, внутренняя энергия твёрдых тел может зависеть не только от температуры, но и от их деформации. Рассмотрим стержень объёмом V с модулем Юнга $E(T)$, растянутый вдоль оси до относительного удлинения ε при температуре T . Тогда внутреннюю энергию стержня можно представить в виде суммы двух слагаемых:

$$U = U_{\text{мех}} + U_{\text{терм}}.$$

Здесь $U_{\text{мех}} = U_{\text{мех}}(\varepsilon, T)$ – энергия упругой деформации, такая что при $\varepsilon = 0$ выполняется $U_{\text{мех}} = 0$, $U_{\text{терм}} = U_{\text{терм}}(T)$ – составляющая внутренней энергии, не связанная с деформацией, зависящая только от температуры.

Road to IPhO

D1 Запишите выражение для $U_{\text{терм}}$. Ответ выразите через теплоёмкость при постоянной длине C_l и T . Считайте, что C_l не зависит от температуры. **0.2**

Для нахождения $U_{\text{мех}}$ можно воспользоваться методом циклов. Рассмотрим следующий цикл Карно, рабочим телом которого является рассматриваемый стержень.

1. Изотермическое расширение при температуре T от нулевой деформации до деформации $\varepsilon \ll 1$.
2. Адиабатическое увеличение температуры до $T + dT$, где $dT \ll T$. Изменением деформации в этом процессе можно пренебречь.
3. Изотермическое сжатие до малой деформации, такой что можно считать $\varepsilon \approx 0$.
4. Адиабатическое уменьшение температуры до T .

В рассматриваемом приближении работа в цикле равна разности работ на изотермах.

D2 Найдите выражение для $U_{\text{мех}}$. Ответ выразите через V , ε , T , $E(T)$ и $dE(T)/dT$. **1.2**

Для резины внутренняя энергия практически не зависит от растяжения:

$$U \approx U_{\text{терм}} = U(T).$$

Это называется моделью «идеальной резины».

D3 Пусть при температуре T_0 модуль Юнга резины равен E_0 . Найдите модуль Юнга E при температуре T в модели «идеальной резины». Ответ выразите через E_0 , T_0 и T . **0.4**

Часть Е. Термические эффекты при деформации (2.2 балла)

В общем случае для описания поведения резины необходимо учитывать её тепловое расширение. Связь силы F , температуры T и удлинения образца $\lambda = l/l_0$ в одной из моделей может быть описана эмпирической формулой:

$$F = \frac{E_0 S_0 T}{3T_0} \left(\lambda - \frac{1 + 3\alpha(T - T_0)}{\lambda^2} \right).$$

Здесь $\alpha = 2.3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ – линейный коэффициент теплового расширения резины, $S_0 = 1 \text{ см}^2$ – площадь поперечного сечения недеформированного образца, $E_0 = 1 \text{ МПа}$ – модуль Юнга при температуре $T_0 = 300 \text{ К}$. Такая зависимость позволяет объяснить интересные термические эффекты. Пусть резиновый образец быстро растягивают так, что теплообменом можно пренебречь, но при этом процесс ещё можно считать обратимым. Можно показать, что в этом случае изменение температуры образца может быть выражено через частную производную силы по температуре при постоянной длине:

$$\Delta T \approx \frac{T_0}{C_l} \int_{l_0}^l \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_l dl.$$

E1 Получите выражение для ΔT . Ответ выразите через E_0 , S_0 , l_0 , C_l , α , T_0 и λ . Считайте, что $\Delta T = T - T_0 \ll T_0$. **0.8**

E2 Постройте качественный график $\Delta T(\lambda)$. **0.5**

E3 При каком растяжении λ_0 наблюдается смена знака ΔT ? В качестве ответа приведите численное значение. **0.5**

E4 Чему равно изменение температуры $\Delta T_{1,2}$ образца при растяжении $\lambda_1 = 1.1$ и $\lambda_2 = 1.4$? Для расчётов используйте $l_0 = 1 \text{ м}$ и $C_l = 150 \text{ Дж/К}$. **0.4**