

A1^{0.40}

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 .

При заданном m число звеньев, ориентированных в положительном направлении $n_1 = \frac{n+m}{2}$, а в отрицательном $n_2 = \frac{n-m}{2}$. Тогда искомое число способов

Ответ:

$$\Gamma = \frac{n!}{\left(\frac{n+m}{2}\right)! \left(\frac{n-m}{2}\right)!} \approx 2^n \sqrt{\frac{2}{\pi n}} \exp\left(-\frac{m^2}{2n}\right)$$

A2^{0.80}

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

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

Выразите коэффициент γ через n , a и k .

Смещение конца молекулы $h_x = (n_1 - n_2)a = ma$. Тогда по формуле из предыдущего пункта получаем

$$\Gamma = 2^n \sqrt{\frac{2}{\pi n}} \exp\left(-\frac{h_x^2}{2na^2}\right).$$

Тогда из определения энтропии получаем

$$S = k \ln \Gamma = k \ln\left(2^n \sqrt{\frac{2}{\pi n}}\right) - \frac{kh_x^2}{2na^2}.$$

Ответ:

$$\gamma = \frac{k}{2na^2}$$

A3^{0.60}

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

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

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 $2a$.

Общее число состояний цепи равно 2^n . Поскольку направления звеньев цепи равновероятны, вероятность данного состояния молекулы пропорциональна числу микроскопических состояний, которым оно может быть реализовано. Тогда вероятность того, что смещение конца молекулы принимает заданное значение h_x равна

$$p(h_x) = \frac{1}{2^n} \Gamma(h_x) = \sqrt{\frac{2}{\pi n}} \exp\left(-\frac{h_x^2}{2na^2}\right).$$

При повороте одного звена значение m меняется на 2, поэтому смещение h_x меняется на $2a$. Значит в некотором интервале ширины $dh_x \gg a$ находится $dN = dh_x/2a$ возможных состояний. При достаточно малом dh_x вероятности этих состояний практически одинаковы, а значит вероятность попадания в данный интервал равна

$$dN \cdot p(h_x) = \frac{dh_x}{2a} \sqrt{\frac{2}{\pi n}} \exp\left(-\frac{h_x^2}{2na^2}\right).$$

Отсюда плотность вероятности

$$f(h_x) = \frac{1}{a\sqrt{2\pi n}} \exp\left(-\frac{h_x^2}{2na^2}\right).$$

С учетом выражение для гауссова интеграла

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\beta x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$$

получаем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dh_x f(h_x) = \frac{1}{a\sqrt{2\pi n}} \sqrt{2\pi na^2} = 1,$$

то есть распределение правильно нормировано.

Ответ:

$$A = \frac{1}{a\sqrt{2\pi n}}, \quad \alpha = \frac{1}{2na^2}$$

B1 0.50

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 $\langle h_x^2 \rangle = nl^2$.

Вектор смещения конца вектора относительно начала равен сумме векторов $\vec{l}_i$,

$$\vec{h} = \sum_i \vec{l}_i,$$

поэтому его квадрат

$$\vec{h}^2 = \left(\sum_i \vec{l}_i \right)^2 = \sum_i (\vec{l}_i)^2 + 2 \sum_{i < j} \vec{l}_i \vec{l}_j.$$

Здесь в первой сумме суммирование производится по всем звеньям молекулы, а во второй – по всем парам звеньев. Каждое слагаемое первой суммы равно длине одного звена l^2 , поэтому вся первая сумма равна nl^2 . Усредним вторую сумму по различным состояниям молекулы. В силу независимости направлений различных звеньев каждое из произведений при усреднении дает 0, $\langle \vec{l}_i \vec{l}_j \rangle = 0$, поэтому и вся сумма при усреднении обращается в 0. Тогда для среднего квадрата получаем

$$\langle h^2 \rangle = nl^2.$$

В силу равновероятности всех направлений

$$\langle h_x^2 \rangle = \langle h_y^2 \rangle = \langle h_z^2 \rangle.$$

Поскольку

$$\langle h^2 \rangle = \langle h_x^2 \rangle + \langle h_y^2 \rangle + \langle h_z^2 \rangle,$$

