

エントロピックな力についてのまとめと考察

S 高校 3 年 数理科学グループ 平内李空

はじめに

私は、研究部での活動を通し、理論物理学に関して学んできた。具体的には、今年は、熱力学、統計力学、ソフトマター物理、非平衡統計力学、群論の一部などである。本稿は私がこの一年ほどで学んだことの一部をまとめ、考察などを追加したものであり、2025 年度の研究部特別発表会で発表した内容である。今現在、研究というほどのことはしたことがないが、こういった学習を通して考えたことなどをまとめる。

目次

はじめに

本稿で用いる表記法等

第 1 章 ゴム弾性について

第 2 章 浸透圧について

まとめと考察

今後やりたいこと

謝辞

参考文献

本稿で用いる表記法等

- ・ $\neq$: 等しくない
- ・ $\approx$: ほぼ等しい
- ・ $\sim$: オーダーが等しい
- ・ $\geq$: $>$ または $=$ ($\leq$ も同様)
- ・ $\gg$: ずっと大きい

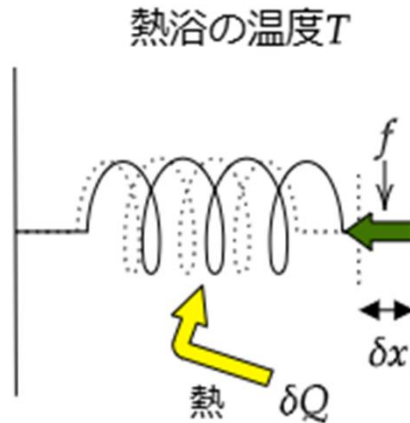
第 1 章 ゴム弾性について

1.1 弾性力の計算

突然だが、ゴムを伸ばすことを想像してほしい。おそらく途中でそれを妨げるような力が働くというイメージが浮かぶだろう。それはなぜなのだろうか。結論から述べるとそれにはゴムのエントロピーが深くかかわっている。巷ではエントロピックな力と呼ばれている。本章は熱力学、統計力学を用いて弾性力について考察し、フックの法則を再現することを行う。

この章の内容は久保 亮五先生の『ゴム弾性』でまとめたものとなる。ゴム弾性の考察をするためにまず、エントロピーと弾性力の間にある関係を考えることから始める。

図1 弾性力のイメージ



絶対温度 T の熱浴の中で、壁にゴムをつなぎ片側から伸ばす場合を考える。 f を弾性力とし、ゴムを δx だけ伸ばす。この時ゴムが吸収する熱を δQ とする。このときのエネルギー変化を δE 、エントロピー変化を δS とすると、熱力学第一法則、第二法則より、

$$\delta E = \delta Q + f\delta x \quad (1.1)$$

$$\delta S = \frac{\delta Q}{T} \quad (1.2)$$

(1.2)は現在、準静的過程を考えているので成り立つ。これらより、

$$\delta E = T\delta S + f\delta x \quad (1.3)$$

これより、

$$f = \left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_T - T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right) \quad (1.4)$$

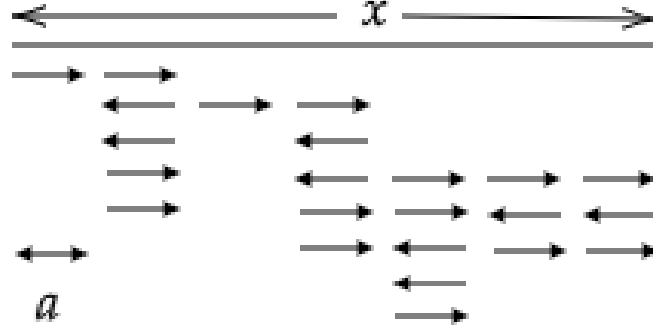
とあらわされていることがわかる。ここで少し式(1.4)について考えてみよう。第一項は弾性力のエネルギーからの寄与、第二項はエントロピーの減少からの寄与を表していることがわかる。今回はエントロピーからの寄与を考察したいので、第一項がでてこないようなモデルを扱う。よって、エントロピーをあるモデル下で求めればよい。ここではボルツマンの原理を用いることにする。

