

ゴム弾性を統計熱力学の講義に使う

熱力学を学んだ人の多くは、エネルギーは容易だがエントロピーは難解だと思った経験があるだろう。この違いは保存則の有無に関係するのではないだろうか。日常生活でエネルギー保存則の実例は無数に見かけるが、エントロピーが保存されるような変化にはまず出会わない。やかんの熱はガスコンロの炎からきたものであるし、坂道を下る自転車の運動エネルギーは位置エネルギーの変った姿である。ブレーキをかけると、さらに熱エネルギーへと変わる。それらの総和が常に一定であることは、誰も一々チェックしないが容易に信じられる。これに対して、日ごろ出会う熱現象においてエントロピーは常に増大し、一定のものとして捉えることができない。なぜそうなのかと言えば、通常の熱現象は巨視的な距離を熱が伝わることを見ているのだが、それは不可逆過程そのものだからである。もし可逆的な熱現象があれば、その場合に限り「エントロピー保存則」が成立し、そのときエントロピーはエネルギーと同じくらい解りやすくなるのではなからうか。

うれしいことにそのような可逆的な熱現象が身近な輪ゴムの中にある。輪ゴムを数倍に引き伸ばして、すぐに唇の近くの膚に触れると少し暖かく感じられる。また引き伸ばしたまま1分くらい空気中で冷まし、その後収縮させて膚に触れると少し冷たい。

ここではゴムの伸縮に伴う温度変化が可逆的であることを示す実験を紹介する。Fig. 1に示すように、輪ゴム（幅10 mmくらいの幅広いのがよい）を折りたたんで、その上端をスタンドに固定し、下端をバネ秤で引き下げる。輪ゴムの間に細い熱電対を挟んで、温度変化を測定する。ゴムの伸縮によって熱電対が動かないよう、ゼムクリップで2枚のゴムを挟むとよい。クリップが熱電対の温度変化を邪魔しないくらい離れたところで留めること。熱電対の他端は適当な金属片に粘着テープで熱接触させて置く。輪ゴムは風除け円筒（OHPシート製）で覆う。熱電対は0.1 mm径のクロメル・コンスタンタ

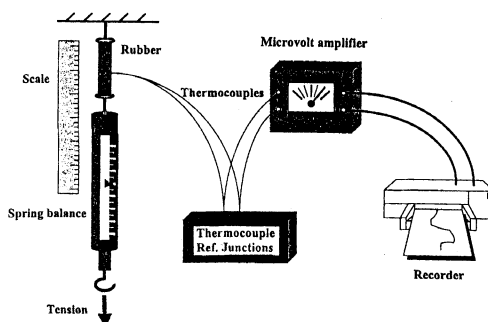


Fig. 1. Experimental set-up for demonstration of the mechano-caloric effect in rubber.

ンを用いた。μV増幅器で信号を増幅し、レコーダーに描かせる。デジタル電圧計とパソコンでもよい。

実験結果をFig. 2に示す。ゴムを伸ばすと温度が上がり、縮めると同じだけ温度が下がることが見て取れる。したがってこの温度変化に際して「エントロピー保存則」が成り立っているのである。なおベースラインのずれは、温度変化が速いので、あまり気にならない。

温度と伸長の関係は次式で与えられる。 S, T, l は輪ゴムのエントロピー、温度、長さである。

$$\left[\frac{\partial T}{\partial l} \right]_S = - \frac{\left[\frac{\partial S}{\partial l} \right]_T}{\left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_l}$$

ゴムを形作る炭化水素高分子は炭素-炭素-重結合の回りに回転でき、360度の中に3つの安定位置がある。そのうちのどれをとるかにに関して無秩序性がある。ポリエチレンを考えると、すべての結合がトランス位置にある場合、末端間距離は最も長くなる。そのとき無秩序性は完全に失われ、エントロピーはゼロとなる。したがって上式の分子は負の量である。他方、分母は常に正であるので $(\partial T / \partial l)_S$ は常に正であることがわかる。ゴムを伸長させて、ほんのり暖かく感じられるのはこの温度上昇を感じているのである。このとき輪ゴムのエントロピーは高

