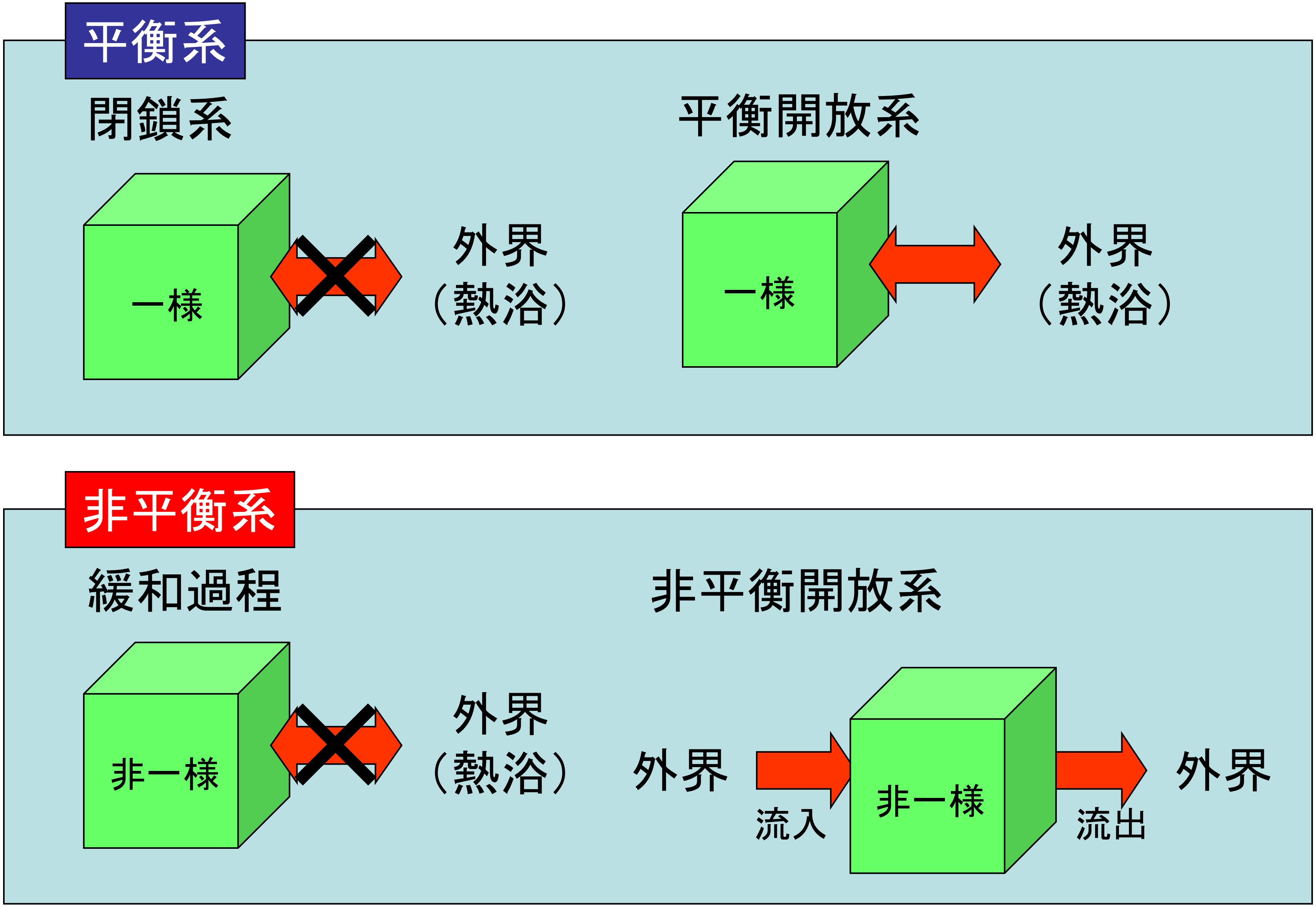
2013.10.15

非平衡状態とエントロピー


平衡系
閉鎖系
一様
外界
（熱浴）
平衡開放系
一様
外界
（熱浴）
非平衡系
緩和過程
非一様
外界
（熱浴）
非平衡開放系
外界
流入
非一様
流出
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、自由エネルギーが最小（極小）の状態に移行する