1.2 鎖状分子モデル

ここからは鎖状分子モデルというモデルを用いてゴム弾性について考察する。はじめに述べておくが、このモデルは極めて単純化されたモデルであり、さまざまな問題があるが、弾

性の本質はとらえていると考えられるので、ここでは用いる。

図2 鎖状分子モデルのイメージ



まず、一次元系を考える。つまり一直線上に鎖を並べるようなことを考える。鎖のモノマーの長さを a とする。このモノマーを全部で n 個あつめ、各要素に右向き、左向きを対応させ、それを並べることを考える。右向きの要素を $+$ 、左向きの要素を $-$ と名付ける。 $+$ 要素の個数を n_+ 、 $-$ 要素の個数を n_- とする。このとき両端の距離 x は、

$$x = (n_+ - n_-)a \quad (1.5)$$

である。 n_+ , n_- が分かっているとき、この系の状態数 W は、

$$W = \frac{n!}{n_+! n_-!} \quad (1.6)$$

である。

$$n_+ + n_- = n \quad (1.7)$$

より、

$$n_+ = \frac{na + x}{2a} \quad (1.8)$$

$$n_- = \frac{na - x}{2a} \quad (1.9)$$

なので、 W は x の関数として与えられる。Stirling の公式より、

$$\log W = n \log n - n_+ \log n_+ - n_- \log n_- \quad (1.10)$$

ここで、 $\frac{x}{x_{\max}} \ll 1$ とすると、

$$\log n_{\pm} \approx \log \frac{n}{2} \pm \frac{x}{x_{\max}} - \frac{1}{2} \left(\frac{x}{x_{\max}} \right)^2 \quad (1.11)$$

よって、

$$\log W \approx n \log 2 - \frac{n}{2} \left(\frac{x}{x_{\max}} \right)^2 \quad (1.12)$$

ただし、 $x_{max} = na$ とする。ボルツマンの原理(ただし k_B はボルツマン定数)

$$S = k_B \log W \quad (1.13)$$

に代入すると、

$$S \approx nk_B \left(\log 2 - \frac{x^2}{2x_{max}^2} \right) \quad (1.14)$$

とする。このモデルでは(1.4)の第一項がでてこないのも、

$$f = -T \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right) \quad (1.15)$$

である。

図3 エントロピーと両端の距離の関係

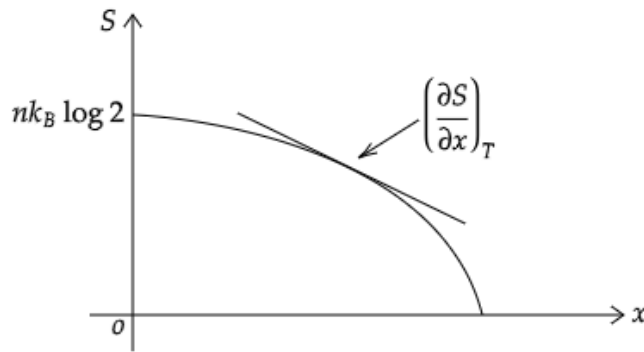


図3より x が大きくなればなるほどエントロピーが減少することがわかる。また、今、力はエントロピーのグラフの傾きの -1 倍なので、 x が大きくなればなるほど力も大きくなることわかる。実はここにゴム弾性の本質が隠れている。まず、ゴムは伸ばせば伸ばすほどエントロピーが減少する。しかし、自然界には熱力学第二法則すなわち孤立系でエントロピーが増加するという法則がある。よって、ゴムを伸ばし、エントロピーが減少したままにするのを自然は好まない。よって、ゴムはエントロピーが増える方向に進もうとする、つまり、長さを縮めようとする。その結果現れるのが弾性力である。このような力のことをエントロピックな力と呼んだりすることもある。ちなみに、ゴムを伸ばすとエントロピーが減少する理由は定性的には次のように理解される。まず、極端な例を考えると分かりやすい。ゴムの長さが最大長のとき、すべての要素が右向きの一通りしかないのでエントロピーは0になる。つまり、長さが大きくなればなるほどゴムの状態数が減少していき、エントロピーも減少するということである。

