

Entropiska krafter

speciellt hos gummi

Helena Engström

Självständigt arbete 12 hp

September 2011



Introduktion/motivering

En entropisk kraft är precis vad det låter som, en kraft som uppkommer på grund av att ett system vill öka sin entropi. Ett exempel på en entropisk kraft är den du känner när du försöker dra ut ett gummiband. Ett annat exempel är kraften en ideal gas fångad i en låda utövar på lådan.

Den första delen av arbetet kommer att behandla entropin hos gummi. Först tar vi fram ett uttryck för kraften som tenderar att dra ihop en bit gummi och ser vad som krävs för att den ska vara rent entropisk. Därefter undersöker vi ett experiment av Meyer och Ferri. Efter det tar vi fram två uttryck för entropin hos ett gummiband, ett termodynamiskt och ett med hjälp av statistisk fysik.

Den sista delen kommer att behandla en artikel skriven av Igor M. Sokolov i vilken han försöker visa att entropiska krafter i ett system uppkommer som följd av begränsningar eller tvång på en mikroskopisk nivå i systemet.

Sammanfattning

I arbetet definierar vi gummi utifrån dess elastiska egenskaper och kommer fram till att dess elasticitet och dess ovanliga egenskap att dra ihop sig när temperaturen ökar beror på polymerkedjornas förmåga att rotera kring sina fästpunkter och tendensen att vilja lägga sig i en oregelbunden form. Men andra ord öka sin entropi.

Vi kommer fram till vad som krävs för att kraften ett gummiband som hettas upp drar ihop sig med ska vara entropisk. Nämligen att den inre energin inte beror av de yttre variablerna utan bara av temperaturen. Vi verifierar att så är fallet genom att undersöka ett experiment.

Vi tar fram två uttryck för entropierna hos en bit gummi och jämför krafterna de skulle ge med uppmätta krafter. Vilket inte ger oss så mycket mer än en uppfattning om hur idealiserade våra räkningar egentligen är och hur mycket de skiljer sig från verkligt gummi.

Vi undersöker en artikel som med exempel försöker avmystifierade de entropiska krafterna genom att visa att de kan tas fram med hjälp av statistisk mekanik där de beskrivs som mekaniska motkrafter. Vi beräknar den inre energin för en ideal gas i en låda med en icke ideal vägg och undersöker hur denna förändras när väggen blir mer och mer ideal.

Abstract

Entropic forces, especially for rubber

In this work we define rubber from its elastic properties. We conclude that its elasticity and its unusual capacity to contract as the temperature increases is due to the polymer chains' ability to rotate around their attachment points and the tendency to get stuck in an irregular shape. In other words increase their entropy.

We discuss how the force contracting a rubber band, when heated, is entropic. Hence the internal energy does not depend on external variables, but only on the temperature. We verify that this is the case by examining an experiment.

We obtain two expressions for the entropy of a piece of rubber and compare the forces with the measured forces. Which did not give us much more than an idea of how idealized our calculations really are and how much they differ from real rubber.

We examine an article with attempts to demystify the entropic forces with several examples by showing that they can be deduced from statistical mechanics where they are described as mechanical counterforces. We calculate the internal energy of an ideal gas in a box with a non-ideal wall and examines how this changes when the wall becomes more and more ideal.

Gummits historia

Varför gummis elastiska egenskaper skiljer sig så mycket från andra fasta material började man intressera sig för under 1920-talet. Meyer, Valko och von Susich lade 1932 fram sin teori för gummis elasticitet och det är den allmänt accepterade teorin idag. De visade också utgående från sin teori att spänningen i en bit utdraget gummi är direkt proportionell mot den absoluta temperaturen. Detta innebär att gummi, till skillnad från till exempel metaller, tenderar att dra ihop sig när temperaturen ökar. Vi kommer att se senare att detta är direkt kopplat till att kraften bakom hopdragningen är entropisk.

Gummi består av långa polymerkedjor och de tre ovan nämnda förklarade dess elasticitet som förmågan hos kedjan att lägga sig i en oregelbunden form genom att utbyta energi mellan sina olika delar och närliggande atomer och förmågan hos länkarna att rotera. De menade alltså att gummis elastiska egenskaper enbart berodde på den molekylära strukturen.

Under samma år gjorde Busse en noggrann analys av de allmänna och generella villkor som krävs för att uppnå gummiliknande elasticitet. Han kom fram till att de finns tre sådana villkor:

1. Det måste finnas en molekyl som är en lång kedja vars länkar kan rotera fritt.
2. Det måste finnas svaga sekundära krafter som verkar mellan molekylerna.
3. Molekylerna måste vara fästa vid varandra på några få ställen längs kedjan och bilda ett tredimensionellt nätverk.

Dessa tre kriterier gör att det finns många variationer i den kemiska uppbyggnaden hos de material som klassificeras som gummi. Naturligt gummi uppfyller inte det sista av Busses kriterier och måste modifieras, kallat vulkanisering, för att det ska få de typiska gummiegenskaperna.

Om temperaturen sänks kommer länkarna till slut ha för lite termisk energi för att kunna rotera.

Då kommer gummit att förlora sin elasticitet, detta kallas glastillstånd. För vilken temperatur detta sker beror på den kemiska uppbyggnaden hos gummit. För ett vanligt gummiband ligger den kring -60°C .

Om man drar ut gummit för mycket kommer man slita sönder bindningarna som nämns i det tredje kriteriet och då ändra strukturen. Det finns alltså en övre gräns för hur mycket man kan dra ut gummit om man vill undersöka en reversibel process. Vilket vi kommer vilja göra.

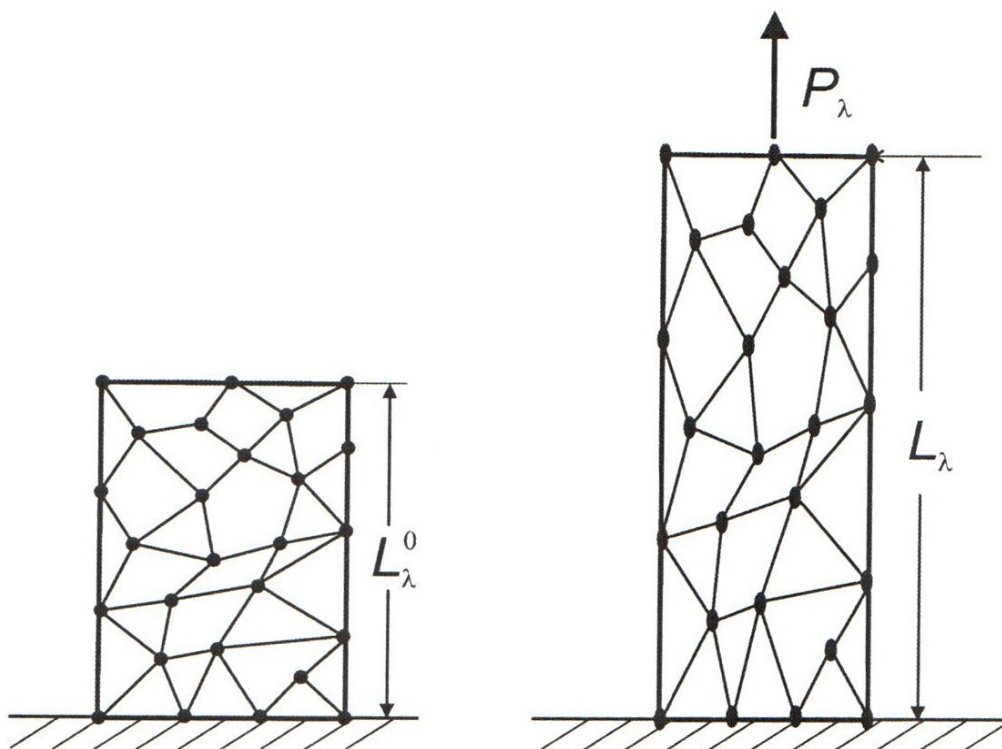
En kontinuerlig förändring i gummits struktur som kallas kristallisering sker också när temperaturen sänks och/eller gummit dras ut. Kristallisering innebär att fler och fler fästpunkter (de i kriterium tre) skapas och gör att gummit blir mer stabilt och det krävs mer kraft för att dra ut det en viss bit. När gummi dras ut förloras en viss del av energin tillförd som arbete som värmeförluster. Detta kallas hysteres och är ännu en sak man måste tänka på när man jämför riktigt gummi med idealt gummi. Fler intressanta fakta om gummi och referenser till originallitteratur hittas i Treloar [1]