средний квадрат одной из проекций равен

$$\langle h_x^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle h^2 \rangle = \frac{1}{3} nl^2.$$

Ответ:

$$\langle h^2 \rangle = nl^2, \quad \langle h_x^2 \rangle = \frac{1}{3} nl^2$$

B2 1.00

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

Дифференцируя значение гауссова интеграла

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\beta x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\beta}}$$

по параметру β получим

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 e^{-\beta x^2} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^3}}, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^4 e^{-\beta x^2} = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\beta^5}}.$$

Из условия нормировки плотности вероятности

$$\int d^3 h f(\vec{h}) = 1 = A \int d^3 h e^{-\beta h^2} = 4\pi A \int_0^\infty h^2 dh e^{-\beta h^2} = \pi A \frac{\sqrt{\pi}}{\beta^{3/2}}$$

находим коэффициент

$$A = \left(\frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2}.$$

Обратим внимание, что при вычислении интеграла появился дополнительный множитель $1/2$, поскольку нижний предел равен 0, а не $-\infty$.

Тогда для среднего квадрата получаем

$$\langle h^2 \rangle = \int d^3 h h^2 f(\vec{h}) = 4\pi A \int_0^\infty h^4 dh e^{-\beta h^2} = \pi A \frac{3}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\beta^{5/2}} = \frac{3}{2\beta}.$$

Используя выражение из предыдущего пункта, находим

$$\frac{3}{2\beta} = nl^2,$$

откуда

$$\beta = \frac{3}{2nl^2}.$$

Вычислим средний модуль смещения

$$\langle h \rangle = \int d^3h \, h f(\vec{h}) = 4\pi A \int_0^\infty h^3 dh \, e^{-\beta h^2}.$$

Перейдем к переменной $\xi = h^2$:

$$\langle h \rangle = 2\pi A \int_0^\infty \xi d\xi \, e^{-\beta \xi} = 2\pi A \left(-\frac{1}{\beta} \xi e^{-\beta \xi} \Big|_0^\infty + \frac{1}{\beta} \int_0^\infty d\xi \, e^{-\beta \xi} \right) = \frac{2\pi A}{\beta^2} = \frac{2}{\sqrt{\pi\beta}}.$$

Подставляя значение β , находим окончательно

Ответ:

$$\langle h \rangle = \sqrt{\frac{8n}{3\pi}} l$$

Тот же результат можно получить, используя аналогию с распределением Максвелла. Действительно, распределение вектора смещения второго вектора конца молекулы относительно первого отличается от распределения вектора скорости только значением параметра β . Для распределения Максвелла известны среднеквадратичное значение скорости

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m},$$

а также значение среднего модуля скорости

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.$$

Отсюда получаем безразмерное отношение

$$\frac{\langle v \rangle^2}{\langle v^2 \rangle} = \frac{8}{3\pi}.$$

Оно не содержит параметров распределения, поэтому такое же соотношение должно выполняться и для $\vec{h}$:

$$\frac{\langle h \rangle^2}{\langle h^2 \rangle} = \frac{8}{3\pi},$$

откуда сразу же получаем приведенный выше ответ.

В3 1.50

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 .

Из симметрии средний вектор смещения конца молекулы будет направлен вдоль внешней силы, поэтому нужно найти только проекцию этого вектора на направление силы. Рассмотрим некоторое звено, пусть оно образует угол θ с направлением действия силы. Тогда его потенциальная энергия $U = -Fl \cos \theta$, а значит вероятность того, что оно направлено в некоторый телесный угол $d\Omega = 2\pi \sin \theta d\theta$ зависит только от θ и имеет вид

$$B \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) d\Omega = B \exp\left(\frac{Fl}{kT} \cos \theta\right) d\Omega,$$

где коэффициент B можно найти из нормировки. Для удобства вычислений введем безразмерную переменную $\xi = \frac{Fl}{kT}$. Тогда

$$B \int_0^\pi e^{\xi \cos \theta} 2\pi \sin \theta d\theta = 1.$$

Перейдем к переменной интегрирования $u = \cos \theta$, которая меняется от -1 до 1 , получим

$$2\pi B \int_{-1}^1 e^{\xi u} du = \frac{2\pi B}{\xi} (e^\xi - e^{-\xi}) = \frac{4\pi B}{\xi} \sinh \xi = 1,$$