(1.15)より、結局のところ弾性力は、

$$f = -k_B T \frac{\partial \log W}{\partial x} \quad (1.16)$$

なので、

$$f = \frac{nk_B T x}{x_{max}^2} \quad (1.17)$$

となり、

$$k = \frac{nk_B T}{x_{max}^2} \quad (1.18)$$

とおくと、これは、

$$f = kx \quad (1.19)$$

となる。すなわち、これでフックの法則を再現することができた。以上の考察から以下のようなことがわかる。まず、ゴム弾性の本質はエントロピーにあることが、式(1.15)よりわかる。さらに弾性力が熱浴の温度にも依存することがわかる。さきほどまでも述べたが、結局のところ、ゴム弾性の本質はエントロピーが減少したとき、それを元に戻そうとする作用（日常で用いる意味）によって特徴づけられる。本稿では鎖状分子モデルを用いたが、このモデルにはいくつか問題点があるのでそれについて軽く述べておこう。まず、(1.19)を見れば、気づくと思うが、自然長が0になってしまっている。これは自然長が有限の大きさを持つことにそぐわない。また、モノマーの体積やモノマー間の相互作用も無視している結果、内部エネルギーの寄与も現れていない。これにより、ゴム本体の温度などについてはなにもわかっていない。ただし、はじめの方にも述べたが、このモデルでもゴム弾性の本質はとらえることができている。つまり、エントロピーの寄与だけを考える上では非常に有用なモデルである。最後にこれを三次元系に拡張するにはどうしたらいいか定性的に考えてみよう。まず、思いつくのは先ほどの右向き要素などを拡張し、六方向すべてを考慮して、その場合の数を求めエントロピーを求める方法である。あるいは、モノマー同士の内部回転を考慮するなど考えることができるであろう。また、この議論をn次元に拡張しても面白い気がする。いずれにしても本質は変わることなくエントロピーにあるといえる。

第2章 浸透圧について

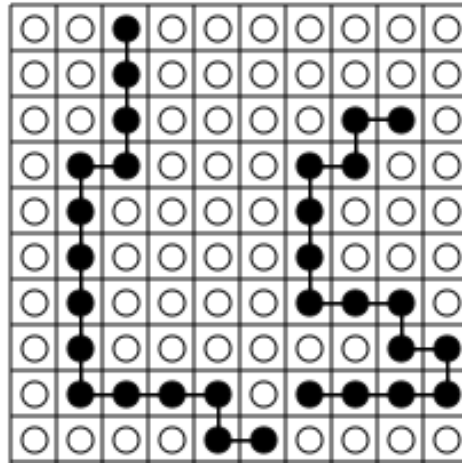
この章では浸透圧について考えることにする。浸透圧というのは思えば不思議なものである。濃度勾配がある半透膜を挟んだ溶液において存在するものであり、濃度が「低いほうから高いほう」へ溶媒が移動する。これは一見当たり前のようにも感じるが、一度立ち止まって考えてみよう。幼稚園のころ浸透圧についてはじめて私は知ったが、その時すごく違和感があった。というのも、当時の私からすれば、自然は「高いほうから低いほう」へ流れるイメージがあったからである。水が高いところから流れたり、電荷が、電位の高いほうから低いほうへ動いたり、そういったものでありふれている。にもかかわらず、浸透圧においては

「低いほうから高いほうへ」なのである。本章ではこれを統計力学や熱力学を駆使して考えていこう。つまり、エントロピーや自由エネルギーなどを考えることでこれに納得してみよう。

2.1 高分子溶液の格子理論

さきほど浸透圧について考えるとしたが、ここでは格子理論(フローリー・ハギンスの理論)をもちいて考えてみる。以下のような状況を考える。温度が T の熱浴により温度が一定とみなせる溶液全体の体積 V を体積 a^3 の仮想的な格子に区切りそこに N_1 本の高分子と N_0 個の溶媒分子を配置させるとする。ただし簡単のため、モノマーの体積は単位格子の体積と同じものとする。また、格子の総数は Ω とし、溶質分子のモノマー数を n とする。

