エントロピー弾性

2022 年 9 月 7 日

1　エントロピー弾性の導出

エントロピー弾性とは，エントロピー増大則に従って，外力によって規則正しく並んでいた分子が不規則的な配列に戻ろうとする性質のことであった。エントロピー弾性に関する説明はさまざまなサイトで取り上げられているが, いまいち分かりづらいものばかりである. ここでは, エントロピー弾性の最もわかりやすい形である ゴムの張力 (弾性) がゴムの温度上昇により増大するとことを確認してエントロピー弾性についての理解を深めることにする.

ここで，張力 X が温度上昇によって増大することを示す。

今，一定の長さ l に保ったゴム糸の張力 X が温度変化に依存する，すなわち

$$X = AT \tag{1}$$

とする。A は l によって決まる定数で T は絶対温度とする。この時，内部エネルギーを U，エントロピーを S，Helmholtz の自由エネルギーを $F(T, l)$ とすると，

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l = -S \tag{2}$$

$$U = F + TS = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_l \tag{3}$$

外からの微小仕事 $d'A$ は長さの変化に対して，

$$d'A = X\,dl \tag{4}$$

であることに注意して，

$$X = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T \tag{5}$$

式 (3) より，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T - T\frac{\partial^2 F}{\partial l \partial T} = X - T\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_l \tag{6}$$

となる。また，式 (2) より，

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -\frac{\partial^2 F}{\partial l \partial T} = -\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_l \tag{7}$$

となるので，式 (1) より $X = AT$ を式 (7) に代入すると，

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -A \tag{8}$$

が得られる。ここでエントロピー弾性とはエントロピー増大則に従って，分子が不規則的な配列に戻ろうとする性質のことであった。このことから，エントロピー S は長さ l とともに減少すると考えることができ，式 (8) は負である必要がある。すなわち，

$$A > 0 \tag{9}$$

が得られ，式 (1) より張力は吸熱によって増加したと考えることができる。　また，式 (6) に式 (7) を代入すると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = 0 \tag{10}$$

が得られ，これはゴムの内部エネルギー U は温度だけの関数であるということわかる。なお，逆に実験によって式 (1) および式 (9) という関係が得られれば，エントロピー弾性を導出することができる。