Att dra i en bit gummi

I det här stycket vill jag visa hur man kommer fram till ett uttryck för kraften som tenderar att dra ihop ett utdraget gummiband, samt klargöra vilka experimentresultat som skulle stödja att kraften är rent entropisk. En allmän referens för detta avsnitt är Müller och Strehlow [2]

Föreställ dig en bit av ett godtyckligt fast material med elastiska egenskaper vars nedre ände är fixerad, se Figur 1. En kvasistatisk kraft börjar dra den övre fria änden uppåt så att materialet dras ut och blir deformerat. Att kraften är kvasistatisk innebär att utdragningen är homogen genom hela materialet, att kraften vi drar med alltid balanseras av en kraft som materialet försöker dra ihop sig med och att accelerationer, kinetisk energi och entropiproduktion är försumbara.

Enligt Figur 1 betecknas kraften som drar i materialet P_λ som alltså till beloppet är lika med kraften materialet drar ihop sig med. Längden när materialet är odeformerat är L_λ^0 och när det är deformerat L_λ .



Figur 1: Till vänster: godtyckligt fast material med elastiska egenskaper och längd L_λ^0 . Till höger: Samma material men nu utdraget till en längd L_λ . Bild från Müller och Strehlow [2], där kallad Fig 2.1.

Termodynamikens första och andra lag lyder $U = W + Q$ respektive $S \geq \frac{Q}{T}$ där U är den inre energin, W arbetet som utförs på systemet, Q det tillförda värmets, S entropin och T systemets temperatur.

För att ta fram ett uttryck för kraften skriver vi om lagarna som

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \dot{W} \quad \text{respektive} \quad \frac{dS}{dt} = \frac{\dot{Q}}{T} \quad (1)$$

Eftersom förloppet är kvasistatiskt och ingen entropiproduktion förekommer övergår den andra

lagen i en likhet. Arbete definieras som kraften multiplicerat med den förflyttade sträckan och vi kan därför i detta fall skriva

$$\dot{W} = P_\lambda \frac{dL_\lambda}{dt} \quad (2)$$

Genom att eliminera \dot{Q} och \dot{W} med hjälp av ekvation (1) och (2) erhåller man Gibbs ekvation för S

$$TdS = dU - P_\lambda dL_\lambda \quad (3)$$

På samma sätt kan vi få fram ett uttryck för den fria energin $F = U - TS$

$$dF = d(U - TS) = -SdT + P_\lambda dL_\lambda \quad (4)$$

Från ekvation (3) kan vi nu få fram ett uttryck för kraften

$$P_\lambda = \frac{\partial U}{\partial L_\lambda} - T \frac{\partial S}{\partial L_\lambda} \quad (5)$$

Det finns ett generellare sätt att ta fram kraften från den fria energin. Om vi väljer x till en godtycklig yttre variabel kan kraften skrivas som

$$f(x) = \frac{\partial F}{\partial x} = \frac{\partial U(x)}{\partial x} - T \frac{\partial S(x)}{\partial x} \quad (6)$$

Vilket är ett uttryck vi kommer att använda senare.

Anledningen till att vi tar fram kraften från den fria energin och inte från Gibbs energi är att vi vill ha kraften uttryckt i variablerna x (L i fallet vi betraktar nu) och T , för de är dessa variabler vi vill variera. Skulle vi istället använt Gibbs energi hade vi fått kraften uttryckt i S och L . Men variablerna vi kommer variera är L och T

Från ekvation (4) och villkoret att F måste vara en väldefinierad funktion, det vill säga de partiella andraderivatorna måste vara lika får vi

$$\frac{\partial S}{\partial L_\lambda} = - \frac{\partial P_\lambda}{\partial T} \quad (7)$$

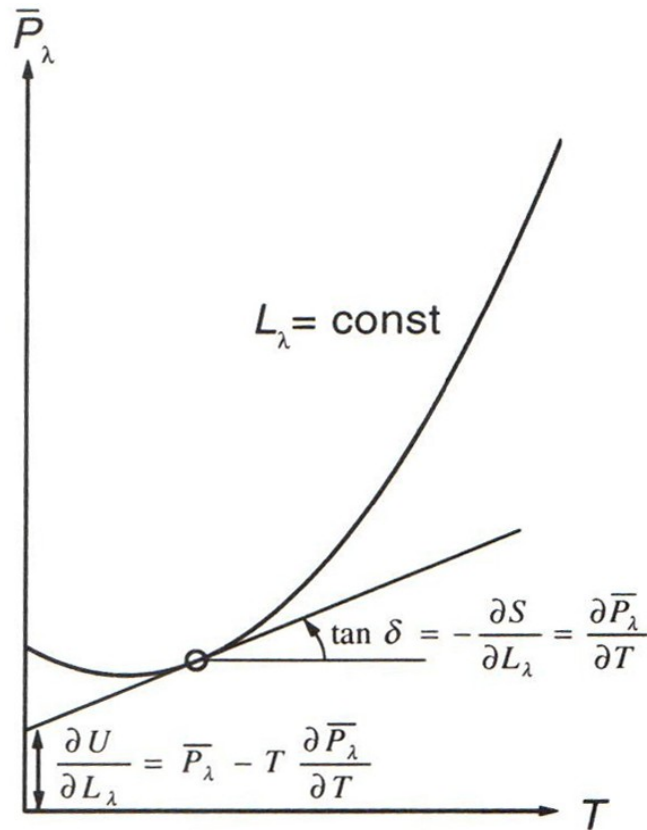
Eliminerar vi $\frac{\partial S}{\partial L_\lambda}$ mellan (5) och (7) får vi

$$\frac{\partial U}{\partial L_\lambda} = P_\lambda - T \frac{\partial P_\lambda}{\partial T} \quad (8)$$

Enligt ekvation (5), och mer generellt (6), är kraften uppdelad i en del som beror av den inre energin och en del som beror av entropin. Figur 2 visar hur kraften varierar med temperaturen för ett godtyckligt material när L_λ hålls konstant. Med hjälp av ekvation (5), (7) och (8) vet vi att lutningen hos tangenten representerar den entropiska delen av kraften medan avståndet mellan origo och punkten där tangenten skär y-axeln motsvarar den del av kraften som beror av den inre energin. Just

att kraften inte beror av den inre energin för entropiska krafter kan direkt ses från (6). Om $U=U(T)$ och alltså oberoende av x så beror kraften bara av de yttre variablerna genom entropitermen. Alltså en entropisk kraft.