||

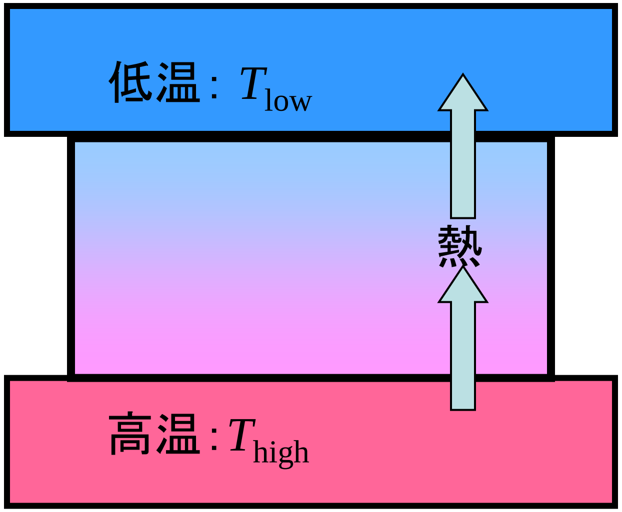
平衡状態

非平衡系

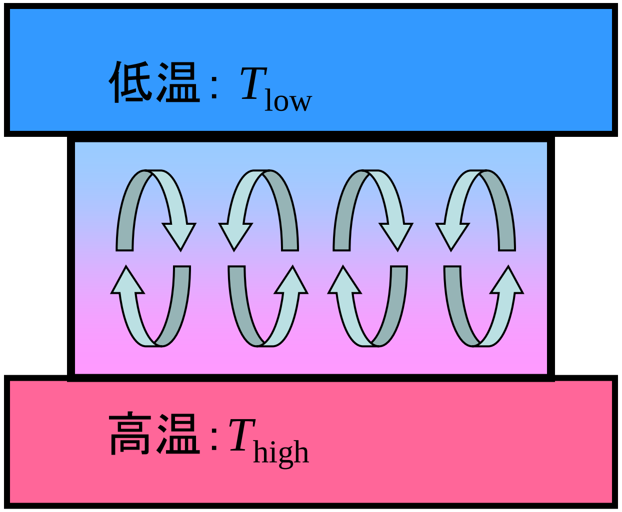
非平衡開放系では・・・

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）

2011.10.17

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

$$S = k_{\mathrm{B}} \ln W$$

k_{B} はボルツマン定数

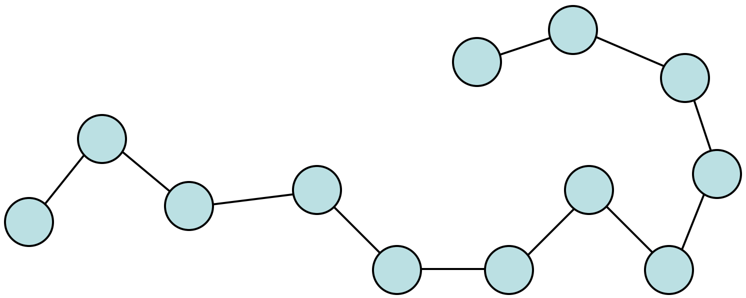
理想気体だとミクロカノニカル分布を用いて

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

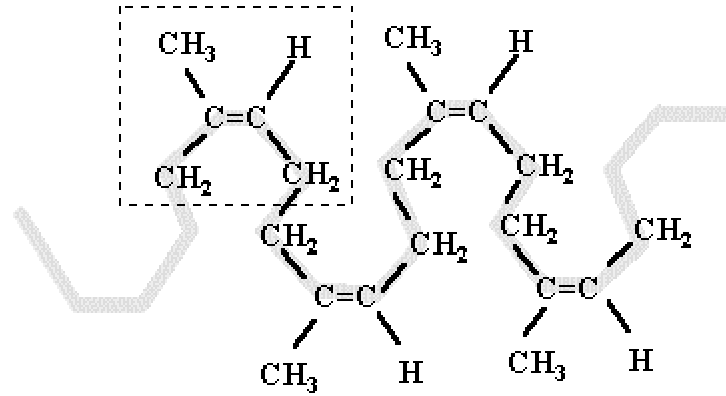
$$S = k_{\mathrm{B}} \ln W = k_{\mathrm{B}} N \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{2\pi m E}{h^2} \right) - \ln N + 1 - \frac{3}{2} \ln \frac{3}{2} N + \frac{3}{2} \right]$$

$$= k_{\mathrm{B}} N \left[\ln\left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{4\pi m}{3h^2} \frac{E}{N} \right) + \frac{5}{2} \right]$$

