

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(государственный университет)

Лабораторная работа 2.1.5

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ
ЭФФЕКТОВ ПРИ УПРУГИХ
ДЕФОРМАЦИЯХ**

Составитель:

Попов П.В.

версия от 04.03.2020

Из лаборатории не выносить!

Электронная версия доступна на сайте кафедры общей физики
physics.mipt.ru/S_II/lab

Долгопрудный 2020

Исследование термических эффектов при упругих деформациях

Цель работы: экспериментально получить закон упругой деформации резины при постоянной температуре в зависимости от растягивающей силы; измерить нагрев резины при адиабатическом растяжении и определить её теплоёмкость.

В работе используются: образец резины (тонкая полоса), закреплённый в теплоизолированном кожухе; набор грузов; термопара; цифровой осциллограф или микровольтметр.

Уравнения состояния большинства тел — твердых, жидких или газообразных — таковы, что они стремятся увеличить свой объём при изобарном повышении температуры. Согласно принципу Ле-Шателье–Брауна, их адиабатическое расширение должно сопровождаться «компенсирующим» процессом, то есть понижением температуры. Однако существуют материалы, такие как резина и другие эластичные полимеры (а также, например, вода при температуре от 0°C до 4°C), для которых упомянутые эффекты имеют обратный знак: при нагреве под постоянной нагрузкой они сжимаются, а при адиабатическом расширении — нагреваются.

Резина — эластичный полимерный материал, обладающий способностью упруго растягиваться без разрушения в несколько раз (до 1000% для некоторых сортов). Характерные значения модуля упругости при малых растяжениях резины составляют в зависимости от сорта $E \sim 1 \div 30$ МПа (в работе используется мягкая резина с $E \sim 1$ МПа). Коэффициент Пуассона резины близок к $\mu \approx 0,5$, то есть при растяжении вдоль некоторой оси объём образца практически не меняется: $V \approx \text{const}$. Принципиальное отличие резины от обычных твёрдых тел заключается в том, что её растяжение происходит не за счёт изменения расстояний между атомами, а за счёт переориентации и перемещения звеньев полимерных цепочек. Эта особенность и обуславливает специфические термические и механические свойства резины.

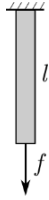
В работе предлагается экспериментально получить зависимость растяжения резиновой полосы от приложенной силы при постоянной (комнатной) температуре, и измерить величину термического эффекта при адиабатическом растяжении. По полученным результатам определить модуль Юнга и удельную теплоёмкость резины.

Теоретические сведения

Прежде, чем переходить непосредственно к описанию свойств резины, напомним некоторые общие термодинамические соотношения.

Рассмотрим растяжение тонкой полосы или стержня длиной l под действием внешней силы f . Работа, совершаемая образцом, складывается из работы по растяжению и работы против внешнего давления:

$$\delta A = -fdl + PdV, \quad (1)$$



где P — атмосферное давление. Последнее слагаемое как правило оказывается мало по сравнению с первым. Во-первых, для сколь-нибудь значимых деформаций требуется напряжение, значительно превышающее 1 атм, и во-вторых, ввиду близости коэффициента Пуассона резины к $1/2$ относительное изменение объёма образца значительно меньше его удлинения. Таким образом, первое начало термодинамики применительно к нашей задаче запишется в следующем виде:

$$dU \approx TdS + fdl, \quad (2)$$

где $TdS = \delta Q$ — переданная образцу теплота, выраженная через энтропию S .

При измерениях, проводимых в контакте с окружающей средой при постоянной температуре, удобно использовать не внутреннюю, а *свободную* энергию, определяемую как

$$F = U - TS. \quad (3)$$

Приращение свободной энергии равно *работе внешних сил в изотермическом процессе*:

$$\Delta F|_T = \Delta U - T\Delta S = \Delta U - Q = A_{\text{внеш.}}$$

Вычисляя дифференциал от (3) с учётом (2), получим

$$dF = -SdT + fdl. \quad (4)$$

Отсюда находим

$$f = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T, \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l. \quad (5)$$

Первое соотношение даёт связывает свободную энергию как функцию температуры и удлинения $F(T, l)$ с *термическим уравнением состояния* $f(T, l)$ системы. Второе позволяет вычислить энтропию, задав таким образом *калорические* свойства системы. В частности, внутренняя энергия может быть отсюда выражена как функция температуры и удлинения:

$$U(T, l) = F(T, l) - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l \quad (6)$$

(соотношение Гиббса—Гельмгольца).

