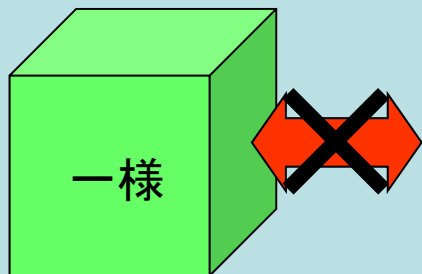


2019.10.10
物性物理学C

エントロピーと非平衡状態

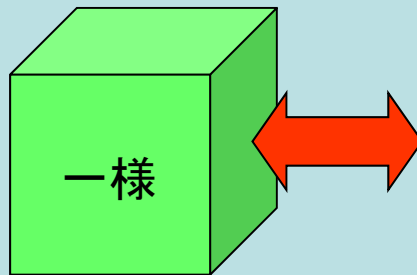
平衡系

閉鎖系



外界
(熱浴)

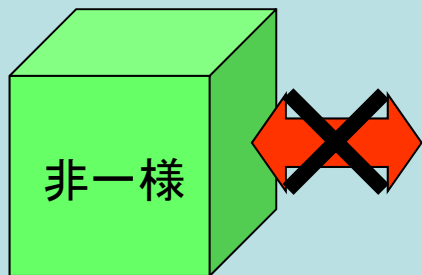
平衡開放系



外界
(熱浴)

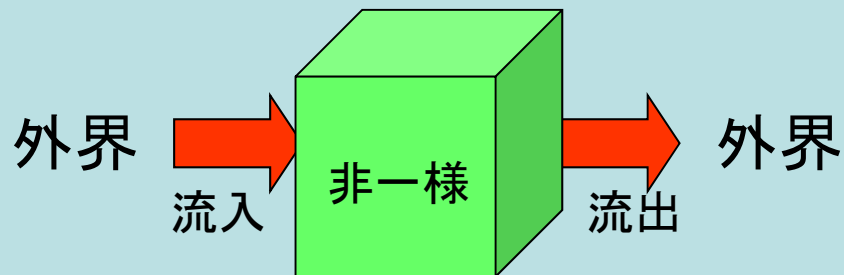
非平衡系

緩和過程



外界
(熱浴)

非平衡開放系



外界

平衡系

閉鎖系(平衡系)では...

熱力学第二法則:「孤立系ではエントロピーは増大する」

エントロピーが極大の状態に移行する

||

平衡状態

平衡開放系では...

たとえば、等温定圧系では、Gibbsの自由エネルギー G が
最小の状態に移行する

||

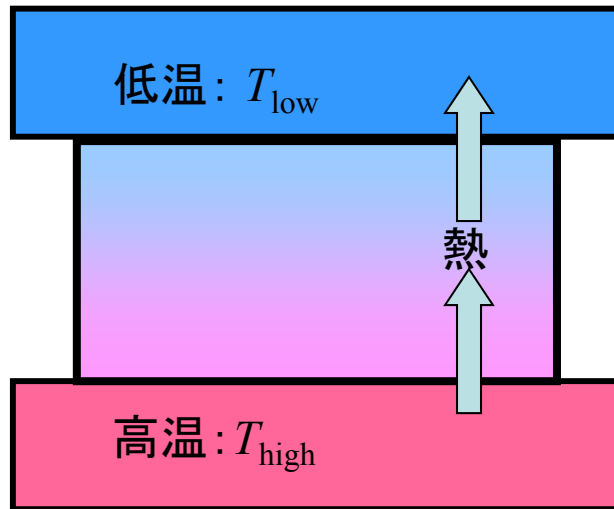
平衡状態

非平衡系

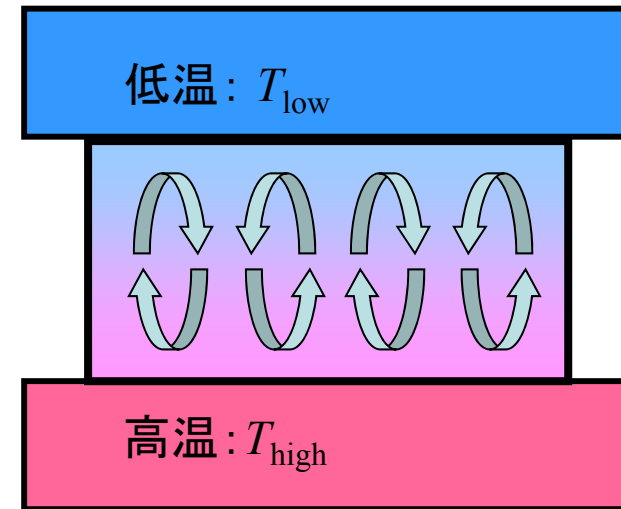
非平衡開放系では・・・

平衡状態が存在しない

・ 定常状態



・ 非定常状態 (リズム・パターン)