откуда

$$B = \frac{1}{4\pi} \frac{\xi}{\sinh \xi}.$$

Тогда средняя проекция звена на направление силы

$$\langle l \cos \theta \rangle = B \int_0^\pi l \cos \theta e^{\xi \cos \theta} 2\pi \sin \theta d\theta = 2\pi B l \int_{-1}^1 u du \, e^{\xi u}.$$

Интеграл в этом выражении равен

$$\int_{-1}^1 u du e^{\xi u} = \frac{1}{\xi} u e^{\xi u} \Big|_{-1}^1 - \frac{1}{\xi} \int_{-1}^1 du e^{\xi u} = \frac{1}{\xi} (e^{\xi} + e^{-\xi}) - \frac{1}{\xi^2} (e^{\xi} - e^{-\xi}).$$
$$\langle l \cos \theta \rangle = \frac{l}{2} \frac{\xi}{\sinh \xi} 2 \left(\frac{\cosh \xi}{\xi} - \frac{\sinh \xi}{\xi^2} \right) = l \left(\coth \xi - \frac{1}{\xi} \right).$$

Полное смещение конца молекул складывается из проекций отдельных звеньев:

$$h = n \langle l \cos \theta \rangle = nl \left(\coth \frac{Fl}{kT} - \frac{kT}{Fl} \right).$$

В пределе малой силы получим разложение

$$\coth \xi - \frac{1}{\xi} = \frac{e^{\xi} + e^{-\xi}}{e^{\xi} - e^{-\xi}} - \frac{1}{\xi} \approx \frac{2 + \xi^2}{2\xi + \xi^3/3} - \frac{1}{\xi} = \frac{1}{\xi} \left(\frac{1 + \xi^2/2}{1 + \xi^2/6} - 1 \right) = \frac{1}{\xi} \frac{\xi^2}{3} = \frac{\xi}{3}.$$

Тогда для смещения получим

$$h \approx \frac{nl}{3} \frac{Fl}{kT} = \frac{nl^2}{3kT} F.$$

Заметим также, что в пределе большой силы, то есть $\xi \rightarrow \infty$ получаем $\coth \xi \rightarrow 1$ и

$$h \approx nl \left(1 - \frac{kT}{Fl} \right) \approx nl,$$

то есть молекула практически полностью выпрямляется. Характерное значение силы, при котором происходит переход из области малых сил в область больших сил, отвечает $\xi \sim 1$, то есть $F \sim kT/l$.

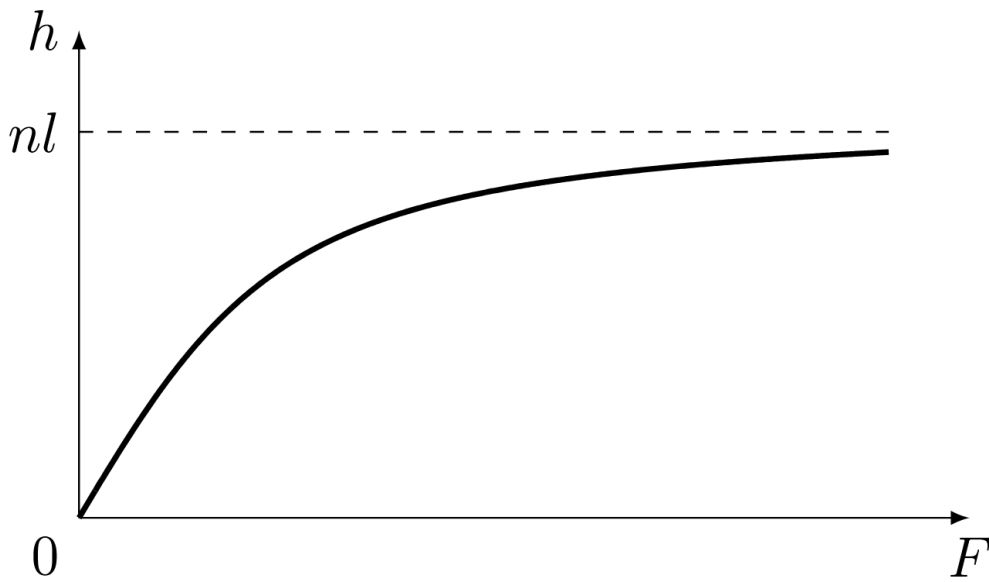
Ответ:

$$h = nl \left(\coth \frac{Fl}{kT} - \frac{kT}{Fl} \right) \approx \frac{nl^2}{3kT} F$$