図4 格子理論のイメージ図



まず、 N_1 本の高分子と N_0 個の溶媒分子を配置させるときの状態数 $W(N_0, N_1)$ をもとめよう。その後、ボルツマンの原理を用いてエントロピーを考えてみよう。高分子に、順に、 $1, 2, 3, \dots, N_1$ とラベリングしておく。 j 番目までの高分子が格子状に配置されているとき $j+1$ 番目の高分子を配置させる方法の数を ν_{j+1} とすると、 W は、

$$W(N_0, N_1) = \frac{1}{N_1! \sigma^{N_1}} \prod_{j=0}^{N_1-1} \nu_{j+1} \quad (2.1)$$

と書くことができる。 $N_1!$ でわっているのは、本来区別できない高分子に無理やりラベリングしたからその補正のためである。 σ^{N_1} も補正項であり、鎖の両端が区別できない高分子では2をとり、区別できる高分子では1をとる。対称な高分子では鎖状モノマーの数え方が倍あるのでそれを補正するものである。 $j+1$ 番目の高分子の第1モノマーは格子状の空いている任意の点におけるので、 $\Omega - jn$ 通りある。第2モノマーは第1モノマーの最近接格子点 z 個のうち空いているところにおけるので、平均して $p_j \equiv nj / \Omega$ (格子点が高分子で占拠されてい

る確率)とすると、 $z(1-p_j)$ 通りの場所を考えることができる。同様に第3モノマーは $(z-1)(1-p_j)$ 通りの配置場所を考えることができる。ここまで格子点の占有確率を平均値で近似できるのはランダムに混合することを仮定しているからである。同様に簡単のため第4モノマー以降の場合の数も $(z-1)(1-p_j)$ で近似することにする。そうすると、

$$v_{j+1} = z(z-1)^{n-2}(\Omega - jn)(1-p_j)^{n-1} \quad (2.2)$$

これをボルツマンの原理に代入すると、 k_B をボルツマン定数とすると、

$$S(N_0, N_1) = k_B \left[-N_1 \log \phi_1 - N_0 \log \phi_0 + N_1 \log \frac{nz(z-1)^{n-2}}{\sigma e^{n-1}} \right] \quad (2.3)$$

$\phi_0 \equiv \frac{N_0}{\Omega}$ 、 $\phi_1 \equiv \frac{nN_1}{\Omega}$ はそれぞれ溶媒分子と高分子の体積分率である。高分子と溶媒が別々のと

きのエントロピーを基準にした、混合後のエントロピー $\Delta S_{mix}(N_0, N_1)$ は、

$$\Delta S_{mix} \equiv S(N_0, N_1) - S(0, N_1) - S(N_0, 0) \quad (2.4)$$

であるので、

$$\Delta S_{mix}(N_0, N_1) = -k_B(N_1 \log \phi_1 + N_0 \log \phi_0) \quad (2.5)$$

もし、高分子がすべてモノマーに分解されたらエントロピーは、

$$\Delta S_{mix}'(N_0, N_1) = -k_B(nN_1 \log \phi_1 + N_0 \log \phi_0) \quad (2.6)$$

となるので、差をとってやると $k_B(n-1)|\log \phi_1|$ だけ高分子のときの方が減少していることがわかる。これは、高分子の方がつながっているの、分子の自由度が減少し、状態数が減少し、エントロピーが減少するからである。最終的には浸透圧を考えたいので、自由エネルギーを求める必要がある。そのため、ランダムに混合されるという状況の下で、混合されることで変化した内部エネルギーを求めてみよう。以下それを混合エネルギーと呼ぶことにする。混合エネルギーに寄与するのは分子同士の相互作用エネルギーである。隣接する溶媒分子同士の相互作用エネルギーを ϵ_{00} 、高分子モノマー同士では ϵ_{11} 、高分子モノマーと溶媒分子同士のものを ϵ_{01} 、 ϵ_{10} とする。適当な高分子のモノマーに着目すると、鎖で連結された、最近接格子を除いた $z-2$ 個の場所が、溶媒のモノマーで占拠されている確率は ϕ_0 なので、高分子溶媒の対の数を $N_{01} = N_{10}$ とすると、 $N_{01} = nN_1(z-2)\phi_0$ 個である。同様に考えていくと、溶媒同士の対の個数 N_{00} は $N_0 z \phi_0 / 2$ 個、高分子モノマー同士の個数 N_{11} は $nN_1(z-2)\phi_1$ 個ある。簡単のため $z-2$ を z で近似してやると、混合エネルギーは、