“Benard対流”

・ カオス状態 (もっと乱れた状態)



エントロピーとは？

孤立系では・・・

状態数を W とすると

$$S = k_B \ln W \quad k_B \text{ はボルツマン定数}$$

理想気体だとミクロカノニカル分布を用いて

$$W = \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{h^{3N} N! \Gamma(3N/2 + 1)}$$

$$\begin{aligned} S = k_B \ln W &= k_B N \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m E}{h^2} \right) - \ln N + 1 - \frac{3}{2} \ln \frac{3}{2} N + \frac{3}{2} \right] \\ &= k_B N \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m E}{3h^2} \frac{E}{N} \right) + \frac{5}{2} \right] \end{aligned}$$

現象にみられる不可逆性

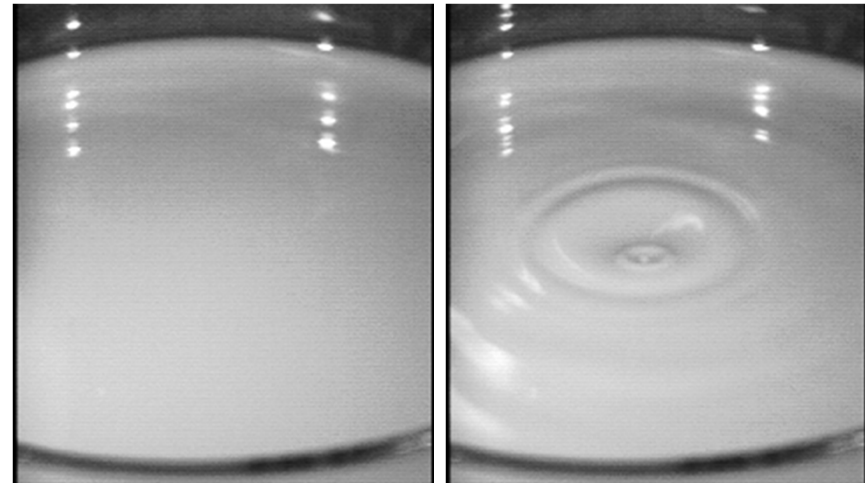
「覆水盆に返らず」

一般的には、時間を逆転させて考えることはできない。

ビデオを逆回しすればすぐにわかる。

水に砂糖を溶かすのは簡単だが、
砂糖水を水と砂糖に分けるのは難しい。

一度壊れたコップはもとには戻らない。

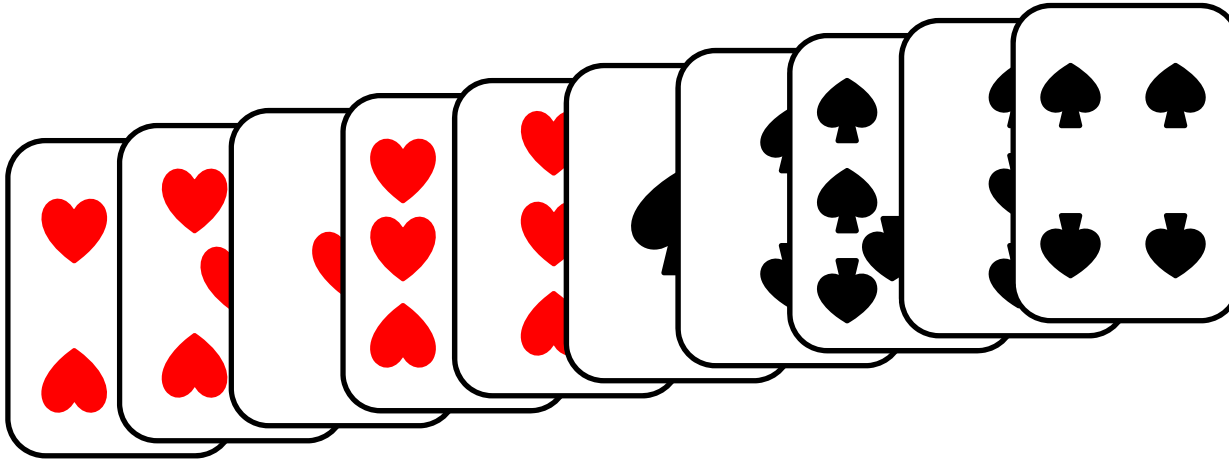


要素一つずつに関しては、時間反転させることが可能なのに、
なぜ、日常の現象は時間反転させることができないのか？

このような疑問に答えるのが「熱力学」・「統計力学」

組み合わせと実現確率

トランプの並び方で考える



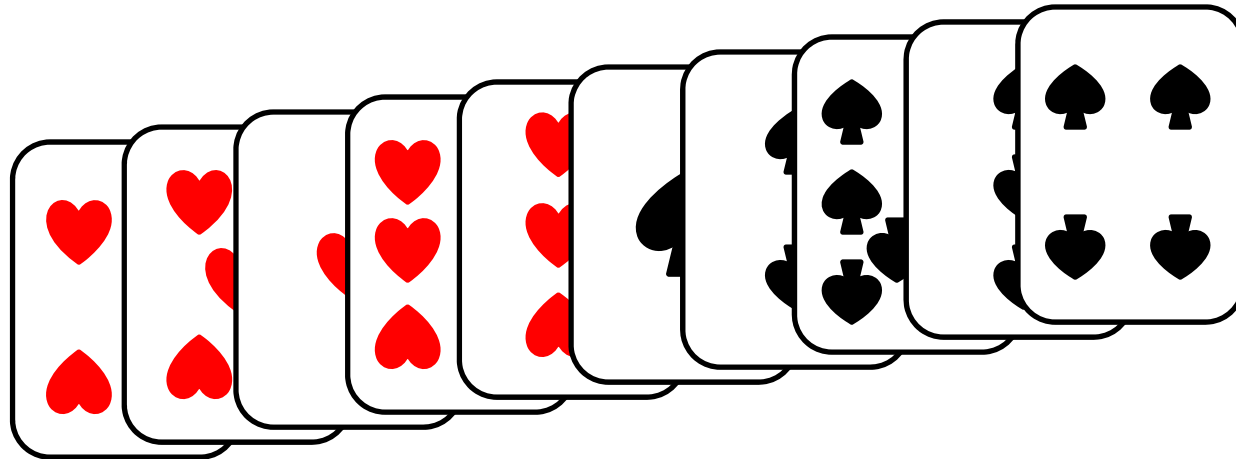
黒と赤が完全に分離している状態を初期状態とする

適当に混ぜ合わせると、たいてい黒と赤が混ざる

適当に混ぜられているトランプを適当に混ぜても
黒と赤が分離しにくい。

組み合わせと実現確率

トランプを適当に並べたときに、黒のカードが前に、赤のカードが後ろに完全に分離する確率は？



