

2009.10.20
物性物理学C

エントロピーと非平衡状態

エントロピーとは？

孤立系では・・・

状態数を W とすると

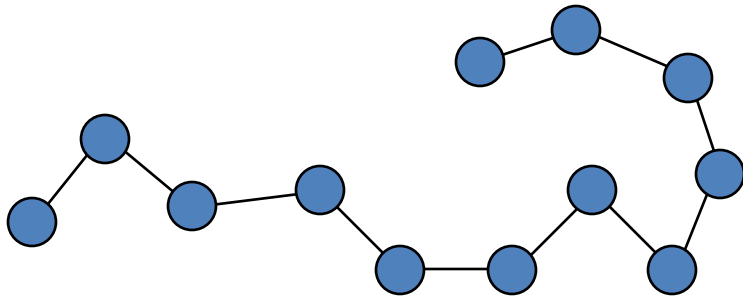
$$S = k_B \ln W \quad k_B \text{ はボルツマン定数}$$

理想気体だとミクロカノニカル分布を用いて

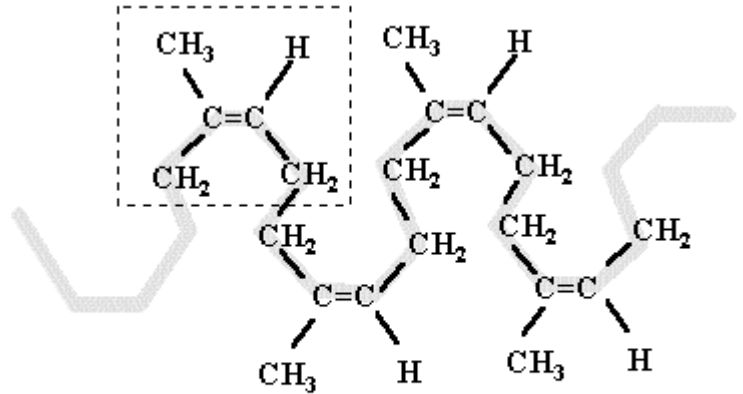
$$W = \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{h^{3N} N! \Gamma(3N/2 + 1)}$$

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

高分子のエントロピー



"ばね-ビーズモデル"



ゴム分子の構造例
ポリイソプレン(天然ゴム)

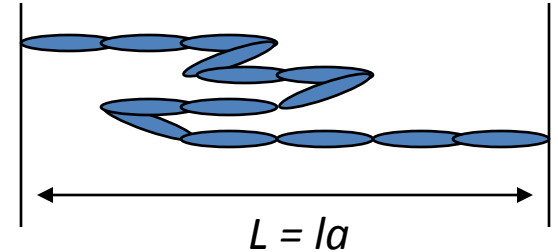
Wikipediaより



ゴムの弾性はエントロピーの力による

ゴム弾性

- 1次元的な鎖を考える
- 要素の長さを a 、要素の個数を N とする
- 簡単のため、 $L = la$ と規格化しておく



右向きの素子の数を n_r 、左向きの素子の数を n_l とする。

$$N = n_l + n_r \quad l = n_l - n_r \quad \text{より} \quad n_l = (N - l)/2$$

$$W(l) = {}_N C_{(N-l)/2} = \frac{N!}{[(N-l)/2]! [(N+l)/2]!}$$

エントロピーは

$$\begin{aligned} S(l) &= k_B \ln W(l) = k_B \left[N \ln N - \frac{N-l}{2} \ln \frac{N-l}{2} - \frac{N+l}{2} \ln \frac{N+l}{2} \right] \\ &= k_B N \left[\ln 2 - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l}{N} \right) \ln \left(1 - \frac{l}{N} \right) - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{l}{N} \right) \ln \left(1 + \frac{l}{N} \right) \right] \end{aligned}$$

Helmholtzの自由エネルギーは

$$F(T, l) = U(l) - TS(l)$$
$$= U(l) - k_B T N \left[\ln 2 - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{l}{N} \right) \ln \left(1 - \frac{l}{N} \right) - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{l}{N} \right) \ln \left(1 + \frac{l}{N} \right) \right]$$

しかし、今回の仮定では、それぞれの素子間に相互作用はないので、 U は l によらない。力 X は

$$X = \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_T = \frac{1}{a} \left(\frac{\partial F}{\partial l} \right) = - \frac{k_B T N}{a} \left[\frac{1}{2N} \ln \left(1 - \frac{l}{N} \right) - \frac{1}{2N} \ln \left(1 + \frac{l}{N} \right) \right]$$
$$= \frac{k_B T}{2a} \ln \frac{1 + l/N}{1 - l/N}$$