$$\Delta U_{mix} = \left[znN_1\phi_0\epsilon_{01} + \frac{z}{2}N_0\phi_0\epsilon_{00} + \frac{z}{2}nN_1\phi_1\epsilon_{11} \right] - \left[\frac{z}{2}N_0\phi_0\epsilon_{00} + \frac{z}{2}nN_1\phi_1\epsilon_{11} \right] \quad (2.7)$$

であるので、

$$\Delta U_{mix} = z\Omega\phi_0\phi_1\Delta\epsilon \quad (2.8)$$

と書くことができる。ただし、

$$\Delta\epsilon \equiv \epsilon_{01} - \frac{1}{2}(\epsilon_{00} + \epsilon_{11}) \quad (2.9)$$

であり、相互作用エネルギーの差である。これを無次元化すると、

$$\chi(T) \equiv \frac{z\Delta\epsilon}{k_B T} \quad (2.10)$$

χ -パラメータと呼ばれる量が得られる。これを用いると、

$$\Delta U_{mix} = k_B T \chi(T) \Omega \phi_0 \phi_1 \quad (2.11)$$

と書くことができる。 $\chi(T)$ が正の場合は異種分子同士が隣り合うとエネルギーが上がるので同種分子同士が集まり二層に分離する傾向をもつ。負の場合は、逆のことが起こりやすい。以上の結果を用いると混合自由エネルギー

$$\Delta F_{mix} = \Delta U_{mix} - T \Delta S_{mix}$$

を求めることができ、それは、

$$\Delta F_{mix} = \frac{N_1 \log \phi_1 + N_0 \log \phi_0 + \chi(T) \Omega \phi_0 \phi_1}{\beta} \quad (2.12)$$

ただし、ここで、

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

を指すものとする。混合自由エネルギーを一格子あたりに直してやると、

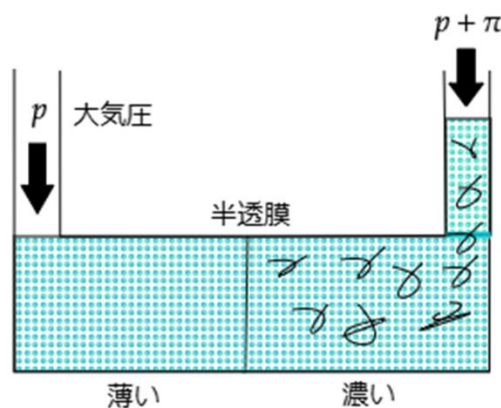
$$\mathcal{F}(\phi, T) \equiv \frac{\beta \Delta F_{mix}}{\Omega} = \frac{\phi}{n} \log \phi + (1 - \phi) \log(1 - \phi) + \chi(T) \phi(1 - \phi) \quad (2.13)$$

となる。以上で浸透圧を考える道具がそろったので、次の節で具体的な話をする。

2.2 格子理論を用いた浸透圧の説明

前節で格子理論での物理量の計算はほとんど終わった。よってここからは、浸透圧自体について考えていくことにする。

図5 高分子溶液の浸透圧のイメージ



まず、浸透圧とは、半透膜で区切られた溶液と純溶媒の間の圧力差のことである。具体的には、平衡状態のとき、溶液側の圧力の方が溶媒の圧力よりも高くなる。現実で浸透圧が関係