Om experiment utförs där kraften mäts upp som funktion av temperaturen hos ett konstant utdraget gummiband borde alltså grafen bestå av en rak linje som går genom origo. Det är bara då som tangenterna till kurvans alla punkten skär origo. Detta experiment och dess resultat är vad nästa avsnitt kommer att behandla.



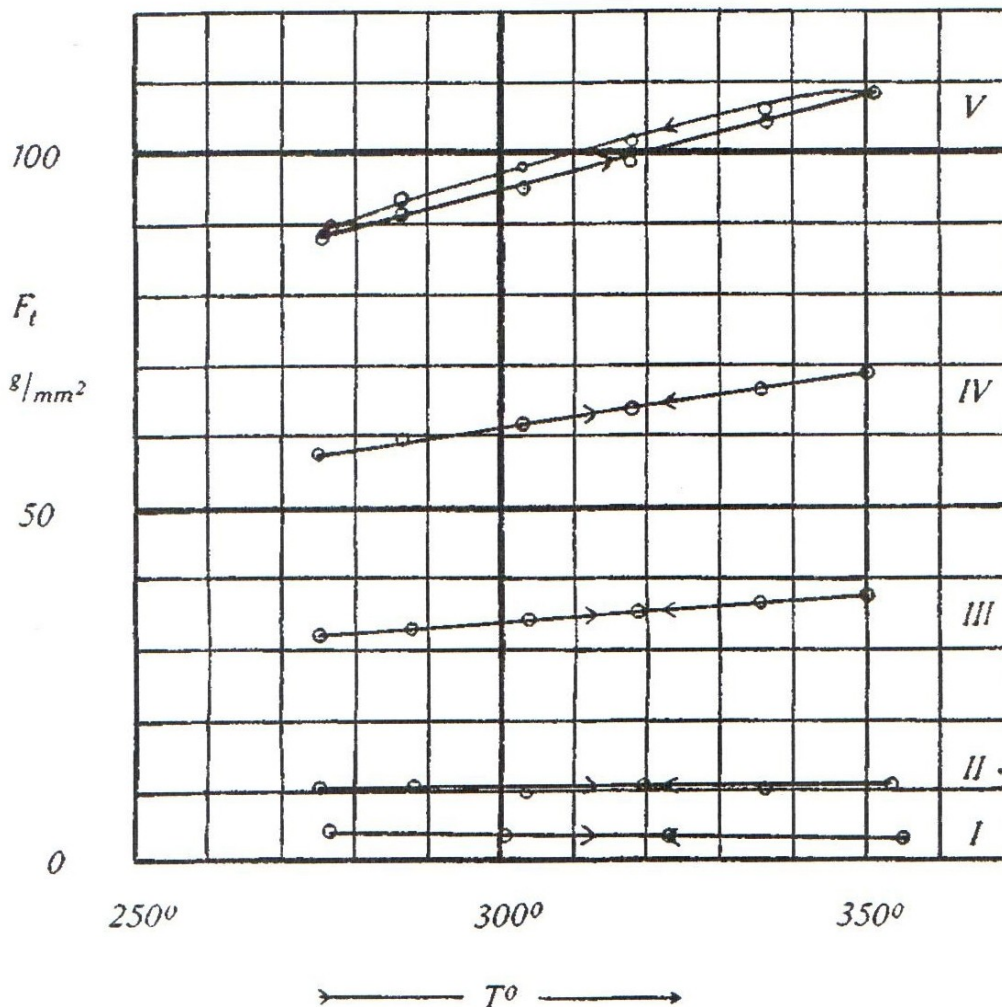
Figur 2: Kurva för spännkraften som funktion av temperaturen för ett godtyckligt material med elastiska egenskaper där utdragningen L_λ hålls konstant. Bild från Müller och Strehlow[2], där kallad Fig 2.2.

Ett experiment med gummi

Kurt H. Meyer och Cesare Ferri publicerade 1935 sin artikel *Sur l'élasticité du caoutchouc*, Om gummis elasticitet [4]. De genomförde experiment för att försöka bestämma den termiska koefficienten hos den elastiska kraften för gummi under reversibel utdragning.

De använde sig av två olika sorters gummi och undersökte den elastiska kraften som funktion av temperaturen vid olika utdragningar.

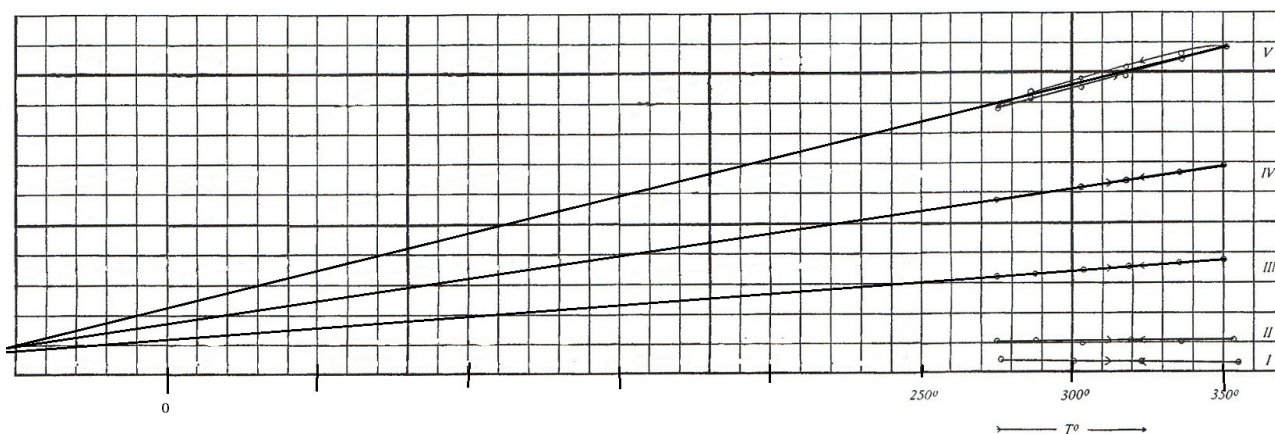
När gummi dras ut och hettas upp börjar polymerkedjorna i det att glida och spänningen minskar med tiden även vid konstant temperatur. Detta resulterar i en ickereversibel process. Meyer och Ferri använde sig av specialtillverkat gummi som snabbt uppnådde konstant spänning. De värmdes gummit till den högsta temperatur det skulle utsättas för under experimentet, väntade tills spänningen var så gott som konstant och tog därefter mätdata för de lägre temperaturerna.



Figur 3: Kurvor över spänningen som funktion av temperaturen för fem olika utdragningar. I = 4%, II = 11%, III = 33%, IV = 77% och V = 166%. Bild tagen från Meyer och Ferri [4].

Figur 3 visar deras mätresultat för spänningen som funktion av temperaturen under olika utdragningar. Figur 4 visar samma grafer extrapolerade ner till origo. För att kraften ska vara entropisk vet vi från ovanstående stycke att den inre energin måste vara oberoende av längden hos

gummit. Från ovanstående stycke vet vi också att detta innebär att dessa kurvor måste gå genom origo. I Figur 3 ser vi att kurvan som motsvarar utdragningen 4% har en negativ lutning. Detta beror på ett helt annat fenomen än det vi vill undersöka här. Nämligen gummis termiska expansion. Alltså att gummi expanderar när temperaturen ökar. Detta är också orsaken till att de extrapolerade kurvorna i Figur 4 skär spänningsaxeln en bit över origo. Eftersom volymexpansionen minskar spänningen mer för högre temperaturer så lutar inte kurvorna lika mycket i våra figurer som de skulle göra om man kunde bortse från detta fenomen. En grov uppskattning troliggör att kurvorna skulle gå genom origo om man bortsåg från volymexpansionen.