Далее, дифференцируя первое уравнение (5) по T , а второе по l , и пользуясь независимостью порядка вычисления частных производных для гладкой функции $\frac{\partial^2 F}{\partial l \partial T} = \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial l}$, приходим к одному из соотношений Максвелла:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l = -\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T. \quad (7)$$

Это соотношение связывает тепловой эффект при изотермическом процессе с уравнением состояния вещества:

$$\delta Q|_T = T dS|_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T dl|_T = -T \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l dl|_T.$$

Наконец, получим в общем виде связь между термическим $f(T, l)$ и калорическим $U(T, l)$ уравнениями состояния тела. Для этого рассмотрим первое начало (2) при постоянной температуре. Поделим обе части на $dl|_T$ и выразим из силу натяжения:

$$f = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T. \quad (8)$$

Эта формула показывает, что упругие свойства вещества определяются не только зависимостью его внутренней энергии от деформации, но и изменением его энтропии. В большинстве твёрдых тел доминирующим является первое слагаемое (8), тогда как в резине (а также в газах) преобладает второе.

Термодинамика резины. Все полученные выше соотношения справедливы в равной степени для растяжения любых материалов. Теперь перейдём к рассмотрению растяжения резиновой полосы. Рассмотрим упрощённую модель: предположим, что внутренняя энергия резиновой полосы не зависит от её длины l и *определяется только температурой*

$$U = U(T). \quad (9)$$

Хотя с первого взгляда такая модель может показаться надуманной (ведь резина — *не идеальный газ!*), однако оказывается, что она весьма неплохо подтверждается на опыте. Объяснить это можно следующим образом: внутренняя энергия есть сумма кинетической и потенциальной энергий молекул $U = K + \Pi$, где кинетическая энергия определяется температурой, а потенциальная зависит, главным образом, от среднего расстояния между молекулами. Последнее же при растяжении меняется мало, поскольку объём резиновой полосы остаётся практически неизменным. Условие (9) иногда называют моделью «идеальной резины».

Рассмотрим **изотермическое** растяжение такой резины. Тогда в силу (9) внутренняя энергия постоянна, $dU = 0$. Подставляя в (2), находим

$$\delta Q = T dS = -f dl \quad \rightarrow \quad Q = -\int f dl = -A_{\text{внеш}}.$$

Видно, что при изотермическом растяжении резина, растянутая внешней силой $f > 0$, *выделяет* тепло: $Q < 0$. При этом работа, совершаемая внешними

силами, идёт не на приращение внутренней энергии, а *целиком передаётся окружающей среде* в виде тепла (свободная же энергия системы увеличивается на величину совершенной работы: $\Delta F = A_{\text{внеш}}$).

Исследуем, как силы растяжения резины зависят от температуры. Из (8) с учётом $(\partial U / \partial l)_T = 0$ имеем следующее равенство:

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T. \quad (10)$$

Как видно, упругие свойства резины связаны не с изменением её внутренней энергии при растяжении, а с изменением её энтропии. Данная ситуация вполне аналогична адиабатическому расширению идеального газа, только энтропия резины при растяжении не возрастает, а убывает!

Далее, пользуясь соотношения Максвелла (7), находим

$$f = T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_l. \quad (11)$$

Это может быть выполнено, только если сила прямо пропорциональна температуре, то есть уравнение состояния имеет вид

$$f(T, l) = \frac{T}{T_0} \tilde{f} \left(\frac{l}{l_0} \right), \quad (12)$$

где $\tilde{f}(l/l_0)$ — некоторая функция, зависящая только от растяжения образца. Именно соотношение (15) позволяет проверить исходное предположение о независимости внутренней энергии от деформации: если справедливо условие (9), то *модуль Юнга резины должен быть прямо пропорционален её абсолютной температуре*. Последнее хорошо подтверждается на опыте.

