

2010.10.19  
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

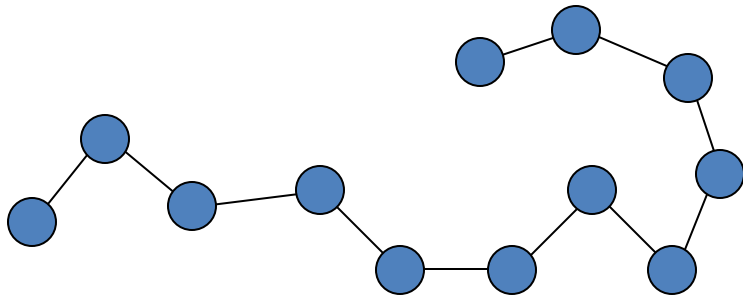
$$S = k_B \ln W \quad k_B \text{ はボルツマン定数}$$

理想気体だとミクロカノニカル分布を用いて

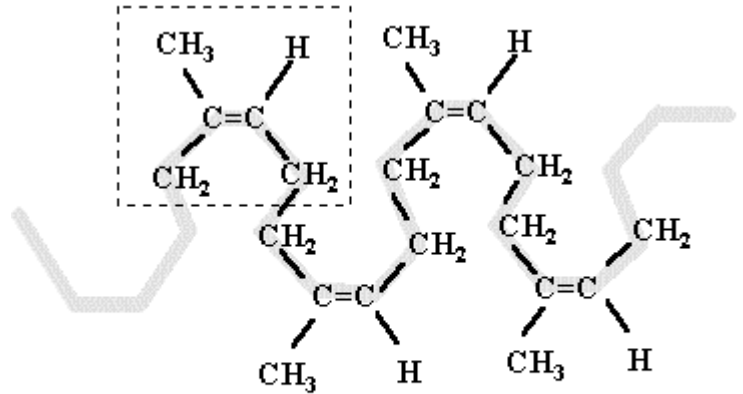
$$W = \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{h^{3N} N! \Gamma(3N/2 + 1)}$$

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

# 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)

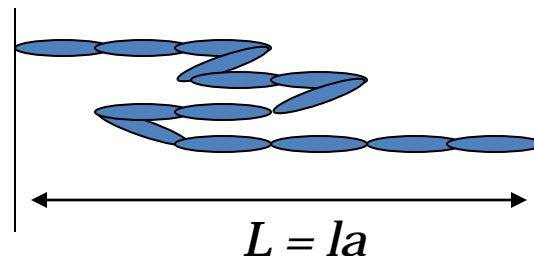
Wikipediaより



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



右向きの子の数を  $n_r$ 、左向きの子の数を  $n_l$  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

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

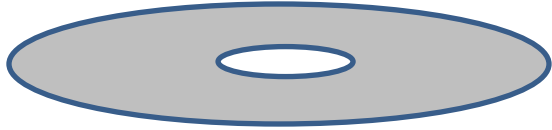
平衡状態 ( $l = 0$ ) のまわりでの微小変位を考えると  $l \ll N$  とできて、

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

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)

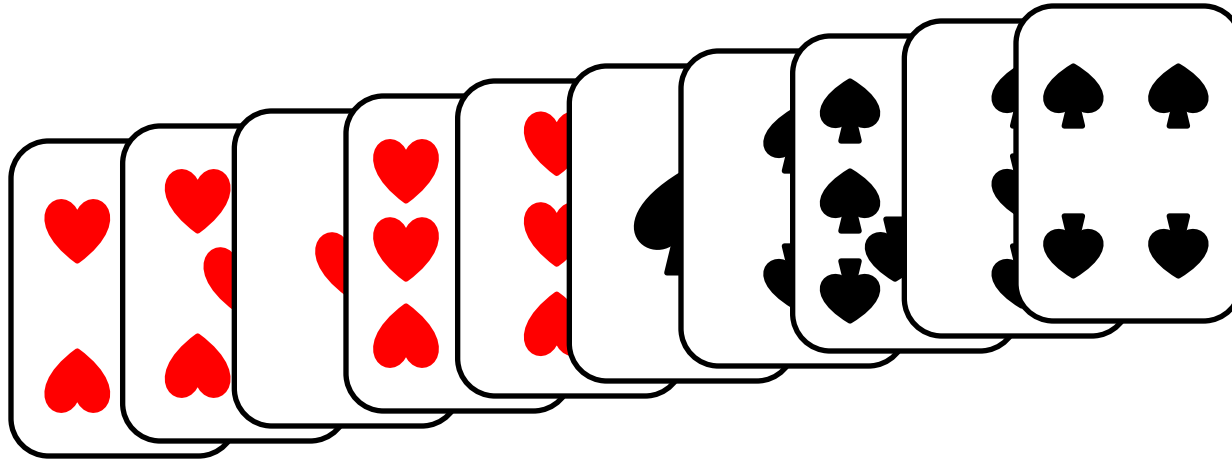
アルファベット1文字に対応

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)