Figur 4: Extrapolering ner till origo av Figur 3. Gjord av Helena Engström.

Termodynamisk härledning av entropin för ett gummiband

De makroskopiska egenskaperna för ett gummiband som dras ut, och som vi kommer att använda i den här härledningen är: Gummibandets längd L , spänning τ , temperatur T och den inre energin U . Som vi sagt tidigare finns det en övre gräns för hur mycket vi kan dra ut gummibandet utan att den inre strukturen ändras. Vi kallar denna längd L_1 och längden av gummibandet när det inte är utdraget för L_0 .

Genom att använda det vi nu vet om gummi får vi två samband mellan dessa storheter.

Ett, när längden hålls konstant så ökar spänningen med temperaturen. Följer ur Meyer, Valko och von Susich teori och syns också tydligt i Meyer och Ferris graf (Figur 3).

Två, den inre energin är i stort sätt oberoende av längden. Vilket vi visat gäller för gummi. Det är ju just denna egenskap som gör materialet entropiskt.

Enklaste representationen av den andra punkten kan skrivas som: $U = aT$ där a är en konstant.

Den första punkten kan skrivas som: $\tau = bT(L - L_0)$ för $L_0 < L < L_1$.

Att förhållandet mellan spänningen och temperaturen är linjärt är inte givet men går att bevisa, givet att $U = aT$.

Först ska vi observera att spänningen är analog med ett negativt tryck, alltså $\tau \sim -P$, och längden är analog med en volym. Termodynamikens första lag i differentialform blir då:

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{\tau}{T} dL \quad (9)$$

För att S ska vara väldefinierad måste dess blandade andraderivator vara lika, alltså

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial L} = \frac{\partial^2 S}{\partial L \partial U} \quad (10)$$

vilket ger oss villkoret:

$$\frac{\partial}{\partial L} \left(\frac{1}{T} \right)_U = \frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{-\tau}{T} \right)_L \quad (11)$$

Vänsterledet i (11) är lika med 0 eftersom T är konstant då U är konstant. Eftersom U är linjär i T kan vi ersätta derivatan med avseende på U med derivatan med avseende på T . För att högerledet ska bli 0 krävs det att uttrycket som deriveras är oberoende av T vilket kräver att τ är linjärt beroende av T .

Integrerar vi (9) för energin mellan U_0 och U och längden mellan L_0 och L får vi:

$$S = S_0 + a \ln \frac{U}{U_0} - \frac{b}{2} (L - L_0)^2 \quad (12)$$

vilket är vårt slutgiltiga uttryck för entropin.

Allmän referens för detta avsnitt är Callen [3].

Härledning av entropin (statistisk mekanik)

Eftersom vi har en bra bild av hur gummi är uppbyggt ska vi nu försöka ta fram entropin utgående från modellen av långa polymerkedjor istället. Vi börjar med att ta fram entropin för en kedja och ut i från det tar vi fram entropin för hela gummibiten. Allmän referens för detta avsnitt är Müller och Strehlow[2].

I vår polymerkedja betecknar vi antalet länkar med N , varje länks längd med b , och kedjans totala längd (en rak linje som går från början av första länken till slutet av sista länken) med r . För att beskriva länkarnas riktning i rummet använder vi θ som vinkeln mellan länkens riktning och kedjans riktning (alltså riktningen hos r) och φ för vinkeln i planet vinkelrätt mot r . Antalet länkar som pekar i en riktning som beskrivs av θ och φ betecknas då $N_{\theta\varphi}$. Vi antar att N och $N_{\theta\varphi}$ är så pass stora att vi kan använda Stirlings approximation. Vi får två villkor för vår kedja

$$\sum_{\theta\varphi} N_{\theta\varphi} = N \quad \sum_{\theta\varphi} b \cos \theta N_{\theta\varphi} = r \quad (13a,b)$$

Entropin för hela kedjan ges av

$$S_K = k \ln W \quad \text{där} \quad W = \frac{N!}{\prod_{\theta\varphi} N_{\theta\varphi}!} \quad (14a,b)$$

Vi antar att fördelningen av $N_{\theta\varphi}$ maximerar entropin under bivillkoren (13a,b).

Vi maximerar

$$f(\alpha, \beta, N_{\theta\varphi}) = k \ln \frac{N!}{\prod_{\theta\varphi} N_{\theta\varphi}!} - \alpha \left(\sum_{\theta\varphi} N_{\theta\varphi} - N \right) - \beta \left(\sum_{\theta\varphi} b \cos \theta N_{\theta\varphi} - r \right) \quad (15)$$

där α och β är Lagrangemultiplikatorer.

Vi löser alltså

$$\frac{\partial f}{\partial \alpha} = \frac{\partial f}{\partial \beta} = \frac{\partial f}{\partial N_{\theta\varphi}} = 0 \quad (16)$$

Detta görs genom att först använda Stirlings approximation på den första termen i uttrycket för f . Det sista likheten i (16) ger till slut:

$$N_{\theta\varphi} = e^{-\frac{\alpha}{k}} \cdot e^{-\frac{\beta}{k} b \cos \theta} \quad (17)$$

Vi vill nu uttrycka α och β i termer av våra andra storheter och eliminerar α med hjälp av (13a), (13b) och (17). Vi får då

$$N_{\theta\varphi} = \frac{N e^{-\frac{\beta}{k} b \cos \theta}}{\sum_{\theta\varphi} e^{-\frac{\beta}{k} b \cos \theta}} \quad \text{och} \quad \frac{r}{Nb} = \frac{\sum_{\theta\varphi} \cos \theta e^{-\frac{\beta}{k} b \cos \theta}}{\sum_{\theta\varphi} e^{-\frac{\beta}{k} b \cos \theta}} \quad (18a,b)$$

Att vi väljer att eliminera α och inte β beror på att faktorn som innehåller α i (17) varken beror av θ eller φ . Faktorn går alltså att bryta ut ur summorna i (13a,b) och är därför mycket lättare att eliminera.