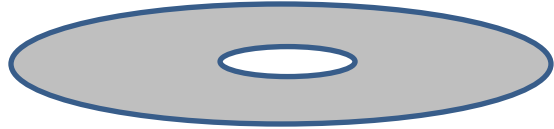
平衡状態 ($l = 0$) のまわりでの微小変位を考えると $l \ll N$ とできて、

$$X = \frac{k_B T}{2a} \ln \frac{1 + l/N}{1 - l/N} = \frac{k_B T}{2a} \left(\frac{2l}{N} + O \left(\left(\frac{l}{N} \right)^2 \right) \right) = \frac{k_B T}{a^2 N} L + O \left(\left(\frac{L}{Na} \right)^2 \right)$$

ばね定数は $\frac{k_B T}{a^2 N}$ となり、温度に比例する。

ゴム弾性の特徴

情報のエントロピー



CD (Compact Disc)なら
700 MBの記憶容量

記憶容量とは？

現在の計算機(コンピュータ)の記録様式は
0か1の列の並び。

「一つの」0か1 : 1ビット(bit)

0か1を8組 → 8ビット = 1バイト(byte)
(2^8 通り=256通りの表現)

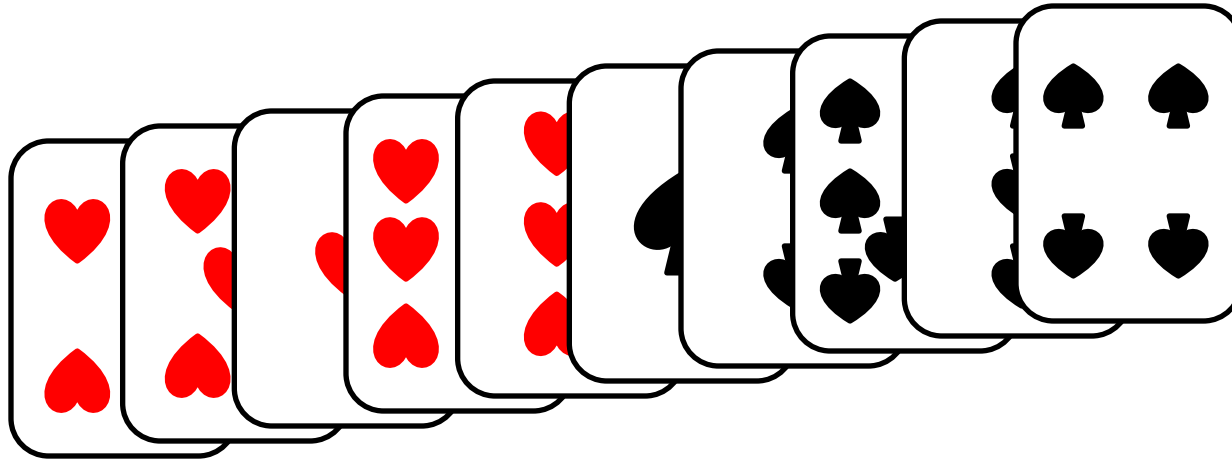
アルファベット1文字に対応

実は、情報もエントロピーをもつ

(シャノンエントロピー)

もっと身近なところで考えると・・・

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
黒と赤が分離することはない！

「適当に」混ぜることが重要

状態数は、黒が前で赤が後ろになる場合が $W = \frac{52!}{26!26!} \sim 10^{15}$

エントロピーは $S = k_B \ln W \sim 36k_B$

全体の状態数は、 $W = 52! \sim 10^{65}$

$S = k_B \ln W \sim 153k_B$

「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)