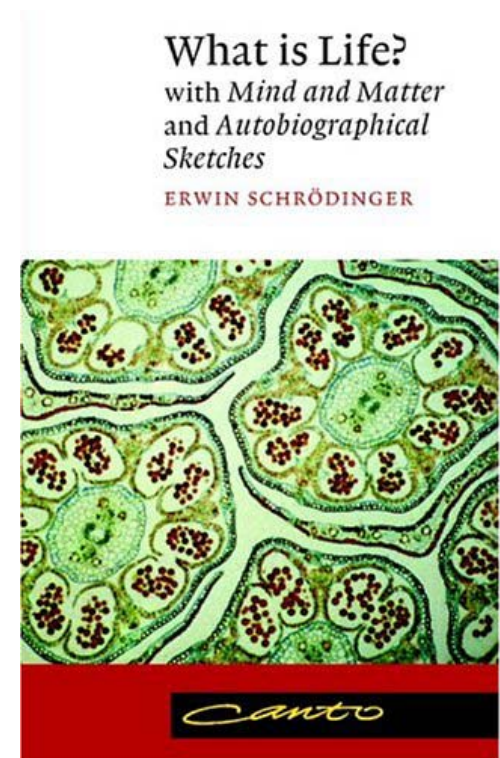
## 秩序を維持するために・・・

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。

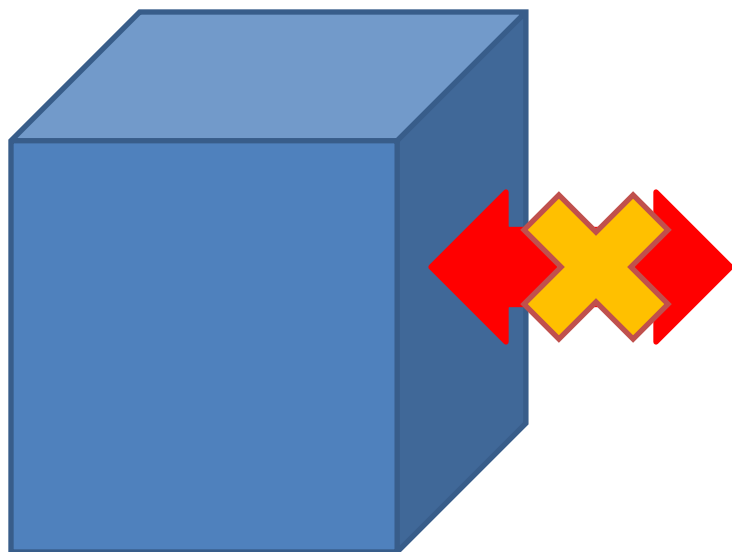
「生命が「負のエントロピーを取り入れる」ことによって無秩序化を防いでいるからである」