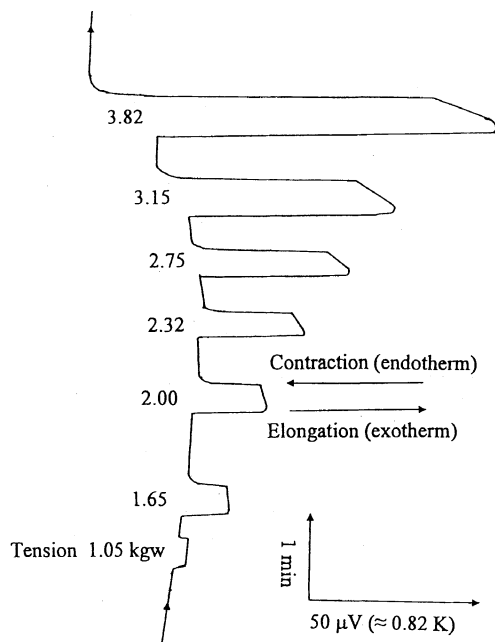


Fig. 2. Temperature of the rubber recorded as it heats and cools in response to stretching and contraction by the applied tensions indicated.

分子鎖の無秩序な形から、熱振動へと移動する。ゴムを収縮させると今度は熱振動のエントロピーが高分子鎖の無秩序さに戻ってくる。それで温度が下がる。輪ゴムはポリエチレンより複雑な炭化水素であるが、本質的な点は同じである。定量的な話は久保亮五著 ゴム弾性（裳華房）を参照。収縮するとき温度を下げても全エントロピーを一定に保つ必然性は何か？エントロピーが増えてもよいではないか？という疑問がわくが、いろんな変化の道筋のなかでエントロピー生成率の最も小さい経路が実現するという一般原理がある。序ながら車のタイヤも温度変

化を繰り返しながら回るのが、可逆変化のおかげでバーストしない。

以上の議論は残念ながら $\Delta S = Q/T$ というところまで行かない。しかし可逆性から、無秩序性と熱に結びついた保存量（すなわち可逆変化におけるエントロピー）があることが実感されるであろう。「エントロピー保存則」が納得できれば、カルノーサイクルは高熱源と低熱源の間を同じ量のエントロピーが移動する過程として理解しやすい筈である。なお、上の過程に巨視的な距離にわたる熱伝達が含まれない。ゴムの各部分で同じように温度が上がり下がりするのである。実験してみると多くの人は温度応答の速さに驚くが、それは熱電対への伝導以外に熱はどこへも伝わる必要がないからである。

熱力学では可逆変化を定義するのに準静的過程、無限にゆっくりとした変化などと苦心するが、自動車のエンジンやヘリウム液化器などあらゆるところで不可逆変化が起こる系も同じ概念で扱われる。一方、統計や情報からエントロピーを論じると、いろんなエントロピーが出てくる。最大エントロピー法といって大変実用的なエントロピーの使い方や、揺らぎで第2法則が破られる確率などという考えもある。しかしもともとのエントロピーはいつまでも難解だろうから、この演示実験は将来も役立つのではなからうか。院生崎里直己君、喜多智彦君、田中伸樹君の助力に感謝する。

（松尾隆祐）

発表

T. Matsuo, A. Inaba, O. Yamamuro M. Hashimoto and N. Sotani, *J. Therm. Anal. Calor.*, **69** (2002), 1015-1020.

Using Rubber Elasticity in Statistical Thermodynamics Courses

An apparatus is described in which the temperature of a piece of rubber is measured and recorded as it heats and cools in response to elongation and contraction. The temperature change results from reversible transfer of entropy between the conformation and thermal vibration of the rubber macromolecules. It is useful in thermodynamics courses for demonstration of the existence of a conserved quantity, the entropy, for a reversible process.

(by T. Matsuo)