Теперь рассмотрим **адиабатическое** растяжение резины. Квazистатический (обратимый) процесс является *изэнтропическим*: $dS = 0$. Тогда из первого начала (2) имеем

$$dU = f dl.$$

Поскольку U не зависит от l , приращение внутренней энергии резины можно представить как

$$dU = C_l dT,$$

где C_l — теплоёмкость резины при постоянном удлинении. Считая изменение температуры (но не длины!) малым, $\Delta T \ll T$, получим окончательно:

$$\Delta T \approx \frac{1}{C_l} \int_{l_0}^l f dl = \frac{A_{\text{внеш}}}{C_l}. \quad (13)$$

Таким образом, при адиабатическом растяжении резина нагревается пропорционально работе внешних сил.

Также можно получить явное выражение для энтропии резины. Выражая непосредственно из (2) $dS = C_l \frac{dT}{T} - \frac{\tilde{f} dl}{T_0}$ и интегрируя, найдём:

$$\Delta S = C_l \ln \frac{T}{T_0} - \frac{1}{T_0} \int_{l_0}^l \tilde{f} dl. \quad (14)$$

Видно, что при увеличении l энтропия должна убывать, что в изэнтропическом процессе компенсируется увеличением её температуры. При $\Delta T \ll T_0$ условие $\Delta S = 0$ приводит к (13).

Закон растяжения резины. Скажем несколько слов о функции $\tilde{f}(l/l_0)$, отвечающей за упругие свойства резины при постоянной температуре. В общем случае для неё не существует строгих аналитических выражений, и на практике используются различные эмпирические и полуэмпирические* модели.

Неплохое согласие с опытом даёт модель «идеальной полимерной сетки» (*W. Kuhn*, 1936). Статистический расчёт (подробнее см. Приложение А) приводит к следующему выражению для энтропии резины как функции растяжения при $T = \text{const}$:

$$\Delta S(\lambda) \approx -\text{const} \cdot \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right), \quad (15)$$

где для краткости введено *относительное растяжение* $\lambda = l/l_0$. Тогда, подставляя энтропию (15) в формулу (10), где $l = \lambda l_0$, приходим к следующему уравнению состояния:

$$f(T, \lambda) = s_0 E \cdot \frac{1}{3} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right). \quad (16)$$

Здесь s_0 — площадь поперечного сечения недеформированного образца, $E = E_0 \frac{T}{T_0}$ — модуль Юнга резины, зависящий от температуры согласно (12).

Коэффициент $1/3$ подобран так, чтобы при малых деформациях (при $\lambda \rightarrow 1$) уравнение переходило в классический закон Гука $f(T, \lambda) \approx s_0 E (\lambda - 1)$.

Адиабатическое растяжение в общем случае[†]. Напомним, что результат выше получен в рамках упрощенной модели «идеальной резины». *Общее* выражение для зависимости температуры от удлинения получается из функционального тождества

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l} \right)_s = - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_l \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_T,$$

соотношения Максвелла (7) и связи теплоёмкости с энтропией $C_l = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_l$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l} \right)_s = \frac{T}{C_l} \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_l. \quad (17)$$

* Эмпирической называют зависимость, подобранную исключительно из результатов опыта. Полуэмпирическая модель использует частично результаты опытов и теоретические соображения.

† Этот параграф при первом чтении можно пропустить.

Таким образом, термический эффект при адиабатическом растяжении определяется уравнением состояния и теплоёмкостью тела.

Проанализируем знак эффекта в общем случае. Воспользуемся тождеством

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l = -\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f \left(\frac{\partial f}{\partial l}\right)_T.$$

Как известно, условия термодинамической устойчивости требуют, чтобы теплоёмкость C_l , а также *изотермический модуль упругости* $K_T = l \left(\frac{\partial f}{\partial l}\right)_T$ были строго положительны. Следовательно, знак эффекта определяется *коэффициентом теплового расширения* $\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_s = -\frac{\alpha K_T T}{C_l}. \quad (18)$$

Формула (15) — термодинамическое тождество, справедливое для *всех* тел, испытывающих обратимое адиабатическое растяжение. Если $\alpha > 0$, т.е. тело при изобарном нагревании *расширяется*, то при адиабатическом растяжении оно будет *охлаждаться*. Таковы, в частности, газы, большинство жидкостей и твёрдых тел. Если же тело при нагревании *сжимается* ($\alpha < 0$), то в адиабатическом растяжении оно будет *нагреваться*.

