エントロピー的な力 — ゴム弾性と気体の圧力

分子間に働くミクロな力ではなく，熱運動をする分子の集団としての性質（熱力学第二法則）に起因する力を，**エントロピー的な力**という。たいていの熱力学の教科書では教育的な例として**ゴム弾性**が出てくるが，実は熱力学の冒頭に現れる**気体の圧力**が典型的な例である。エントロピー的な力に言及する以上，圧力のことにも触れてほしいが，自明なためか，エントロピーが少し後になって出てくるためか，見過ごされていることが多いように思う。『熱力学』講義ノートの 46 ページは少々説明不足であったので，修正・補足しておく。(2003/8/21)

ゴム弾性　ゴム糸の**長さ**が x のとき働く**張力**を f とすると，$\mathrm{d}x$ だけ引き延ばす際になされる仕事は $f\mathrm{d}x$ であるから

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + f\mathrm{d}x\ ,\ \ \mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + f\mathrm{d}x \tag{1}$$

この場合のマクスウェル関係式は以下で与えられる：

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_x = -\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T \tag{2}$$

張力 f は必ずしもゴム糸の伸びに比例はしないが，温度および長さの <u>ある範囲</u> で，以下のような理想的性質をもっていることが，実験事実として知られている：

(a) 張力 f は長さ x とともに増大する：　$\left(\dfrac{\partial f}{\partial x}\right)_T > 0$

(b) 張力 f は温度 T に比例する：　$\dfrac{f}{T} = \alpha(x) \quad (\alpha > 0)$

このとき，Maxwell 関係式 (2) により

$$\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T + f = -T\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_x + f = -T^2\left(\frac{\partial (f/T)}{\partial T}\right)_x = 0 \tag{3}$$

すなわち，**内部エネルギーは長さによらず**，温度だけで決まる。温度を一定に保っている場合，外からなされた正の仕事 ΔW はエントロピーの減少をもたらすだけで，エネルギーの変化にはならない：

$$T = \text{一定のとき,}\quad \mathrm{d}S = -\frac{\Delta W}{T} \tag{4}$$

逆にエントロピーが増大するとき，外に対して <u>相当分</u> の正の仕事（$= T\mathrm{d}S$）をする。

以上の熱力学関係式は，$x \to V,\ f \to -P$ と置けば**理想気体**と全く同じ構造である。ゴムが縮むことが，気体が膨張することに対応しているだけである。このような系では，熱力学に現れる**一般的な力**のある部分は，あとで統計力学的な考察をするように，分子間のミクロな相互作用ではなくて，熱力学第二法則による分子の集団としての性質に起因する。この種の力を**エントロピー的な力**であると言う。

ゴム糸については，さらに予想外の性質が導かれる（ノートから一部割愛）。関数関係にある 3 変数の間の偏微分公式，および逆数公式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S\left(\frac{\partial x}{\partial S}\right)_T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x = -1 \quad \text{および} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial S}\right)_T = 1\Big/\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T \tag{5}$$

より

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T\Big/\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_x\Big/\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x = \frac{\alpha T}{C_x} > 0 \tag{6}$$

すなわち，**断熱的に引き延ばすと温度が上がり，縮むと温度が下がる。**（**注：**比熱は常に正）

── ものの本に「ゴム糸の中間あたりを口にくわえて舌で触れておき，両手でピンと延ばしておいて手を離すと，ゴム糸が冷たくなるのがわかる。」と書いてあった。もの好きなのでさっそく試してみたが，はねたゴム糸が口の周りをムチ打って痛いせいか，温度変化を感じることはできなかった。しかし考えてみればこれは負荷のかからない理想気体の**断熱自由膨張**と同じで，内部エネルギー不変，したがって温度も不変ではないのかね？まんまと著者の悪戯心にはめられたのだ，きっと！

エントロピー力の統計力学的理解　熱力学第二法則によれば，孤立した系（断熱系）の自然な変化は，エントロピーが増大する方向に起きるという確実な傾向をもつ。**気体**の場合，体積が増えると分子が占めることができる「席」が増え，分子の配置の可能な組み合わせ数が増える。したがって状態数[1]（つまりエントロピー）は体積 V の増加関数である。この結果，熱運動している分子の集団は，放っておけば必ず広がろうとする。これを閉じ込めるためには容器を必要とし，閉じ込めた容器の壁は力を受ける。これが**圧力**として観測[2] される。このように気体の圧力の本質は，決して電子やイオン気体で働くクーロン斥力のような粒子間のミクロな相互作用ではない。（もちろん，有限密度の実在気体では分子間力が影響を与える。圧力のこの部分を**内圧**[3]と呼ぶことがある。）