В4 0.50

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

Ответ:



С1 0.70

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 В1, то используйте $\langle h_x^2 \rangle = nl^2$.

Энтропия одной цепи в растянутом состоянии равна

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

Изменение энтропии одной цепочки в результате растяжения

$$\Delta S_1 = S_1(\vec{h}') - S_1(\vec{h}) = -\frac{3k}{2nl^2} ((\lambda_x^2 - 1)h_x^2 + (\lambda_y^2 - 1)h_y^2 + (\lambda_z^2 - 1)h_z^2).$$

Изменение энтропии полимерной сетки выражается через усреднённое значение изменения энтропии одной цепочки:

$$\Delta S = N \langle \Delta S_1 \rangle = -\frac{3kN}{2nl^2} ((\lambda_x^2 - 1) \langle h_x^2 \rangle + (\lambda_y^2 - 1) \langle h_y^2 \rangle + (\lambda_z^2 - 1) \langle h_z^2 \rangle).$$

Пользуясь результатом пункта В, находим

Ответ:

$$\Delta S = -\frac{kN}{2}(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)$$

C2^{0.60}

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 .

Если силы прикладываются только вдоль оси x , то $\lambda_x = \lambda$, а для других осей верно $\lambda_y = \lambda_z$. Поскольку объём стержня не меняется, то $\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$. Тогда $\lambda_y = \lambda_z = 1/\sqrt{\lambda}$. Подставляя растяжения в формулу из C2, находим

Ответ:

$$\Delta S = -\frac{kN}{2}\left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3\right)$$

C3^{0.60}

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:

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

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

Первое начало в общем виде записывается как

$$dU = \delta Q + \delta A.$$

Здесь подведенное тепло можно выразить через изменение энтропии: $\delta Q = T dS$. Под работой δA при таком выборе знаков подразумевается работа, совершенная над образцом. Она в общем случае складывается из работы сил давления и работы внешних сил, растягивающих резину

$$\delta A = F dl - p dV.$$

Тогда окончательно получаем

$$T dS + F dl - P dV = dU,$$

где P – внешнее давление, dV – изменение объема стержня. Поскольку объём стержня не изменяется, внешнее давление не совершает работу. Так как внутренняя энергия зависит только от температуры, то в изотермическом процессе $dU = 0$. Тогда

$$F = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T = -\frac{T}{l_0} \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial \lambda} \right)_T = \frac{kNT}{l_0} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right).$$

Ответ:

$$\beta = \frac{kNT}{l_0}$$

C4^{0.80}

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 $T = 300 \text{ К}$.

Подставим в выражение для силы $\lambda = 1 + \varepsilon$ при $\varepsilon \ll 1$:

$$F = \frac{kNT}{l_0} \left(1 + \varepsilon - \frac{1}{(1 + \varepsilon)^2} \right) \approx \frac{3kNT\varepsilon}{l_0}.$$

Таким образом, при малых деформациях сила прямо пропорциональна относительному удлинению, т.е. справедлив закон Гука. Модуль Юнга равен (S_0 – начальная площадь поперечного сечения)

$$E = \frac{F}{S_0 \varepsilon} = \frac{3kNT}{l_0 S_0} = \frac{3kNT}{V} = 3k\nu T.$$

Концентрацию полимерных цепей можно определить, зная плотность резины и молярную массу:

$$\nu = \frac{\rho}{\mu} N_A,$$

поскольку ρ/μ – число молей в единице объема. С учётом численных значений

$$\nu = \frac{\Delta N}{\Delta V} = \frac{N_A \Delta m / \mu}{\Delta V} = \frac{\rho N_A}{\mu} = 7.2 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}, \quad E \approx 9 \cdot 10^4 \text{ Па}.$$

Ответ:

$$E = 3k\nu T \approx 9 \cdot 10^4 \text{ Па}$$

D1 0.20

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.