Интересно, что при малых деформациях ($\Delta l/l_0 \ll 1$) реальная резина ведёт себя как обычное твёрдое тело, то есть при адиабатическом растяжении охлаждается. Это обусловлено тем, что малые деформации идут за счёт изменения внутренней энергии образца (в уравнении (8) велико первое слагаемое). Однако уже при превышении порога $\lambda \gtrsim 1,10$ у большинства резин начинает преобладать «энтропийное» слагаемое и её растяжение описывается разобранной моделью «идеальной резины». Также, в соответствии с (15), коэффициент теплового расширения резины меняет знак с положительного на отрицательный в точке $\lambda \sim 1,10$, что называют эффектом *термоэластической инверсии*.

Заметим также, что дальнейшие поправки к уравнению состояния (16) могли бы учитывать коэффициент теплового расширения резины, то есть тот факт, что исходная длина образца l_0 зависит от температуры: $l_0(T) \approx l_{00}(1 + \alpha(T - T_0))$, где для обычной (не твёрдой) резины $\alpha \sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Тогда, как следует из общей связи термического и калорического уравнений состояния (8), неизбежно придётся учитывать и зависимость внутренней энергии от растяжения $U(T, l)$. В нашей работе колебания температур и термический эффект от растяжения не превосходят 1°C , так что с хорошей точностью $\alpha \Delta T \ll 1$, поэтому в таком усложнении модели нет необходимости.

Молекулярная структура резины. Дадим объяснение термических свойств резины с точки зрения её молекулярной структуры (см. Рис. 1). Полимерные макромолекулы, из которых состоит резина, представляют собой длинные цепочки атомов, которые в нерастянутом состоянии свёрнуты нерегулярным образом в «клубки». Переплетающиеся цепочки связаны между собой случайно образованными химическими связями — «сшивками», образуемыми обычно атомами серы (процесс создания сшивок называют *вулканизацией* резины; чем больше сшивок, тем более жёсткой является резина). Таким образом, на молекулярном уровне представляет собой практически однородную упругую *сетку*.

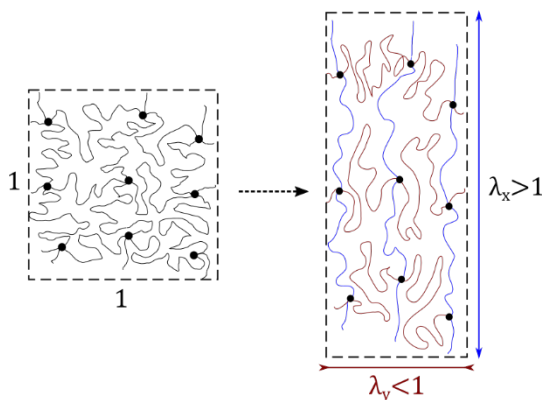


Рис. 1. Полимерная сетка и её аффинная деформация. Точками обозначены места сшивок полимерных цепочек.

При растяжении образца расстояния между атомами в цепочках, а значит и энергия их взаимодействия, практически не меняются (внутренняя энергия постоянна!). Деформация происходит за счёт переориентации и перемещения звеньев гибких цепочек, в результате чего молекулярные «клубки» разворачиваются. Растянутые макромолекулы становятся *более упорядоченными*, и это, как следует из статистической теории, приводит к *уменьшению энтропии* (число доступных микросостояний уменьшается).

В адиабатическом процессе энтропия сохраняется, следовательно, ориентационное уменьшение энтропии будет скомпенсировано её ростом за счёт усиления хаотических колебаний атомов, то есть повышением температуры образца (см. формулу (14)). Если же растяжение изотермическое, то уменьшение энтропии произойдёт за счёт выделения тепла в окружающую среду.

При малых растяжениях ($\Delta l/l_0 < 0,1$) атомы переплетающихся цепочек, оказавшиеся соседними, взаимодействуют между собой слабыми электростатическими (ван-дер-ваальсовыми) силами. Пока эти связи не разорваны, резина ведёт себя как обычное твёрдое тело.