Med hjälp av Stirlings approximation och (14a,b) kan vi skriva om entropin som:

$$S_K \approx -k \sum_{\theta\varphi} N_{\theta\varphi} \ln \frac{N_{\theta\varphi}}{N} \quad (19)$$

sätter vi in (18a) i (19) får vi:

$$S_K \approx \beta r + N k \ln \left(\sum_{\theta\varphi} e^{-\frac{\beta}{k} b \cos \theta} \right) \quad (20)$$

Det är omöjligt att hitta β exakt men för att få fram ett approximativt förhållande mellan β och r skriver vi om (18b) som:

$$\frac{r}{Nk} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln \sum_{\theta\varphi} e^{-\frac{\beta}{k} b \cos \theta} \right) \quad (21)$$

För att kunna fortsätta gör vi om detta till en integral med antagandet att antalet sätt en länk kan vara orienterad på i intervallet φ, θ och $\varphi + d\varphi, \theta + d\theta$ är proportionell mot $\sin \theta d\theta d\varphi$. Vi låter Z beteckna proportionalitetsfaktorn. Då kan vi skriva:

$$\sum_{\theta\varphi} e^{-\frac{\beta}{k} b \cos \theta} = Z \int_0^{2\pi} \int_0^\pi e^{-\frac{\beta}{k} b \cos \theta} \sin \theta d\theta d\varphi = 4\pi Z \frac{\sinh \frac{\beta b}{k}}{\frac{\beta b}{k}} \quad (22)$$

Sätter vi in (22) i (21) får vi:

$$\frac{r}{Nb} = -\left(\coth \frac{\beta b}{k} - \frac{1}{\frac{\beta b}{k}} \right) \quad (23)$$

Ekvation (23) kan bara lösas analytiskt för små r/Nb . Vilket i vårt fall innebär att molekylen är mycket hoptrasslad. Funktionen i parentesen kallas en Langevinfunktion och går genom origo i ett $r/Nb, \beta b/k$ plan med lutningen en tredjedel. Man kan använda en Taylorutveckling för att visa detta. Vi får alltså:

$$\frac{r}{Nb} \approx -\frac{1}{3} \frac{\beta b}{k} \quad \text{vilket ger} \quad \frac{\beta}{k} = -3 \frac{r}{Nb^2} \quad (24a,b)$$

som är förhållandet mellan β och r vi letade efter. Sätter vi in (24a) och (22) i (20) får vi:

$$S_K = Nk \left(\ln 4\pi Z - \frac{r^2}{\frac{1}{3} N^2 b^2} \right) \quad (25)$$

Entropin; från polymerkedja till gummibit

Nu har vi ett uttryck för entropin för en av polymerkedjorna i gummibiten. För att få entropin för hela gummibiten börjar vi med att anta att vi har n stycken kedjor och går över till kartesiska koordinater så att: $r = \sqrt{\theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_3^2}$, och får entropin:

$$S_K = Nk \left(\ln 4\pi Z - \frac{\theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_3^2}{\frac{1}{3} N^2 b^2} \right) \quad (26)$$

Entropierna för hela gummibiten kan då skrivas som:

$$S_0 = \int S_K(\theta_1, \theta_2, \theta_3) z_0(\theta_1, \theta_2, \theta_3) d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 \quad (27)$$

i fallet när vi inte dragit ut gummibiten och:

$$S = \int S_K(\theta_1, \theta_2, \theta_3) z(\theta_1, \theta_2, \theta_3) d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 \quad (28)$$

i fallet när vi dragit ut gummibiten. Här är $z(\theta_1, \theta_2, \theta_3) d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3$ antalet avståndsvektorer i intervallet $\theta_1, \theta_2, \theta_3$ och $\theta_1 + d\theta_1, \theta_2 + d\theta_2, \theta_3 + d\theta_3$. Funktionen z_0 beskrivs på motsvarande sätt.

Vi vill nu ta reda på fördelningsfunktionerna z och z_0 och börjar med den senare.

I detta fall är gummibiten inte utdragen och därför isotropisk, vi antar då att fördelningsfunktionen bara beror av r . Vi antar också att antalet avståndsvektorer med längden r i nätverket är proportionellt mot antalet sätt att uppnå längden r . Vilket är: $W = e^{\frac{1}{k} S_K}$ så att

$$z_0(\theta_1, \theta_2, \theta_3) d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 = C e^{-\frac{\theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_3^2}{\frac{1}{3} N^2 b^2}} d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3, \quad (29)$$

där C är en konstant.

För att få fram C använder vi att $\int z_0(\theta_1, \theta_2, \theta_3) d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 = n$, där vi integrerar över alla θ från $-\infty$ till ∞ .

Det ger oss
$$C = \frac{n}{\sqrt{\frac{1}{3} \pi N b^2}^3}$$

Sätter vi in detta i (29) får vi:

$$z_0(\theta_1, \theta_2, \theta_3) d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 = \frac{n}{\sqrt{\frac{1}{3}\pi N b^2}} e^{-\frac{\theta_1^2 + \theta_2^2 + \theta_3^2}{\frac{1}{3}N^2 b^2}} d\theta_1 d\theta_2 d\theta_3 \quad (30)$$

För att hitta z måste vi först anta att varje avståndsvektor r deformeras på samma sätt som hela gummibiten. Vi betecknar L_λ som längden i riktningen gummibiten dras ut. L_λ^0 då den inte är utdragen och på motsvarande sätt döper vi gummibitens andra två dimensioner till L_μ respektive L_ν . Vi inför $\lambda = L_\lambda/L_\lambda^0$ som motsvarar utdragningen av gummit och får då förhållandet:

$$\begin{bmatrix} L_\lambda \\ L_\mu \\ L_\nu \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{\lambda}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{\lambda}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} L_\lambda^0 \\ L_\mu^0 \\ L_\nu^0 \end{bmatrix}$$

Förhållandena $\frac{L_\mu}{L_\mu^0}$ och $\frac{L_\nu}{L_\nu^0}$ är lika eftersom gummibiten är isotropisk och

$L_\lambda L_\mu L_\nu = L_\lambda^0 L_\mu^0 L_\nu^0$ gäller därför att vi antar att volymen inte förändras under utdragningen. När vi nu vet hur de olika dimensionerna förändras, alltså skillnaden mellan z och z_0 kan vi skriva:

$$z(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = z_0\left(\frac{1}{\lambda}\theta_1, \sqrt{\lambda}\theta_2, \sqrt{\lambda}\theta_3\right) \quad (31)$$

så att vi får:

$$z(\theta_1, \theta_2, \theta_3) = \frac{n}{\sqrt{\frac{1}{3}\pi N b^2}} \exp\left(-\frac{\frac{1}{\lambda^2}\theta_1^2 + \lambda(\theta_2^2 + \theta_3^2)}{\frac{1}{3}N b^2}\right) \quad (32)$$

Nu har vi allt vi behöver för att beräkna entropin enligt (27).

Insättning av (25) och (31) i (27) och integration över alla θ från $-\infty$ till ∞ ger oss till slut uttrycket:

$$S = nk \left(N \ln 4\pi Z - \frac{1}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right) \right) \quad (33)$$

Vilket är det sökta uttrycket för entropin. Allmän referens för detta avsnitt är Müller och Strehlow[2].