Ответ:

$$U_{\text{терм}} = C_l T$$

D2 1.20

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

Как следует из выражения для энтропии, при изотермическом растяжении энтропия стержня уменьшается. Значит, тепло подводится на изотерме с большей температурой, а цикл Карно совершается в прямом направлении. На изотерме с большей температурой стержень сжимается от ε до нулевой деформации с постоянным модулем Юнга $E = E(T + dT)$ и совершает положительную работу

$$A_+ = \int_0^\varepsilon E \varepsilon S_0 l_0 d\varepsilon = \frac{E \varepsilon^2 V}{2}.$$

Изменение внутренней энергии на изотерме равно изменению энергии упругой деформации, поскольку $U_{\text{терм}}$ зависит только от температуры:

$$\Delta U_+ = U_{\text{мех}}(0, T + dT) - U_{\text{мех}}(\varepsilon, T + dT) = 0 - U_{\text{мех}}(\varepsilon, T + dT) = -U_{\text{мех}}.$$

Тепло, полученное от нагревателя, равно

$$Q_+ = A_+ + \Delta U_+ = \frac{E \varepsilon^2 V}{2} - U_{\text{мех}}.$$

По условию работой на адиабатах можно пренебречь. Тогда работа стержня за цикл равна

$$dA = \frac{E(T + dT) \varepsilon^2 V}{2} - \frac{E(T) \varepsilon^2 V}{2} = \frac{\varepsilon^2 V dE}{2}.$$

КПД цикла Карно

$$\eta = \frac{dT}{T} = \frac{dA}{Q_+}.$$

Отсюда находим

Ответ:

$$U_{\text{мех}} = \frac{\varepsilon^2 V}{2} \left(E - T \frac{dE}{dT} \right)$$

D3 0.40

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 .

В модели «идеальной резины» $U_{\text{мех}} = 0$. С учётом D2 имеем

$$E - T \frac{dE}{dT} = 0,$$

откуда

$$\ln \frac{E}{E_0} = \ln \frac{T}{T_0}.$$

Ответ:

$$E = E_0 \frac{T}{T_0}$$

Е1 ^{0.80} Получите выражение для ΔT . Ответ выразите через E_0 , S_0 , l_0 , C_l , α , T_0 и λ . Считайте, что $\Delta T = T - T_0 \ll T_0$.

Продифференцируем уравнение состояния по температуре при постоянной длине:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l &= \frac{E_0 S_0}{3T_0} \left(\lambda - \frac{1 + 3\alpha(T - T_0)}{\lambda^2}\right) - \frac{E_0 S_0 T}{3T_0} \cdot \frac{3\alpha}{\lambda^2} = \\ &= \frac{E_0 S_0}{3T_0} \left(\lambda - \frac{1 + 3\alpha(T - T_0) + 3\alpha T}{\lambda^2}\right) \approx \frac{E_0 S_0}{3T_0} \left(\lambda - \frac{1 + 3\alpha T_0}{\lambda^2}\right). \end{aligned}$$

В последнем переходе было использовано условие $\Delta T \ll T_0$. Подставляя полученное выражение в соотношение для изменения температуры, находим

$$\begin{aligned} \Delta T &= \frac{E_0 S_0}{3C_l} \int_1^\lambda \left(\lambda - \frac{1 + 3\alpha T_0}{\lambda^2}\right) l_0 d\lambda = \\ &= \frac{E_0 S_0 l_0}{3C_l} \left(\frac{\lambda^2 - 1}{2} + (1 + 3\alpha T_0) \left(\frac{1}{\lambda} - 1\right)\right) = \frac{E_0 S_0 l_0}{3C_l} (\lambda - 1) \left(\frac{\lambda + 1}{2} - \frac{1 + 3\alpha T_0}{\lambda}\right). \end{aligned}$$