Отметим, что даже при очень больших растяжениях (практически, вплоть до предела прочности) не происходит разрыва химических связей в цепочках и «сшивках» между ними, так что такая деформация резины должна быть *обратимой*: если сразу после растяжения вернуть резину квазистатически в исходное состояние, её температура должна принять исходное значение. На практике неизбежно имеет место *теплообмен* с окружающей средой, поэтому растяжение резины не является строго адиабатическим и обратимым. Если же попытаться уменьшить теплообмен за счёт сокращения времени адиабатического растяжения, это приводит к другим необратимым эффектам: становится значимым *внутреннее трение* (вязкость) резины, возбуждаются затухающие колебания среды и т.п. Таким образом, измеряемое приращение температуры всегда будет несколько меньше теоретического, а при быстром возврате к исходному растяжению температура резины окажется несколько выше исходной.

Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки изображена на рис. 2. Исследуемый образец 1 (плоская резиновая полоса) расположен внутри закрытого кожуха 2 и закреплён в зажимах 3. Верхний зажим неподвижен, а нижний может свободно перемещаться вдоль вертикальных направляющих 4. Положение нижнего зажима измеряется линейкой 5. К нижнему зажиму подвешена платформа 6, на которой могут размещаться грузы. Растяжение образца может быть ограничено положением упора 7, фиксируемого винтами на стойке 8.

Внутри резиновой полосы (в её центре) вшит один из спаев термопары 9 (*рабочий спай*). Второй (*компенсиру-*

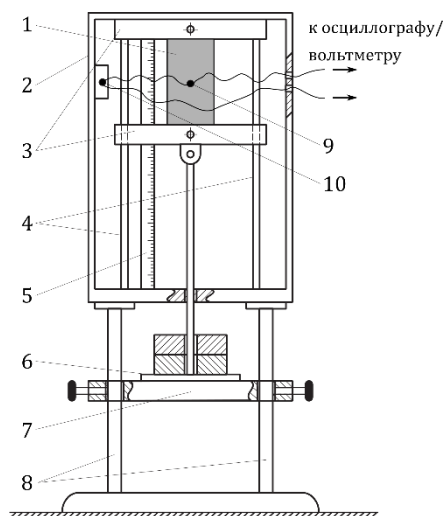


Рис. 2. Экспериментальная установка

ций) спай 10 находится внутри кожуха вблизи стенки. Выводы термопар подключаются к микровольтметру, либо через усилитель к цифровому осциллографу. Характеристики термопары и усилителя указаны на установке.

Изменение температуры резины ΔT , наблюдаемое в работе, составляет всего несколько десятых долей градуса. Поэтому в работе важно максимально точно обеспечить равенство начальных температур рабочего и компенсирующего спаев. Чтобы лучше выровнять начальные температуры, образец вместе с термопарами помещён в закрытый кожух, стенки которого для лучшей изоляции покрыты алюминиевой фольгой. При работе *необходимо избегать перепадов температур* как внутри кожуха, так и вблизи него: в частности, не следует направлять на кожух настольную лампу (для подсветки можно использовать светодиодный фонарик); не следует без необходимости трогать кожух руками; также стоит убедиться, что в помещении отсутствуют значимые перепады температур (закрыть окна и т.п.).

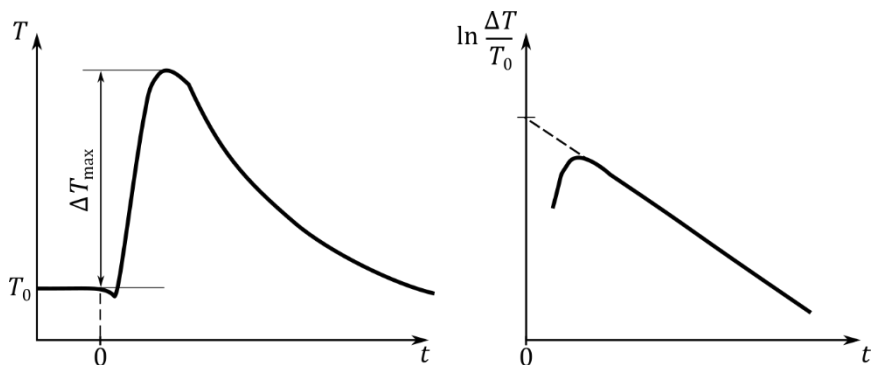


Рис. 3. Измерение термического эффекта от растяжения по зависимости температуры от времени

Измерение термического эффекта при адиабатическом растяжении можно провести двумя способами. Можно быстро растянуть резину и непосредственно измерить возникающий температурный скачок (рис. 3а). Либо можно растягивать резину медленнее, а затем экстраполировать кривую зависимости температуры от времени к начальному моменту (рис. 3б). Оба способа обладают своими недостатками: при быстром растяжении возможно возникновение необратимых явлений, а при использовании же второго способа неизбежна ошибка экстраполяции, величину которой трудно оценить.