Jämförelse av de två entropierna

Vi har nu två olika uttryck för entropin i en bit gummi som blir utdragen. Det första:

$$S_1 = S_0 + a \ln \frac{U}{U_0} - \frac{b}{2} (L_\lambda - L_0)^2 \quad (12)$$

och det andra:

$$S_2 = nk \left(N \ln 4\pi Z - \frac{1}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right) \right) \quad (33)$$

(12) är alltså entropin vi fick fram genom en termodynamisk räkning och (33) är entropin från räkningen med statistisk mekanik. Vi vill nu jämföra dessa två uttryck och börjar med att skriva om dem som funktioner av den relativa utdragningen $\epsilon = \frac{L_\lambda - L_0}{L_0}$. Våra nya uttryck blir då:

$$S_1 = S_0 + a \ln \frac{U}{U_0} - \frac{b}{2} (L_\lambda - L_0)^2 = S_0 + a \ln \frac{U}{U_0} - \frac{b}{2} L_0^2 \epsilon^2 \quad (34)$$

respektive

$$S_2 = nk \left(N \ln 4\pi Z - \frac{1}{2} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right) \right) = nk \left(N \ln 4\pi Z - \frac{1}{2} \left((\epsilon + 1)^2 + \frac{2}{\epsilon + 1} \right) \right) \quad (35)$$

Om vi låter beloppet av ϵ vara mindre än ett kan vi utveckla den sista termen i (35) i en potensserie. Vi använder alltså att:

$$\frac{2}{1 + \epsilon} = \frac{2}{1 - (-\epsilon)} = 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-\epsilon)^n = 2(1 - \epsilon + \epsilon^2 + \dots) \quad (36)$$

Vi antar nu att ϵ är litet i den meningen att vi kan försumma termerna av högre ordning. Vi ersätter den sista termen i (35) med utvecklingen (36) och får då:

$$S_2 = nk \left(N \ln 4\pi Z - \frac{1}{2} \left((\epsilon + 1)^2 + 2(1 - \epsilon + \epsilon^2) \right) \right) = nk \left(N \ln 4\pi Z - \frac{3}{2} - \frac{3}{2}(\epsilon)^2 \right) \quad (37)$$

Nu är vi redo att jämföra entropierna och ser att båda är funktioner av den relativa utdragningen i kvadrat för små utdragningar.

För båda dessa härledningar har vi antagit att utdragningen är liten. I den termodynamiska härledningen sätter vi L_1 till en övre gräns för hur mycket gummibandet får dras ut för att uttrycket fortfarande ska stämma. I den andra härledningen antar vi först att uttrycket för hur länkarna är orienterade maximerar entropin, vilket stämmer sämre och sämre ju mer vi drar ut gummibandet. För att få fram det sista förhållandet mellan β och r antar vi också att kedjan är mycket hoptrasslad,

alltså inte utdragen särskilt långt.

Men, vilket av dessa två uttryck stämmer bäst överens med riktigt gummi? Det enda vi vet är att de stämmer överens för små utdragningar. Och eftersom vi härlett dem på de sätt vi gjort beskriver de riktigt gummi endast för små utdragningar.

För att undersöka för hur stora utdragningar de framtagna entropierna faktiskt gäller så tänkte jag nu beräkna spännkraften i gummi vars entropi beskrivs av de båda uttrycken och sedan jämföra dessa med värden som Meyer och Ferri kom fram till experimentellt.

Vi utgår från ekvation (6), vilken reduceras till

$$P_\lambda = -T \frac{\partial S}{\partial L_\lambda}$$

när vi antar att kraften är entropisk. Våra båda spännkrafter bli då:

$$P_1 = -\frac{\partial S_1}{\partial L} = b L_0^2 \epsilon \frac{\partial \epsilon}{\partial L} = b L_0^2 \epsilon \frac{1-L_0}{L_0} = b L_0 (1-L_0) \epsilon \quad (38)$$

för S_1 , och

$$P_2 = -\frac{\partial S_2}{\partial L} = nk \frac{1}{2} \left((\epsilon+1)^2 + \frac{2}{\epsilon+1} \right) = nk \frac{1-L_0}{L_0} \left(\epsilon+1 - \frac{1}{(\epsilon+1)^2} \right) \quad (39)$$

för S_2 .

ϵ [%]	P_1	P_2	P
4	0,3	0,3	0,3
11	0,8	0,8	1,2
33	2,5	2,0	3,2
77	5,8	3,8	5,9
166	12,4	6,6	8,9

Tabell 1: Första kolumnen: den relativa utdragningen i procent. Andra kolumnen: kraften som fås från S_1 normerad så att det första värdet är 0,3. Tredje kolumnen: kraften som fås från S_2 normerad på samma sätt som S_1 . Fjärde kolumnen: kraften från Meyer och Ferris experiment (för låga temperaturer) från Figur 3.

Hur bra slutsatser man kan dra från Tabell 1 kan diskuteras. För att kunna göra en ordentlig jämförelse skulle vi behövt fler värden att jämföra. I våra härledningar för uttrycken som till slut gett oss värden för P_1 och P_2 har vi betraktat idealt gummi och som vi tidigare nämnt antagit en liten utdragning. För att våra två uttryck för entropierna skulle stämma överens var vi också tvungna att anta att utdragningen var mindre än en procent. Om vi istället jämfört värden för utdragningar mellan noll och fyra procent kanske man kunnat dra en slutsats om vilken av entropierna som stämmer bäst överens med verkligheten.

Sokolovs exempel

Den här delen kommer att behandla en artikel av Igor M Sokolov som publicerades 2010 under titeln "Statistical mechanics of entropic forces: disassembly of a toy"[5]. Artikelns mål är att reda ut vad som ligger bakom de entropiska krafterna. Sokolov försöker med hjälp av flera exempel visa att de entropiska krafterna är Newtons motkrafter som hör ihop med mekaniska tvång eller villkor i systemet.

Han börjar med att beräkna motkraften som uppkommer när en polymerkedja dras ut. Hans resonemang påminner mycket om det vi använde när vi tog fram kraften för en bit gummi som dras ut. Han tar fram sannolikheten för att hitta änden av kedjan vid ett visst läge x som funktion av multipliciteten och antagandet att kedjan kan beskrivas som en slumpvandring.

Han antar också, som vi vid det här laget vet att den inre energin inte är beroende av de yttre variablerna.

För att få fram den sökta kraften använder han det generella uttrycket (6).

$$f(x) = \frac{dF}{dx} = -T \frac{dS}{dx}$$

Det slutgiltiga uttrycket för kraften blir alltså:

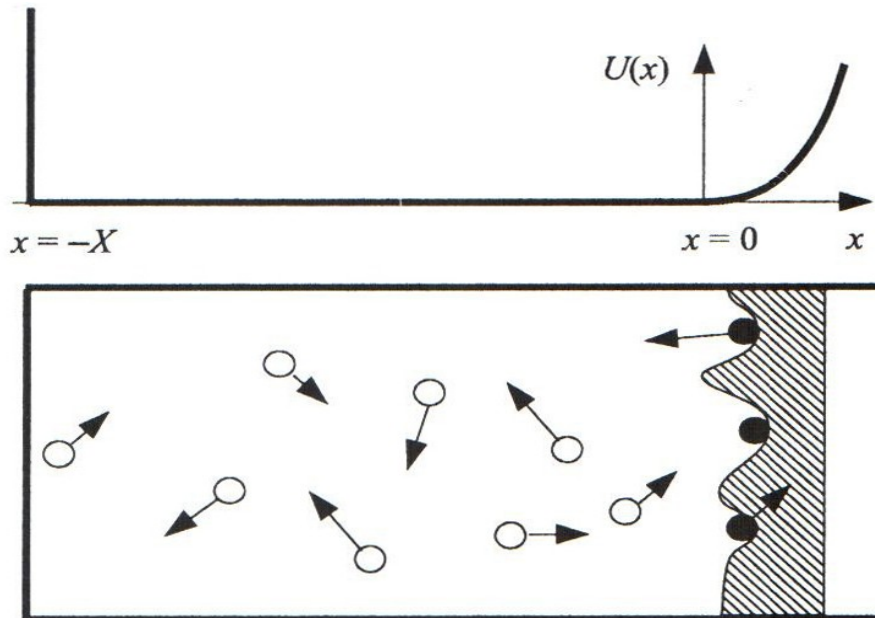
$$f(x) = k_B T \frac{d}{dx} \ln p(x) \quad (40)$$

Där minustecknet för enkelhetens skull inte är med eftersom kraftens riktning beror på valet av koordinatsystem.