高分子のエントロピー



"ばね-ビーズモデル"



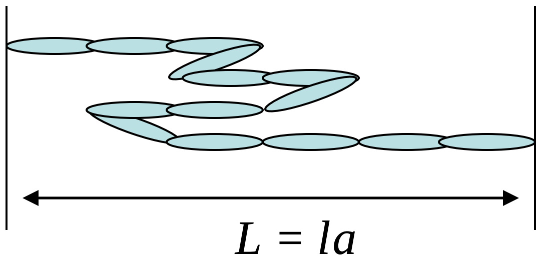
ゴム分子の構造例
ポリイソプレン（天然ゴム）

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。

$N = n_l + n_r$　　$l = n_l - n_r$　より　$n_l = (N - l)/2$

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

エントロピーは

$$S(l) = k_{\mathrm{B}} \ln W(l) = k_{\mathrm{B}} \left[N \ln N - \frac{N-l}{2} \ln \frac{N-l}{2} - \frac{N+l}{2} \ln \frac{N+l}{2} \right]$$

$$= k_{\mathrm{B}} N \left[\ln 2 - \frac{1}{2}\left(1 - \frac{l}{N}\right) \ln\left(1 - \frac{l}{N}\right) - \frac{1}{2}\left(1 + \frac{l}{N}\right) \ln\left(1 + \frac{l}{N}\right) \right]$$

Helmholtzの自由エネルギーは

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

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

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

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、

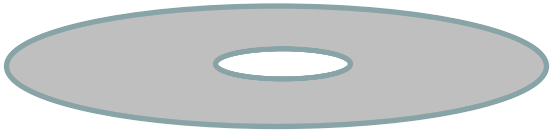
$$X=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{2a}\ln\frac{1+l/N}{1-l/N}=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{2a}\left(\frac{2l}{N}+O\left(\left(\frac{l}{N}\right)^2\right)\right)=\frac{k_{\mathrm{B}}T}{a^2N}L+O\left(\left(\frac{L}{Na}\right)^2\right)$$

ばね定数は $\dfrac{k_{\mathrm{B}}T}{a^2N}$ となり、温度に比例する。

ゴム弾性の特徴

「大学演習　熱学・統計力学」久保亮五著　裳華房

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）

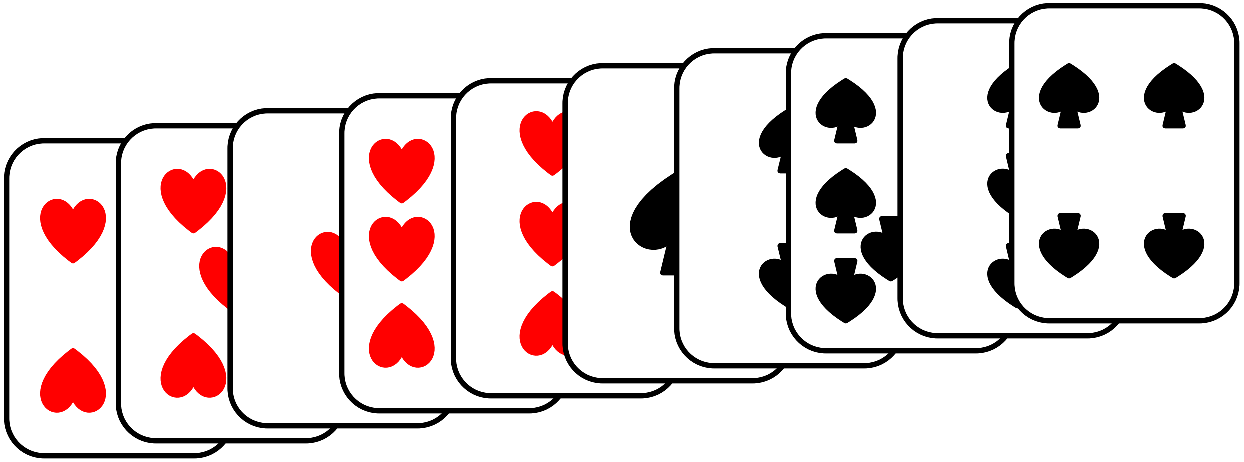
アルファベット1文字に対応

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

適当に混ざっ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 $W = \dfrac{52!}{26!\,26!} \sim 10^{15}$