ЗАДАНИЕ

1. Познакомьтесь с устройством цифрового осциллографа (или микровольтметра) и настройте его согласно техническому описанию установки.
2. Меняя растяжение резины, наблюдайте качественно за характером изменения её температуры (растяжение производите плавно, без резких движений). Убедитесь, что при максимально растяжении сигнал занимает большую часть экрана осциллографа, не выходя за его пределы. При необходимости настройте масштаб отображения сигнала и положение нуля. Определите диапазон изменения температуры в опыте и оцените погрешность её измерения.
3. Перепишите данные о параметрах установки, указанные на ней и/или в техническом описании (геометрические размеры и параметры резины, характеристики приборов и т.п.).
4. Исследуйте зависимость растяжения резины от нагрузки $\lambda(f)$ при постоянной температуре. Подбирая различные комбинации грузов, получите 15–20 экспериментальных точек, лежащих по возможности равномерно в диапазоне $1 \leq \lambda \leq \lambda_{\max}$. Грузы следует класть на подвес и снимать аккуратно, избегая резких деформаций и колебаний резины.

Чтобы обеспечить изотермичность измерений, контролируйте температуру на экране осциллографа/микровольтметра. При значимой разнице температур (более $0,1^\circ\text{C}$) следует дождаться установления теплового равновесия.

Учитывайте, что на положение груза может оказывать значительное влияние сухое трение (между зажимами 3 и направляющими 4). Уменьшить это влияние можно постукиванием по столу рядом с установкой — при лёгкой тряске груз опустится в положение равновесия.

5. Проведите измерение термического эффекта ΔT в адиабатическом растяжении при 8–10 различных удлинениях λ .
 - а. Перед началом опыта приведите резину в нерастянутое положение и дождитесь установления теплового равновесия внутри кожуха (3–5 минут). ЭДС на термопаре после установления равновесия примите за начало отсчёта, соответствующего равенству температур на концах термопары (это напряжение должно быть близко к нулю, но может отличаться от него из-за несовершенства пайки и внутренней ЭДС усилителя).
 - б. Установите упор 7 на требуемое расстояние и растяните резину, опустив платформу до упора. Растяжение следует проводить достаточно быстро, чтобы на теплообмен не повлиял на результат, и в то же время

достаточно плавно, чтобы минимизировать необратимые явления (оптимальное время 1–2 с).

- в. Измерьте скачок температуры от исходного уровня до максимума (например, с помощью курсорных измерений на экране осциллографа, см. техническое описание работы).
- г. Аккуратно верните резину в нерастянутое состояние и дождитесь установления исходного («нулевого») значения ЭДС термопары.
- д. Каждое измерение повторите не менее 2–3 раз.

6. Для 2–3 значений λ (из использованных в п. 5) проведите измерения зависимости температуры в результате адиабатического растяжения от времени $\Delta T(t)$. Предварительно настройте временную развёртку осциллографа так, чтобы ширина экрана соответствовала времени установления равновесия (~3–5 минут).

После проведения каждого опыта сохраните полученный график (сохраните на карту памяти или сфотографируйте). Полезно сразу измерить положение 6–8 точек на графике с помощью курсорных измерений на цифровом осциллографе.

Обработка результатов измерений

7. По результатам измерений п. 4 постройте графики зависимостей силы f от растяжения $\lambda = l/l_0$ в координатах $f(\lambda)$ и $f\left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2}\right)$. Проанализируйте полученные результаты. Можно ли с учётом погрешности опыта считать эти зависимости линейными? Подчиняется ли резина закону Гука и насколько точна модель (16)?

8. По полученным зависимостям вычислите модуль Юнга E резины при комнатной температуре. Оцените погрешность результата.