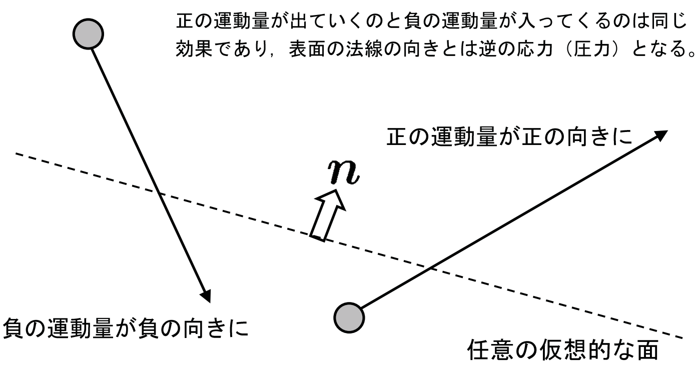
---

[1] 正確には状態数の座標部分。分子間の相互作用がなくてエネルギー E が運動エネルギーだけの場合は，体積を V として状態数は運動量部分 $W_1(E)$ と座標部分 $W_2(V)$ の積になり，エントロピーは $S(E,V) = k\log W_1W_2 = k\log W_1(E) + k\log W_2(V) = S_1(E) + S_2(V)$ のように和で表される。（k はボルツマン定数）この場合，温度 T は

$$T^{-1} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = \frac{\mathrm{d}S_1}{\mathrm{d}E}$$

で決まり，エネルギーだけの関数になるから，その逆関数として内部エネルギーは温度だけで決まり，体積には依存しない。すなわち，$(\partial U/\partial V)_T = 0$（理想気体の**ジュールの法則**）。このとき，(b) に対応して P/T が体積だけで決まることが，実験事実としてではなく統計力学の結論として導かれる。以下のゴム弾性の理想化モデルの場合も，事情は全く同様である。

[2] **圧力**は温度と同じく系の**状態量**である。気体の内部で任意の仮想的な面を介して隣接する部分が及ぼし合う**応力**としての圧力は，単位時間に単位面積を通過する運動量の反跳で与えられる。面の一方から見ると，面の法線方向に対して正の運動量をもつ分子が正の向きに，負の運動量をもつ分子が負の向きに平等に通過するから，衝突／跳返りで**壁**に与える力積と同じになる。面の裏側から見ても，さらに面がどの方向を向いていても事情は同じである。これは等方的な応力の特徴であり，この場合に限って**スカラ量**と見なすこともできる。応力は力とは違い一般に**テンソル量**であって，面の（受ける応力を考えている側に対して外向きの）法線ベクトルと面積（あわせて**面積ベクトル**）をかけて初めて，向きをもったベクトル量の力になる。



[3] 一般には，$P\mathrm{d}V = T\mathrm{d}S - \mathrm{d}U$ より

$$P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

の第 1 項がエントロピーの体積依存性による**エントロピー力**，第 2 項が分子間力の位置エネルギーから生じる**内圧**である。

ゴム弾性の説明に用いられる理想化モデルは，3 次元的に自由回転できるジョイントで連結された棒状の要素から成る鎖状高分子[4]である。この場合に，鎖を伸ばしていくと要素分子が身動きできる空間が限定されて**窮屈**になり，要素分子の可能な配置の状態数が減っていくことが容易に想像できよう。つまり，気体を圧縮して分子が占めることのできる席を減らして窮屈にしていくときと同じ効果である。ゴム糸においては気体とは逆に長さが縮む方が，より自由になるのである。これがゴムの**張力**の本質である。決して要素分子の間に金属バネのような引力が働いているわけではない。（もちろん，実際のゴム糸では，ある長さまで縮むと張力が働かなくなり，ゴム塊のように圧縮すると反発力が働くなど，要素間の相互作用が顔を出すことは言うまでもない。）

[4] 久保亮五『大学演習　熱学・統計力学』（裳華房）6 章に演習問題 [17] あり。長さ x を与えて状態数を求めるミクロカノニカルの方法では，どう計算したらよいか途方に暮れると思うが実際手ごわい。温度 T ($\beta = 1/k_{\mathrm{B}}T$) と張力 f を与えて長さ $x = \sum_i x_i$（各要素の長さの x 成分の和）はフリーにするカノニカル分布を用いると，各要素は独立とみなすことができて，常磁性体に対するランジュバンの古典スピンモデルと同じ計算になり，(a)，(b) 以下の性質を示す厳密な解が求まる。