エントロピーは $S = k_{\mathrm{B}} \ln W \sim 36 k_{\mathrm{B}}$

全体の状態数は、$W = 52! \sim 10^{65}$

$$S = k_{\mathrm{B}} \ln W \sim 153 k_{\mathrm{B}}$$

「適当な」過程では、エントロピーは増大する。

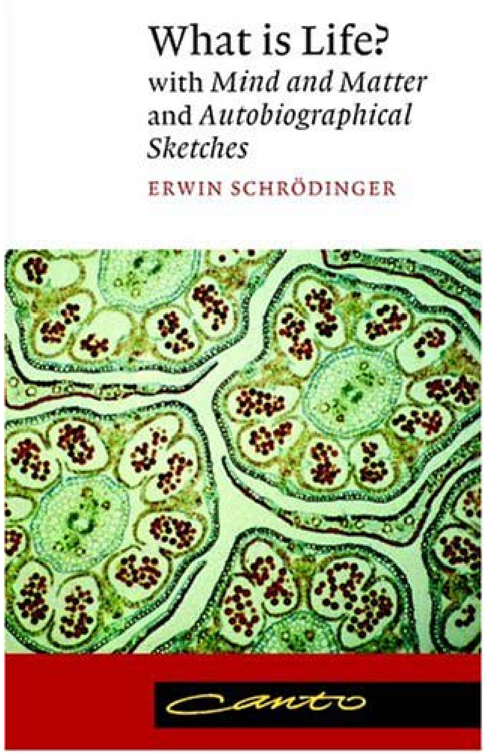
人間がトランプのマークを見て混ぜ方を変えると
赤と黒は揃うが、これは、負のエントロピーを入れて
いることになる。

（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。



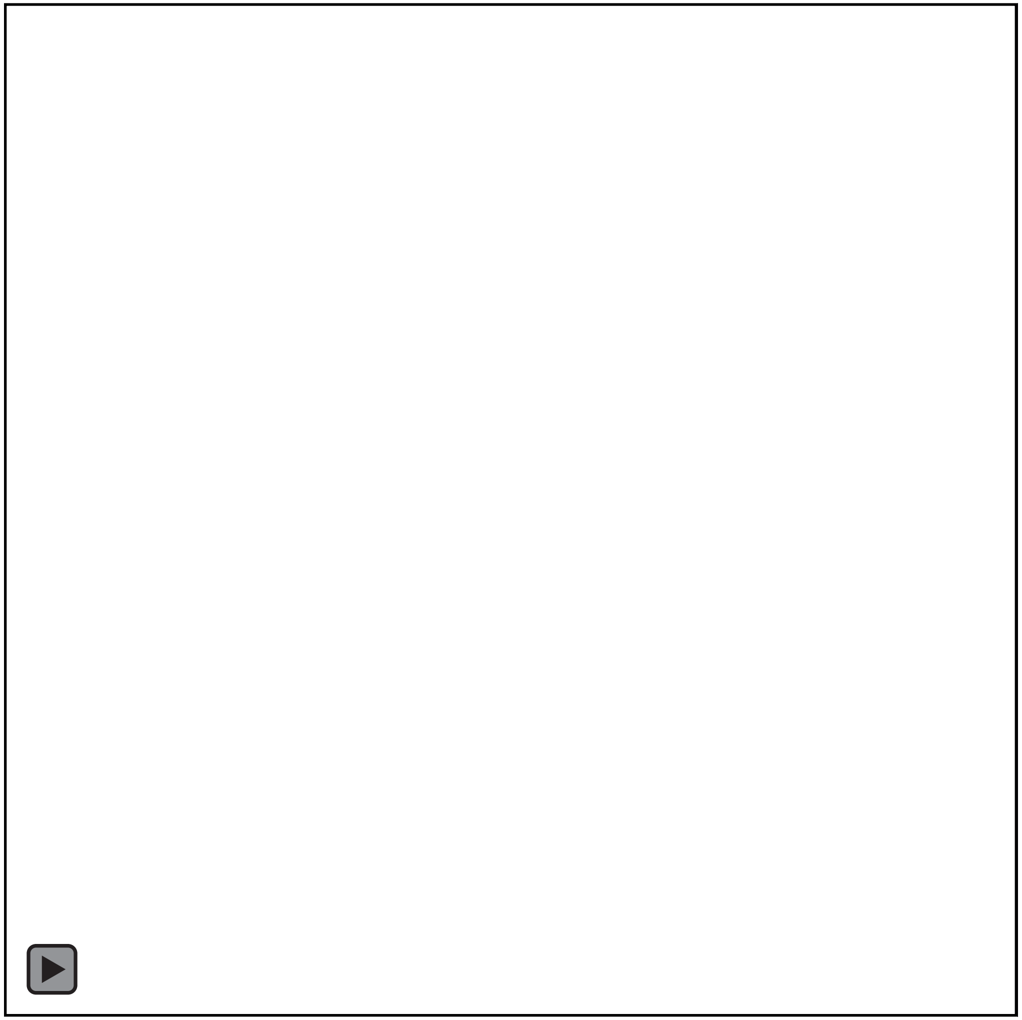
「生命が「負のエントロピーを取り入れる」ことによって無秩序化を防いでいるからである」