9. С помощью теоретической модели (16) рассчитайте работу силы f в зависимости от растяжения $A(\lambda)$.

10. По результатам п. 5 постройте график зависимости $\Delta T(A)$ приращения температуры ΔT (относительно температуры T_0 нерастянутой резины) в зависимости от работы A по её адиабатическому растяжению. Проверьте, является ли зависимость линейной. Определите теплоёмкость резиновой полосы образца и удельную теплоёмкость резины. Оцените погрешности.

11. По результатам п. 6 постройте графики зависимостей логарифма приращения температуры $\ln \frac{\Delta T}{T_0}$ от времени t . Экстраполируйте получившиеся зависимости к моменту начала растяжения и определите соответствующее приращение температуры образца. Рассчитайте аналогично п. 10 значение теплоёмкости резины и сравните результаты двух методов.

12. По полученным значениям теплоёмкости и модуля Юнга оцените коэффициент теплового расширения резины α . Сравните результаты с табличными данными для мягкой резины.

Вопросы к сдаче работы

1. Как внутренняя энергия резиновой полосы зависит от температуры и растяжения? Как объясняется эта зависимость с точки зрения молекулярной структуры резины?
2. Как изменяется энтропия резины при изотермическом растяжении? Выделяется или поглощается при этом тепло?
3. Что такое свободная энергия? Каков физический смысл свободной энергии? Получите функцию свободной энергии резины в модели (16).
4. Является ли адиабатическое растяжение резины в условиях проведенного опыта обратимым? Какие факторы вызывают необратимость? Какие результаты измерений свидетельствуют о необратимости?
5. Какие факторы оказывают влияние на точность измерения скачка температуры при растяжении? Почему экстраполяцию в п. 11 следует проводить именно в логарифмическом масштабе по оси ординат?
6. Рассмотрите резину в качестве рабочего тела идеальной тепловой машины. Нарисуйте (качественно) соответствующий цикл в координатах (f, l) и (T, S) .
7. Получите дифференциальное уравнение для адиабатического растяжения металлической проволоки, подчиняющейся закону Гука. Модуль Юнга E , теплоёмкость C_l и коэффициент теплового расширения α считать константами. Покажите, что такая проволока при адиабатическом растяжении охлаждается.
8. Получите уравнение состояния резины $f(l, T)$, приняв в качестве модели, что изотермический модуль упругости $K_T = l \left(\frac{\partial f}{\partial l} \right)_T$ не зависит от удлинения образца. Сравните результат с формулой (16). Можно ли данной моделью аппроксимировать ваши экспериментальные данные?
9. Пользуясь известными аналитическими выражениями (см. []) оцените по полученным экспериментальным данным: 1) разность удельных теплоёмкостей резины при постоянном натяжении и при постоянной длине $C_f - C_l$, 2) показатель адиабаты резины $\gamma = \frac{C_f}{C_l}$, 3) скорость звука в резине.

Литература

1. Э.В. Прут «Теплофизические свойства твёрдых тел». — М.: МФТИ, 2012.
2. * Г.М. Бартнев, С.Я. Френкель «Физика полимеров». — Л.: Химия, 1990. — Гл. 5–7.
3. * А.Д. Гросберг, А.Р. Хохлов «Статистическая физика макромолекул». — М. Наука, 1989. — Гл. 1.

ПРИЛОЖЕНИЕ А.

Модель идеальной полимерной сетки

Модель резины как идеальной полимерной сетки основана на представлениях, изложенных в описании в п. «Молекулярная структура резины».

Рассмотрим участок полимерной молекулы между двумя «сшивками», представляющий собой длинную цепочку из $N \gg 1$ мономерных звеньев, ориентированных друг относительно друга случайным образом. Пусть в некотором состоянии начало и конец участка составляют вектор $\vec{R} = (R_x, R_y, R_z)$. После растяжения материала по 3-м осям с коэффициентами $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ вектор, соединяющий концы цепочки, станет равен $\vec{R}' = (\lambda_x R_x, \lambda_y R_y, \lambda_z R_z)$.