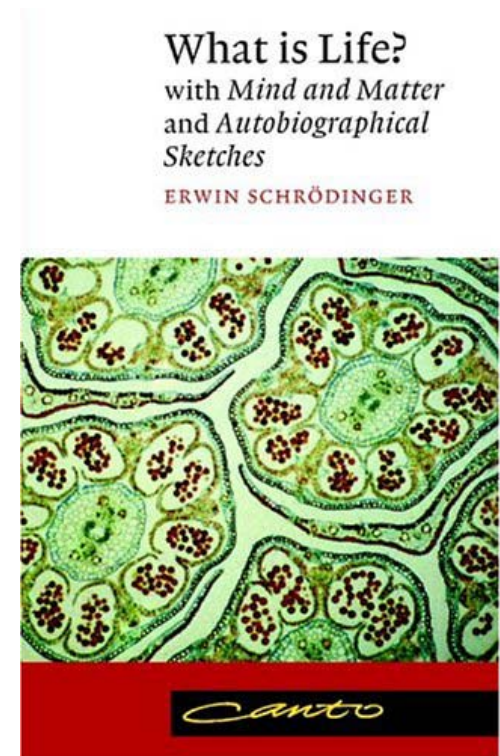
秩序を維持するために・・・

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。

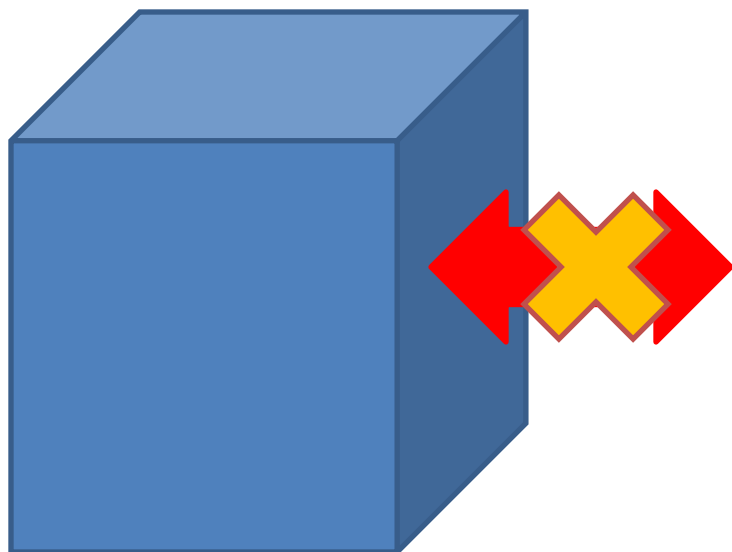
「生命が「負のエントロピーを取り入れる」ことによって無秩序化を防いでいるからである」

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



平衡と非平衡

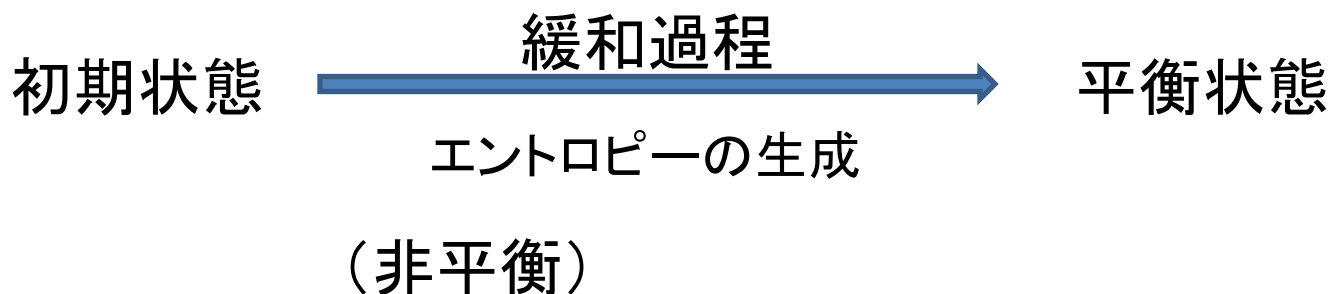
孤立系では



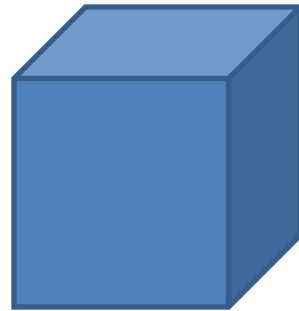
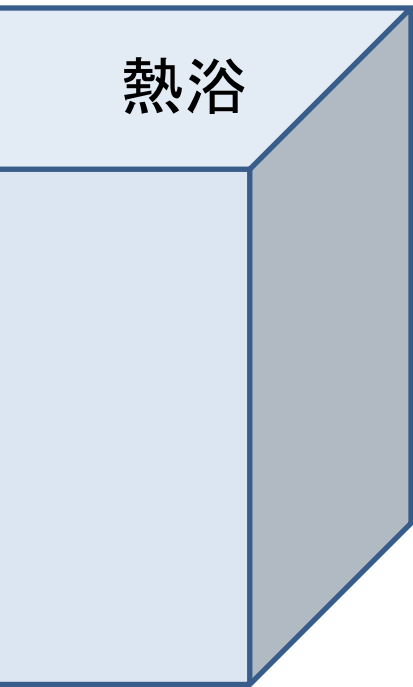
外部からエネルギーも
エントロピーも入らない