している現象で最も思い浮かびやすいのはナメクジに塩をかけることだろう。ナメクジに塩をかけると外側の方が濃度が高くなりナメクジ内部の水分が外に浸透圧の効果で出てきてナメクジがつぶれる。あるいは、漬物などにも関係しているらしい。いまから具体的に浸透圧の計算をしていこう。今、溶媒は自由に行き来できるので、左右で化学ポテンシャルが釣り合っているはずである。すなわち、

$$\mu_0^O(T, p) = \mu_0(T, c, p + \pi) \quad (2.14)$$

が成り立っている。ただし、左辺は純溶媒の化学ポテンシャルであり、右辺は溶液側の化学ポテンシャルである。そして、 c は溶質の濃度、 π は浸透圧である。上の式を π についてべき展開し、二次以降の項を無視すると、

$$\mu_0^O(T, p) = \mu_0(T, c, p) + \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial p} \right)_T \pi \quad (2.15)$$

より、浸透圧は、

$$\pi = - \frac{\Delta \mu_0}{V_0} \quad (2.16)$$

と書ける。ただし、 $\Delta \mu_0 = \mu_0(T, c, p) - \mu_0^O(T, p)$ は純溶媒を基準にして測った溶媒の化学ポテンシャル(1 モルあたり、であり一格子あたりでもある)である。すなわちさきほどまでの混合自由エネルギーから直接求めることができる。そして V_0 はモル体積(溶液中の溶媒のもの)であるが、ここでは、純溶媒のモル体積に等しいとみなす。 $\Delta \mu_0$ は、混合自由エネルギーの微分より、

$$\Delta \mu_0 = RT \left(\log(1 - \phi) + \left(1 - \frac{1}{n} \right) \phi + \chi \phi^2 \right) \quad (2.17)$$

R は気体定数である。これを(2.16)に代入すると、

$$\pi = \frac{k_B T}{a^3} \left(\left(\frac{1}{n} - 1 \right) \phi - \log(1 - \phi) - \chi \phi^2 \right) \quad (2.17)$$

これは、

$$\mathcal{F}(\phi, T) = \frac{\phi}{n} \log \phi + (1 - \phi) \log(1 - \phi) + \chi(T) \phi(1 - \phi)$$

と、

$$\mathcal{F}'(\phi, T) = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \phi} = \frac{1}{n} \log \phi + \frac{1}{n} - \log(1 - \phi) - 1 + \chi(T)(1 - 2\phi)$$

を用いて、

$$\pi = \frac{k_B T}{a^3} (\mathcal{F}'(\phi, T) \phi - \mathcal{F}(\phi, T)) \quad (2.18)$$

と表すこともできる。ここで、すこし濃度を変化させたとき浸透圧がどう変化するかを見る

ために、

$$\Delta\pi \equiv \pi(\phi + \Delta\phi) - \pi(\phi)$$

とすると、

$$\Delta\pi \approx \frac{k_B T}{a^3} \left(\frac{1}{n\phi} + \frac{1}{1-\phi} - 2\chi \right) \phi \Delta\phi \quad (2.19)$$

なので、濃度の変化に対してどのように浸透圧が変化するかは、

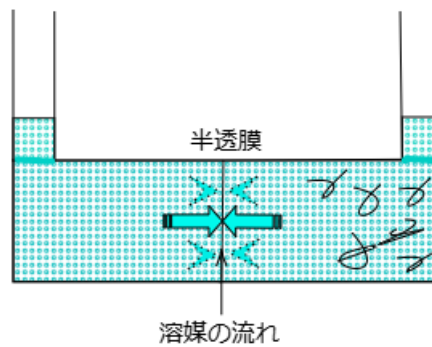
$$\frac{1}{n\phi} + \frac{1}{1-\phi} - 2\chi$$