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

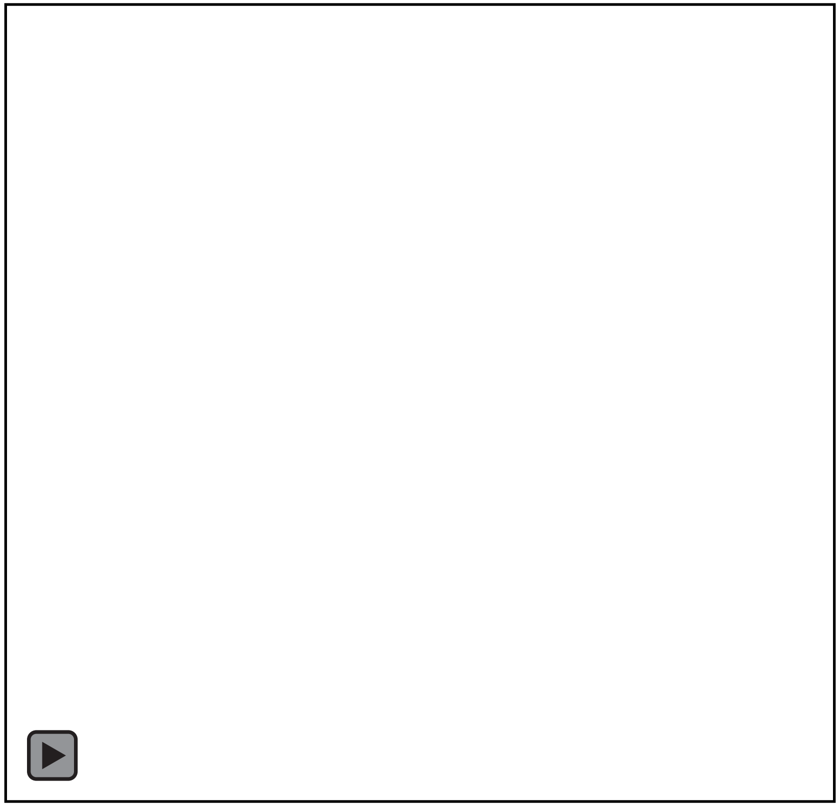
ランダムウォークとブラウン運動