Согласно основному положению статистической физики, энтропия цепочки пропорциональна логарифму количества способов, которым можно реализовать заданное состояние цепочки (статистическому весу состояния). Статистический вес в свою очередь пропорционален вероятности данного состояния, так что результирующее изменение энтропии можно вычислить как

$$\Delta S = k_B \ln \frac{w(R')}{w(R)}, \quad (19)$$

где $w(R)$ — плотность вероятности того, что расстояние между концами молекулы равно R .

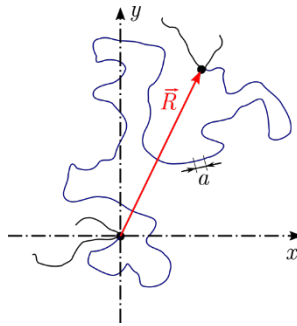


Рис. 4. Полимерная цепочка между двумя сшивками

Представим форму молекулы как результат случайного блуждания некоторой точки в пространстве, осуществляемого с шагом a (размер мономера) в случайном направлении, причём каждый шаг совершается независимо от предыдущего. Пусть \vec{r}_i — вектор случайного смещения на i -м шаге, такой что $|\vec{r}_i| = a$. Тогда расстояние между концами полимерной цепочки равно $\vec{R} = \sum \vec{r}_i$. Согласно *центральной предельной теореме*, вероятность того, что расстояние между концами цепочки будет лежать в области $[\vec{R}; \vec{R} + d\vec{R}]$, подчиняется *нормальному закону*, который в 3-х мерном случае имеет вид

$$w(\vec{R})d\vec{R} = \frac{1}{(2\pi\sigma)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\vec{R}^2}{2\sigma^2}\right) d\vec{R}. \quad (20)$$

Здесь $\sigma = \sqrt{\langle R_x^2 \rangle}$ — среднеквадратичное отклонение, определяемое «законом \sqrt{N} »:

$$\sigma^2 = \frac{1}{3} Na^2,$$

где коэффициент 3 отвечает размерности пространства ($\langle R^2 \rangle = \langle R_x^2 \rangle + \langle R_y^2 \rangle + \langle R_z^2 \rangle = 3\sigma^2 = Na^2$). Заметим, что формула (20) применима, только если расстояние между концами оказывается всё ещё много меньше длины цепочки: $R' \ll Na$. Если вначале $R \sim \sqrt{N}a$, то относительное растяжение должно удовлетворять неравенству $\lambda \ll \sqrt{N}$. Это — основное ограничение рассматриваемой здесь теории.

Подставляя (20) в (19), находим изменение энтропии отдельной полимерной цепочки при её аффинной деформации:

$$\Delta S/k_B = -\lambda_x^2 \frac{R_x^2}{2\sigma^2} - \lambda_y^2 \frac{R_y^2}{2\sigma^2} - \lambda_z^2 \frac{R_z^2}{2\sigma^2}.$$

Для получения энтропии среды нужно усреднить результат по возможным значениям \vec{R} . Учитывая, что $\langle R_x^2 \rangle = \langle R_y^2 \rangle = \langle R_z^2 \rangle = \sigma^2$, получим среднюю энтропию (в расчёте на одну цепочку):

$$\overline{\Delta S} = -\frac{k_B}{2} (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2). \quad (21)$$

Наконец, объём идеальной резины при деформации сохраняется, поэтому $\lambda_x \lambda_y \lambda_z = 1$, откуда $\lambda_x = \lambda$, $\lambda_y = \lambda_z = 1/\sqrt{\lambda}$, и мы приходим к использованной в работе формуле (15):

$$\overline{\Delta S} = -\frac{k_B}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right). \quad (22)$$

Основное ограничение данной модели состоит в том, что все цепочки в образце считаются достаточно длинными. В реальности часть цепочек может оказаться достаточно короткой, так что при достаточно большом растяжении эти цепочки выпрямятся и их дальнейшее растяжение будет сопровождаться изменением внутренней энергии (или даже необратимым разрывом связей). Это делает результат плохо применимым при слишком больших деформациях, приближающихся к пределу прочности образца. Также мы пренебрегли взаимодействием атомов друг с другом при разворачивании цепочек: электростатическим взаимодействием атомов соседних цепочек, а также слабыми изгибными напряжениями при изменении конфигурации цепочки. Эти факторы важны при малых деформациях, что на практике ограничивает область применимости модели значениями растяжения $\lambda > 1,1$.