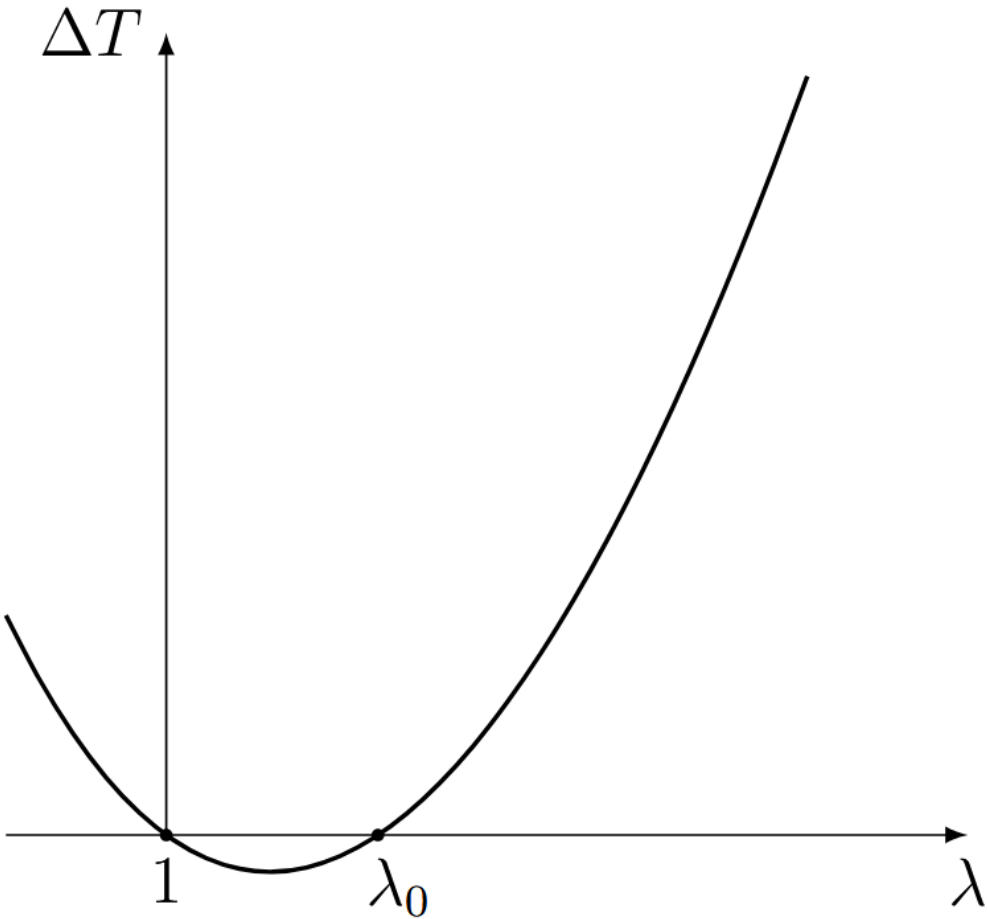
Ответ:

$$\Delta T = \frac{E_0 S_0 l_0}{3C_l} (\lambda - 1) \left(\frac{\lambda + 1}{2} - \frac{1 + 3\alpha T_0}{\lambda}\right).$$

Е2 ^{0.50} Постройте качественный график $\Delta T(\lambda)$.

По полученной формуле построим качественный график $\Delta T(\lambda)$.

Ответ:



Е3 ^{0.50} При каком растяжении λ_0 наблюдается смена знака ΔT ? В качестве ответа приведите численное значение.

При $\lambda = \lambda_0$ выражение в правых скобках обращается в нуль:

$$\frac{\lambda + 1}{2} - \frac{1 + 3\alpha T_0}{\lambda} = 0 \Rightarrow \lambda^2 + \lambda - 2(1 + 3\alpha T_0) = 0.$$

Положительным корнем данного уравнения является

$$\lambda_0 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8(1 + 3\alpha T_0)}}{2} \approx 1 + 2\alpha T_0 = 1.132.$$

Ответ:

$$\lambda_0 \approx 1.132$$

E4^{0.40}

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

По формуле из E1 найдём изменения температур:

Ответ:

$$\Delta T_1 = -1.05 \cdot 10^{-3} \text{ К}$$

$$\Delta T_2 = 3.00 \cdot 10^{-2} \text{ К}$$