Den här härledningen visar exakt på det Sokolov vill ta upp. Han beskriver detta som ett trolleritrick där man stoppar in en sak och får ut en annan utan att ha en aning om hur det går till, i detta fall var kraften kommer ifrån. Observera att (40) är framtaget med antagandet att kraften ska vara entropisk. Sokolovs mål är att ta reda på vilka slags krafter på mikroskopisk nivå som efter att man medelvärdes bildat över dem kan uttryckas som (40), alltså som rent entropiska krafter.

Ideal gas i låda med en ickeideal vägg

Sokolov tror att det som mystifierar de entropiska krafterna är att man går över till ett termodynamiskt resonemang förtidigt i härledningen. När man tar fram kraften från den fria energin verkar det som om upphovet till kraften enbart är att systemet vill öka sin entropi. För att ta reda på om det finns något alternativ till var kraften kommer ifrån härleder Sokolov ideala gaslagen för en gas i en låda med hjälp av statistisk mekanik. På detta sätt hoppas han kunna avmystifiera kraften.



Figur 5: Undre bilden: En ideal gas i en låda där den högra väggen inte är ideal. Övre bilden. Potentialen för den högra väggen. Bild från Sokolov[5].

Vår låda får vara en cylinder med den vänstra kanten (ideal vägg) placerad vid $-X$ och den högra (ickeideal vägg) vid 0 , enligt Figur 5. Väggnas area betecknas A så att cylinderns volym blir $V = XA$. Det enda som spelar roll för potentialen för den icke ideala väggen är att den är lika med noll då x är mindre än noll och att den går mot oändligheten då x går mot oändligheten. Sokolov väljer potentialen till:

$$\begin{aligned} U(x) &= 0 \quad \text{för} \quad -X < x < 0 \\ U(x) &= \frac{\kappa x^2}{2} \quad \text{för} \quad 0 < x \end{aligned} \quad (41)$$

Eftersom vi behandlar en ideal gas så interagerar inte partiklarna med varandra och vi kan betrakta fallet med bara en partikel i lådan.

Sannolikheten att partikeln finns vid x är:

$$P(x) = C \cdot e^{-\frac{U(x)}{k_B T}}$$

där C är en normaliseringskonstant som beräknas till:

$$C = \left[X + \sqrt{\frac{\pi k_B T}{2 \kappa}} \right]^{-1} \quad (42)$$

För $X \gg \sqrt{\frac{k_B T}{\kappa}}$ kan man approximera $C \approx \frac{1}{X}$. Vilket ger oss:

$$P(x) = \frac{1}{X} e^{-\frac{\kappa x^2}{2 k_B T}} \quad \text{för } x > 0 \quad (43)$$

Eftersom potentialen bara är beroende av x-koordinaten får vi sannolikheten som funktion av alla tre dimensioner genom att dela (43) med A .

$$P(x, y, z) = \frac{1}{AX} e^{-\frac{\kappa x^2}{2 k_B T}} = \frac{1}{V} e^{-\frac{\kappa x^2}{2 k_B T}} \quad (44)$$

För att få fram medelkraften som väggen utövar på partikeln beräknar vi:

$$f_x = \int_0^\infty -\frac{dU(x)}{dx} P(x, y, z) dx dy dz = \frac{1}{X} \int_0^\infty e^{-\frac{\kappa x^2}{2 k_B T}} \kappa x dx = \frac{k_B T}{X} \quad (45)$$

Från sannolikhetsfunktionen får vi $1/A$ och från integreringen får vi A så att de tar ut varandra. I näst sista ledet har vi en gaussisk integral. Observera att det sista uttrycket är oberoende av κ .

För att gå från kraften till trycket dividerar vi med arean A och för att gå till ett system med N partiklar multiplicerar vi med N och har då tagit fram den ideala gaslagen $PV = NkT$.

I gränsen κ går mot oändligheten har vi fallet med en ideal låda och eftersom det sista uttrycket i (45) inte beror av κ blir resultatet exakt detsamma. När vi gör beräkningen på det här sättet ser vi var kraften kommer ifrån. Vi medelvärdesbildar över kraften som väggen utövar på partiklarna och kraften vi söker är den tillhörande motkraften, som alltså är helt mekanisk.

Som vi vet krävs det att den inre energin enbart är beror av temperaturen för att kraften ska vara entropisk och detta uppfylls automatiskt när vi använder (40) för att beräkna kraften. Men eftersom vi tagit fram kraften för lådan med hjälp av statistisk fysik vet vi nu ingenting om den inre energin. Så det passar bra att nu undersöka hur den ser ut i fallet en ideal gas i en låda med en icke ideal vägg.

För att beräkna den inre energin behöver vi:

$$E'(x, p) = \frac{p^2}{2m} + U(x) \quad (46)$$

och från Sokolovs exempel får vi:

$$P(x) = \frac{1}{L + \sqrt{\frac{\pi k_B T}{2 \kappa}}} e^{-\frac{U(x)}{k_B T}} \quad (47)$$

där vi för tydlighetens skull skulle döpt om X till L och $U(x) = \frac{\kappa x^2}{2} \cdot \theta(x)$ där $\theta(x) = 0$ för $x < 0$
 $\theta(x) = 1$ för $x > 0$.

Alltså Heavisides θ -funktion. Vi har också tagit tillbaka den ursprungliga normaliseringskonstanten för att konsekvent kunna undersöka hur energin beter sig när κ går mot oändligheten.

Vi behöver också sannolikheten att en viss partikel har rörelsemängden p :

$$P(p) = D e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} \quad (48)$$

där normaliseringskonstanten $D = (2m\pi k_B T)^{-\frac{1}{2}}$ så att

$$P(p) = (2m\pi k_B T)^{-\frac{1}{2}} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} \quad (49)$$

Inre energin för vårt system blir då:

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-L}^{\infty} E'(x, p) P(x, p) dx dp \quad (50)$$

där

$$P(x, p) = P(x) \cdot P(p)$$

Integralen vi ska beräkna är alltså:

$$E = \frac{1}{L + \sqrt{\frac{\pi k_B T}{2\kappa}}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-L}^{\infty} \left(\frac{p^2}{2m} + U(x) \right) e^{-\frac{U(x)}{k_B T}} e^{-\frac{p^2}{2mk_B T}} dx dp \quad (51)$$

Integralen är inte separabel och det är viktigt att komma ihåg att potentialen för väggen beskrivs med hjälp av Heavisides θ -funktion. Det blir fem Gaussiska integraler och håller man tungan rätt i mun när man beräknar dem får man:

$$E = \frac{k_B T}{2} \cdot \frac{L}{L + \sqrt{\frac{\pi k_B T}{2\kappa}}} + \sqrt{\frac{\pi}{2\kappa}} \frac{(k_B T)^{\frac{3}{2}}}{L + \sqrt{\frac{\pi k_B T}{2\kappa}}} \quad (52)$$

För att undersöka vad som händer med det här uttrycket då κ går mot oändligheten utvecklar vi det på samma sätt som när vi jämförde entropierna, alltså med en potensserie. När κ går mot

oändligheten kommer roten $\frac{\sqrt{\frac{\pi k_B T}{2\kappa}}}{L}$ att vara liten. Vi döper om roten genom L till x för

tydlighetens skull och kan då skriva:

$$\frac{1}{1 - (-x)} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n = 1 - x + x^2 \dots \quad (53)$$