の符号によって決まる。そして、これは、

$$\mathcal{F}''(\phi, T) = \frac{1}{n\phi} + \frac{1}{1-\phi} - 2\chi$$

なので、結局ヘルムホルツエネルギーが上に凸か下に凸かで振る舞いが変わる。下に凸のとき、すなわち系が安定状態のとき、

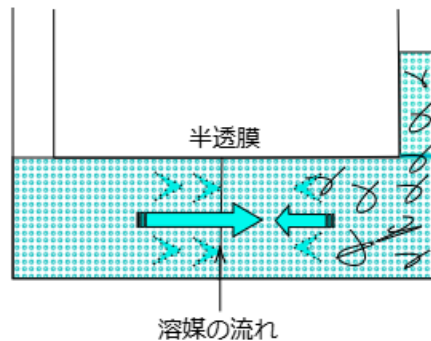
図6 安定状態のときのイメージ



上の図のイメージのように、濃度が増えると浸透圧も強くなるのできちんとつりあい安定していることがわかる。

上に凸のとき、すなわち系が不安定状態にあるとき、

図7 不安定状態のときのイメージ



濃度が増えると、浸透圧が弱くなるので、純溶媒側から溶液側に溶媒が流れようとする。これが浸透圧によって濃度が低いほうから高いほうへ溶媒が移動する原理である。結局のと

ころ、浸透圧の創発の根源にあったのは、熱力学関数の凸性である。この場合はヘルムホルツエネルギーの凸性だが、結局エントロピーの最大化のところでもエントロピーが上に凸の関数であるからこそである。そういう意味では、熱力学の根本にあるのはやはり熱力学関数の凸性や極値などの問題である。

まとめと考察

本稿ではエントロピックな力について考えてきた。ゴム弾性の章では、簡単なモデルを用いてゴム弾性の起源がエントロピー増大測にあることがわかった。ゴムを伸ばすとゴムのエントロピーが減少し、それを和らげるために弾性力が働き自然長に戻ろうとする。これがゴム弾性の本質であった。そこには、エントロピーが孤立系では増大するという事実があった。これは非常に面白い。というのも、ゴム弾性という日常にもありふれたものの根源にはエントロピーという一見よくわからない概念があるのである。次に、浸透圧のところでは浸透圧がでてくるのは結局ヘルムホルツエネルギーの凸性が原因だということがわかった。ヘルムホルツエネルギーが下に凸なら安定、上に凸なら不安定という理屈から浸透圧の変化を考えた。以上のどちらの減少も根源には熱力学関数の凸性がかかわっていると思われる。結局、孤立系でエントロピーが増大しようとするからゴム弾性が生まれるわけであり、浸透圧も系が不安定すなわち自由エネルギーが上に凸なときにそれを和らげようと創発されている。これらの減少は非常に面白いと感じる。これらは一見なんの関係もないように思われるが、どちらも熱力学関数の変分原理が絡んでいたわけである。

今後の展望

今回、統計力学や熱力学などを学習し、改めて熱力学の精巧さに感動したのでこれをもう少し勉強したい。また、統計力学で学んだ知識を用いて場の量子論などの学習考察もしてみたい。相転移がからむ理論や情報理論とのつながりがある非平衡統計力学の学習などもしていきたいと思った。

謝辞

この論考の内容を作り、研究部特別発表会で発表し、本稿にまとめる過程で協力してくれたすべての方に感謝を表します。特に数理科学グループのアドバイザーの山下大樹さんには非常にお世話になりました。またこのような場を設けてくださった研究部の運営の方々にもお礼申し上げます。

参考文献

- 高橋 和孝. (2023). 『熱力学・統計力学—熱をめぐる諸相』. 講談社
- 久保 亮五. (1996). 『ゴム弾性』. 裳華房
- 久保 亮五. (1998). 『大学演習 熱学・統計力学 (修訂版)』. 裳華房
- 松山 明彦. (2022). 『入門 ソフトマター物理学』. 森北出版
- 田中 文彦. (2013). 『新物理学シリーズ 高分子系のソフトマター物理学』. 培風館
- 清水 明. (2021). 『熱力学の基礎〈1〉熱力学の基本構造 (第2版)』. 東京大学出版
- 清水 明. (2021). 『熱力学の基礎〈2〉安定性・相転移・化学熱力学・重力場や量子論 (第2版)』 . 東京大学出版