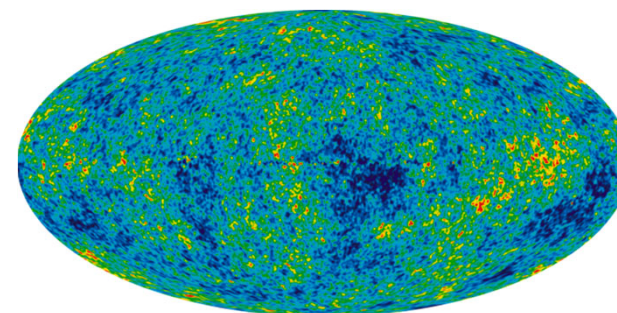
10枚(黒5枚、赤5枚)だと、
全体で、 $10! = 3628800$ 通り、
前に黒、後ろに赤が来るのは $(5!)^2 = 14400$ 通り
確率は $1/252$

黒26枚が前で赤26枚が後ろになる場合の数(並べ方)は

$$(26!)^2 \sim 10^{53}$$

全体的場合の数(並べ方)は、 $52! \sim 10^{68}$

確率は $\frac{10^{53}}{10^{68}} \sim 10^{-15}$



Wikipediaより

1秒間に1度並べ替えたとして...

10^{15} 秒に1度黒が前で赤が後ろになる

1年 = 365日 = 8760時間 = 31536000秒 $\sim 3 \times 10^7$ 秒

10^{15} 秒 $\sim 10^8$ 年 = 1億年

地球の年齢: 45億年、宇宙の年齢: 138億年

人類の誕生: 数百万年前



Wikipediaより

熱力学とエントロピー

エントロピーは増大する

= 場合の数の多い状態に時間変化する

統計力学でのエントロピーの定義

$$S = k_B \log W \quad k_B \text{ はボルツマン定数}$$

W : 状態数 (微視状態の数)

黒26枚が前で赤26枚が後ろになる場合の「エントロピー」

$$S = k_B \log((26!)^2) \sim 122k_B$$

ランダムに混ぜられている場合の「エントロピー」

$$S = k_B \log(52!) \sim 156k_B$$

「適当な」過程では、エントロピーは増大する。

人間がトランプのマークを見て混ぜ方を変えると赤と黒は揃うが、これは、**負のエントロピー**を入れていることになる。

(つまり、人間がエネルギーを使ってトランプで減ったエントロピーよりも多くのエントロピーを生成している)

秩序を維持するために・・・

トランプの場合、人間が選択的に並べ替えることにより、エントロピーの小さい状態を維持できる

生き物の構造も非常に秩序がある
＝エントロピーの小さい状況にある。

「生命が「負のエントロピーを取り入れる」ことによって無秩序化を防いでいるからである」

“What is life?” by E. Schrödinger (1944)