Sätter vi in (53) i (52) får vi:

$$E = \frac{k_B T}{2} \cdot (1 - x + x^2 \dots) + \frac{x}{L} (k_B T) \cdot (1 - x + x^2 \dots)$$

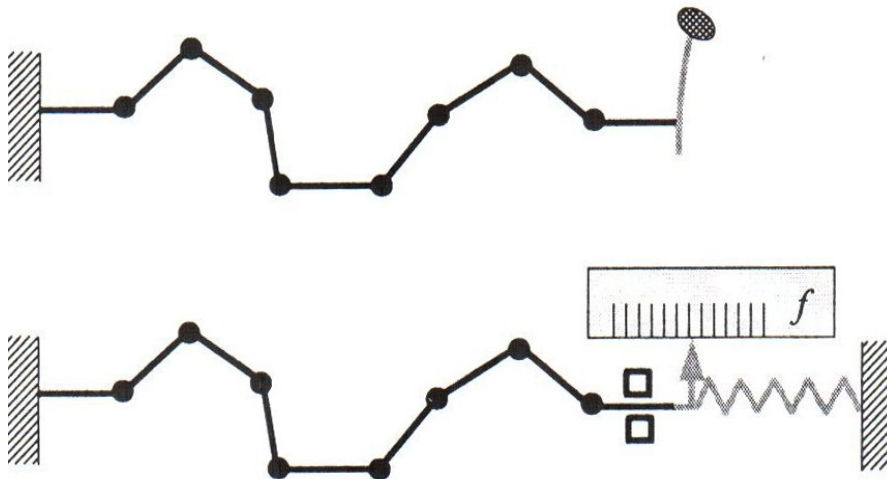
Utför vi multiplikationerna och skriver tillbaka x som roten genom L får vi det slutgiltiga uttrycket för E :

$$E = \frac{k_B T}{2} + \frac{(k_B T)}{2} \cdot \frac{\sqrt{\frac{\pi k_B T}{2 \kappa}}}{L} \quad (54)$$

Låter vi κ gå mot oändligheten blir $E = \frac{k_B T}{2}$, vilket är den inre energin vi förväntar oss för en ideal gas i en låda. Men om lådan inte är helt ideal, alltså när κ inte går mot oändligheten så beror den inre energin av L . Kraften blir alltså mer och mer entropisk ju större κ är. Och bara i gränsen κ går mot oändligheten blir den rent entropisk.

Sokolovs andra exempel

I de sista exemplen Sokolov tar upp använder han sig av (40) för att ta fram den gällande kraften. Han börjar med att på två olika sätt ta fram kraften som en polymerkedja drar ihop sig med. Först låter han kedjan sitta fast i ena änden och beräknar sannolikheten för att hitta den andra änden vid en viss position. Övre bilden i Figur 6. Sedan tänker han sig att han mäter kraften som kedjan vill dra ihop sig med istället. Nedre bilden i Figur 6.



Figur 6: En polymerkedja som är fixerad i en vägg. Övre bild: kedjan är fastspikad. Nedre bild: kedjans ände är kopplad till en fjäder. Sokolov[5].

Med de här två exemplen vill Sokolov visa att man erhåller uttrycket för medelkraften, (40) genom att medelvärdesbilda över mekaniska krafter på mikroskopisk nivå.

Hans första exempel är mycket likt det vi gjort tidigare för polymerkedjor. Men i det andra exemplet, den undre figuren, introducerar han ännu en gång en potential, i det här fallet en fjäderpotential för att mäta kraften. Om man jämför detta exempel med den ideala gasen kan man gissa sig till att även denna kraft blir entropisk först när potentialen går mot noll.

Även i sitt sista exempel som han kallar Fick-Jacobs uppställningen använder han sig av en potential för att ta fram ett uttryck för kraften. Fick-Jacobs uppställningen handlar om hur kolloidpartiklar uppför sig i en kanal med varierande genomskärningsyta.

Diskussion/Slutsats

Vad är det då vi har kommit fram till? Vi har definierat gummi utifrån dess elastiska egenskaper med Meyer, Valko, von Susich och Busse och kommit fram till att dess elasticitet och dess ovanliga egenskap att dra ihop sig när temperaturen ökar beror på polymerkedjornas förmåga att rotera kring sina fästpunkter och tendensen att vilja lägga sig i en oregelbunden form. Men andra ord öka sin entropi.

Vi har med Müller och Strehlow kommit fram till vad som krävs för att kraften ett gummiband som hettas upp drar ihop sig ska vara entropisk. Nämligen att den inre energin inte beror av de yttre variablerna utan bara av temperaturen. Vi visade också experimentellt att så är fallet med Meyer och Ferri.

Med hjälp av först Callen och sedan Müller och Strehlow tog vi fram två uttryck för entropierna hos en bit gummi och jämförde krafterna de skulle ge med Meyer och Ferris uppmätta krafter. Vilket inte gav oss så mycket mer än en uppfattning om hur idealiserade våra räkningar egentligen är och hur mycket de skiljer sig från verkligt gummi.

Vi följde Sokolov som med sina exempel avmystifierade de entropiska krafterna genom att visa att de kan tas fram med hjälp av statistisk mekanik där de beskrivs som mekaniska motkrafter.

Men vad har vi egentligen kommit fram till vad gäller de entropiska krafterna?

Som vi sett i både avsnittet ”att dra i en bit gummi” och Sokolovs inledande resonemang blir en kraft entropisk om den inre energin inte beror av de yttre variablerna.

Tar vi fram kraften från den fria energin får vi, som vi sett tidigare:

$$f(x) = \frac{\partial U}{\partial x} - T \frac{\partial S(x)}{\partial x} \quad (6)$$

Där kraften är entropisk om den bara beror av de yttre variablerna genom entropitermen. Alltså den inre energin beror bara av temperaturen.

Vi såg att för den ideala gasen i en icke ideal låda blev kraften rent entropisk då lådan blev ideal. Innan lådan blev ideal hade partiklarna en potentiell energi då de befann sig i väggen. Men när väggen blev ideal beskrev hela lådan istället ett tvång på partiklarna. De måste befinna sig mellan $-L$ och noll och får inte befinna sig någon annanstans.

Samma sak händer för polymerkedjan. Vi antar att länkarnas längd alltid är lika med b . Deras längd får inte variera. Hade den fått göra det hade länkarna fått en potentiell energi, den inre energin hade då berott på länkarnas längd och kraften hade inte varit rent entropisk längre.

Entropiska krafter uppkommer alltså i system där delarna på mikroskopisk nivå inte har någon potentiell energi och istället är begränsade av tvång. Och som Sokolovs exempel antyder är kraften då en medelvärdesbildning av Newtons motkrafter av krafterna tvånge utövar på systemen.

Referenslista

- [1] Treloar L R G 1949 *The physics of rubber elasticity* (Oxford: Clarendon press)
- [2] Müller I och Strehlow P 2004 *Rubber and rubber ballons* (Berlin: Springer)
- [3] Callen H B. 1985 *Thermodynamics and an introduction to thermostatics* 2:a upplagan (Singapore: John Wiley & sons)
- [4] Meyer K.H, Ferri C 1935 *Sur l'élasticité du caoutchouc* Helv. Chim. Acta **18** 570
- [5] Sokolov I M 2010 *Statistical mechanics of entropic forces: disassembling a toy* Eur.J.Phys. **31** 1353-1367