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



# 平衡と非平衡

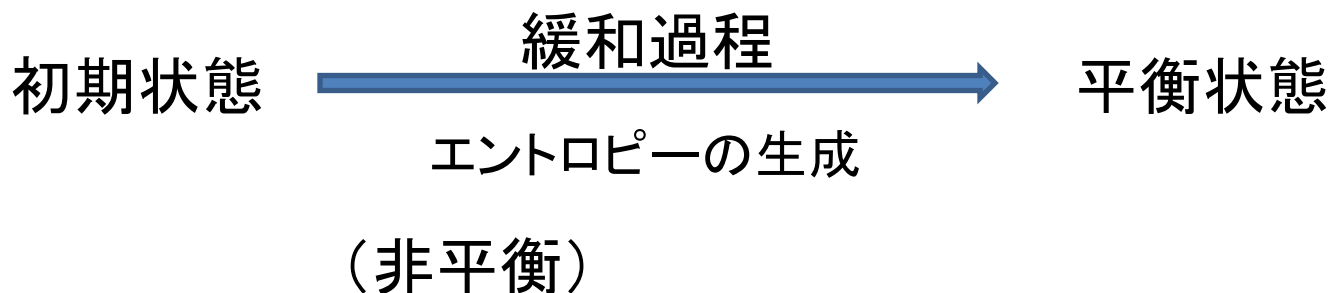
孤立系では



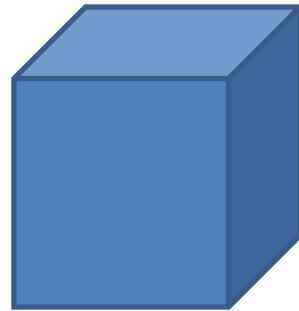
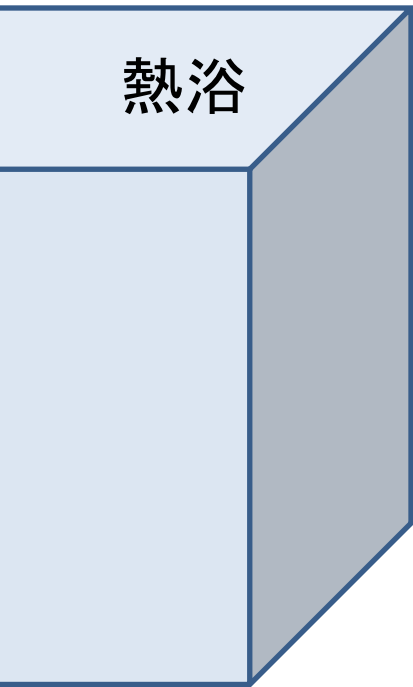
外部からエネルギーも  
エントロピーも入らない

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

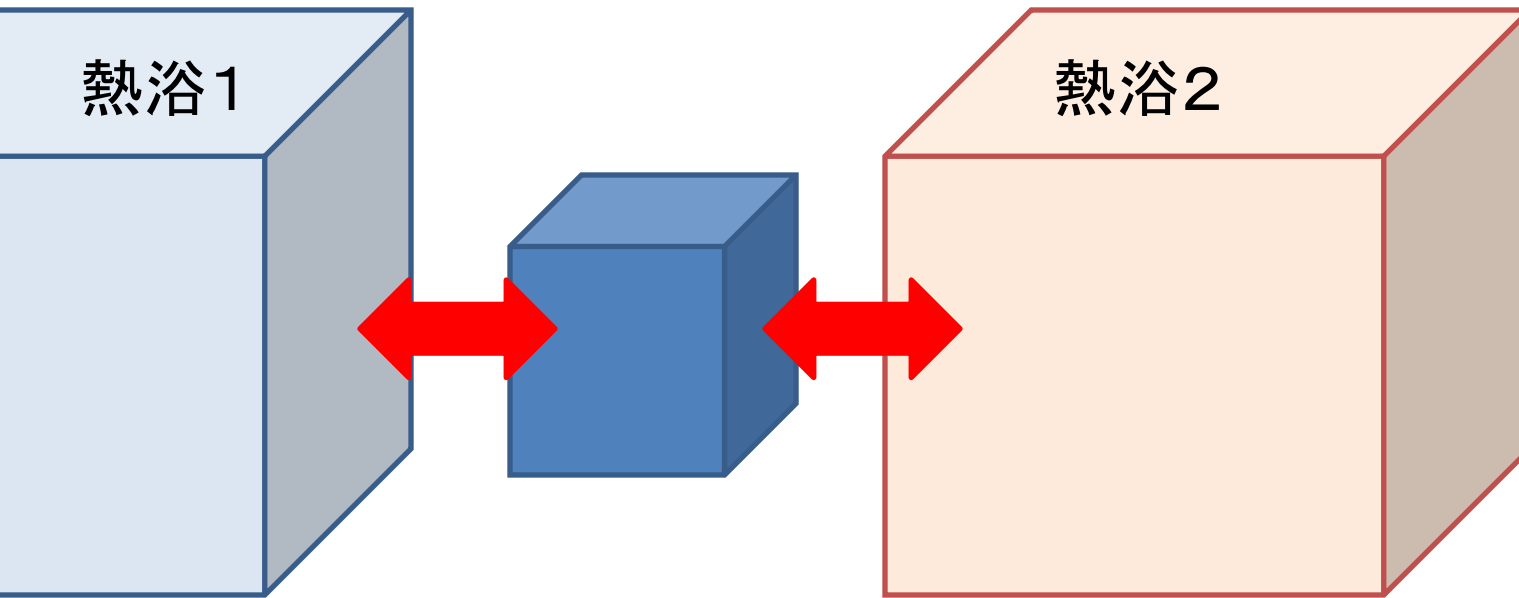
緩和過程

エントロピーの流入、流出、生成

平衡状態

(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)