系の中でもっとも状態数が大きな
マクロ状態が実現される。

その過程が緩和過程



熱浴とのやりとりがある系では



平衡にないときには熱浴との間でエネルギー・エントロピーの流入、流出がある

平衡状態になると流入、流出量が等しくなり、見た目変化なし

系の温度は熱浴の温度と等しくなるように変化する

系のエントロピーの増減はわからない

系と熱浴を合わせるとエントロピーは増大する

初期状態

緩和過程

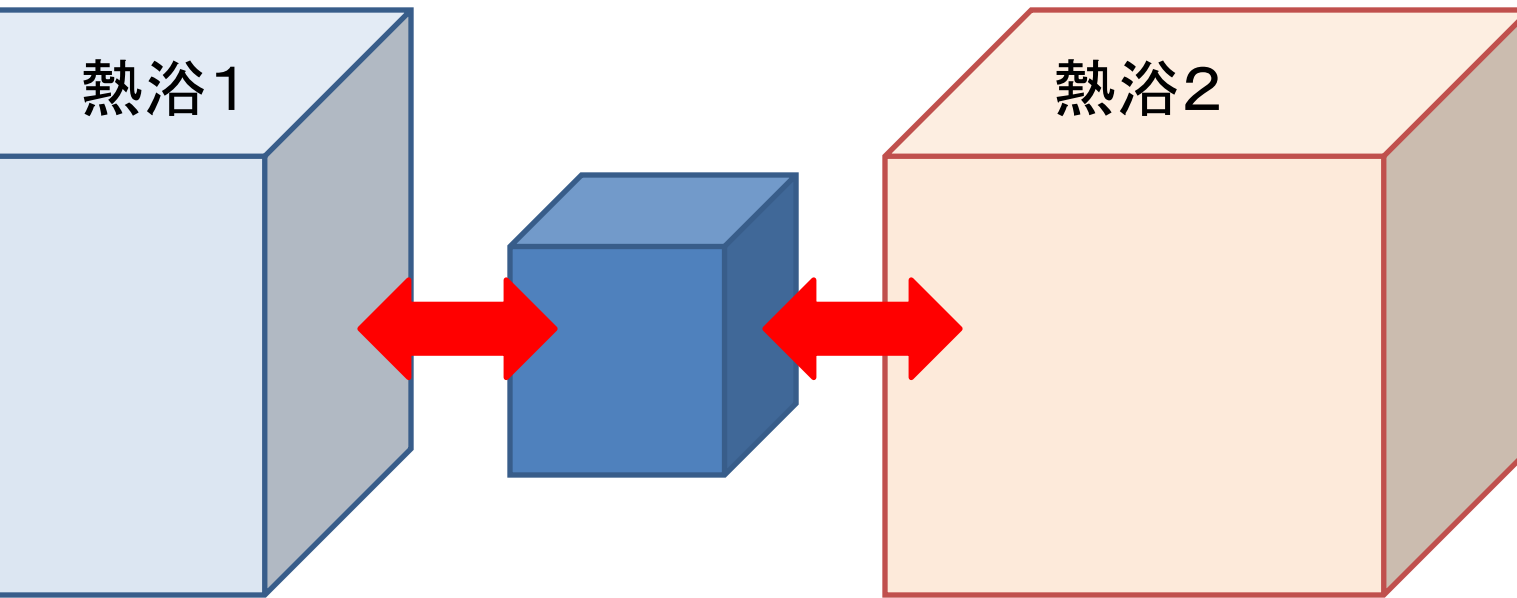


平衡状態

エントロピーの流入、流出、生成

(非平衡)

非平衡開放系では



常に熱浴との間でエネルギー・
エントロピーの流入、流出がある
(平衡になることができないので)

系と熱浴全体で見ると
エントロピーは生成され続ける

初期状態



エントロピーの流入、流出、生成

定常状態

or

非定常状態

(常に非平衡)