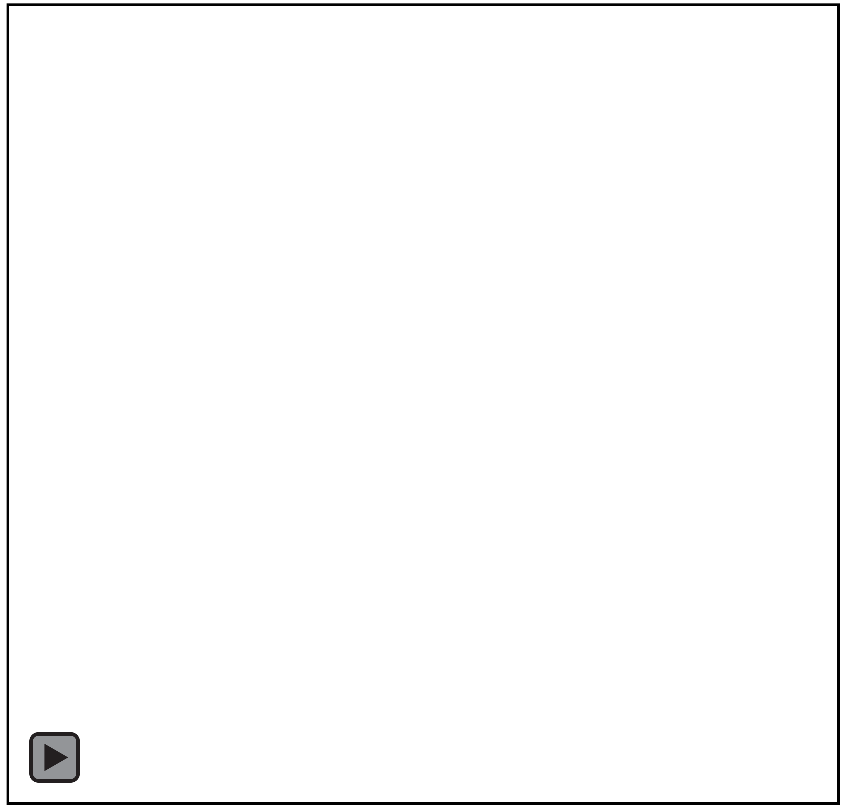
ブラウン運動

ナノ粒子



DNA





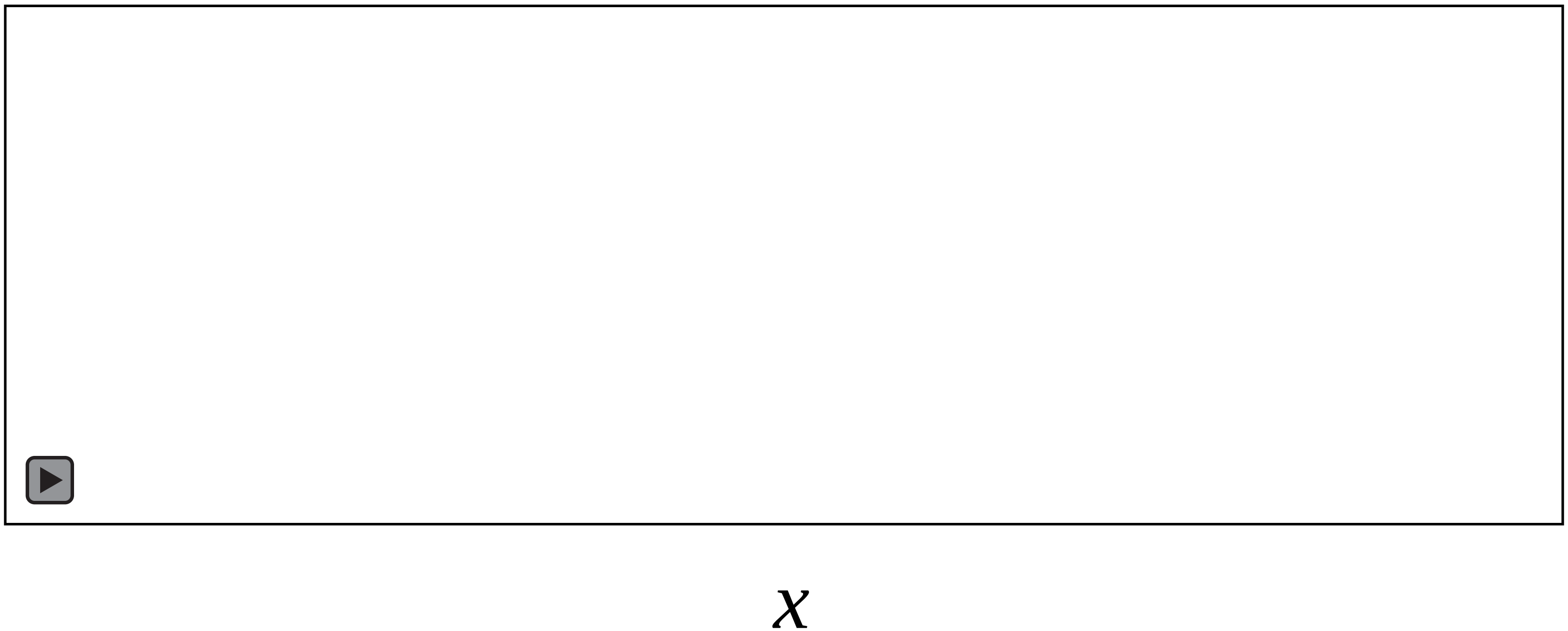
ランダムウォーク

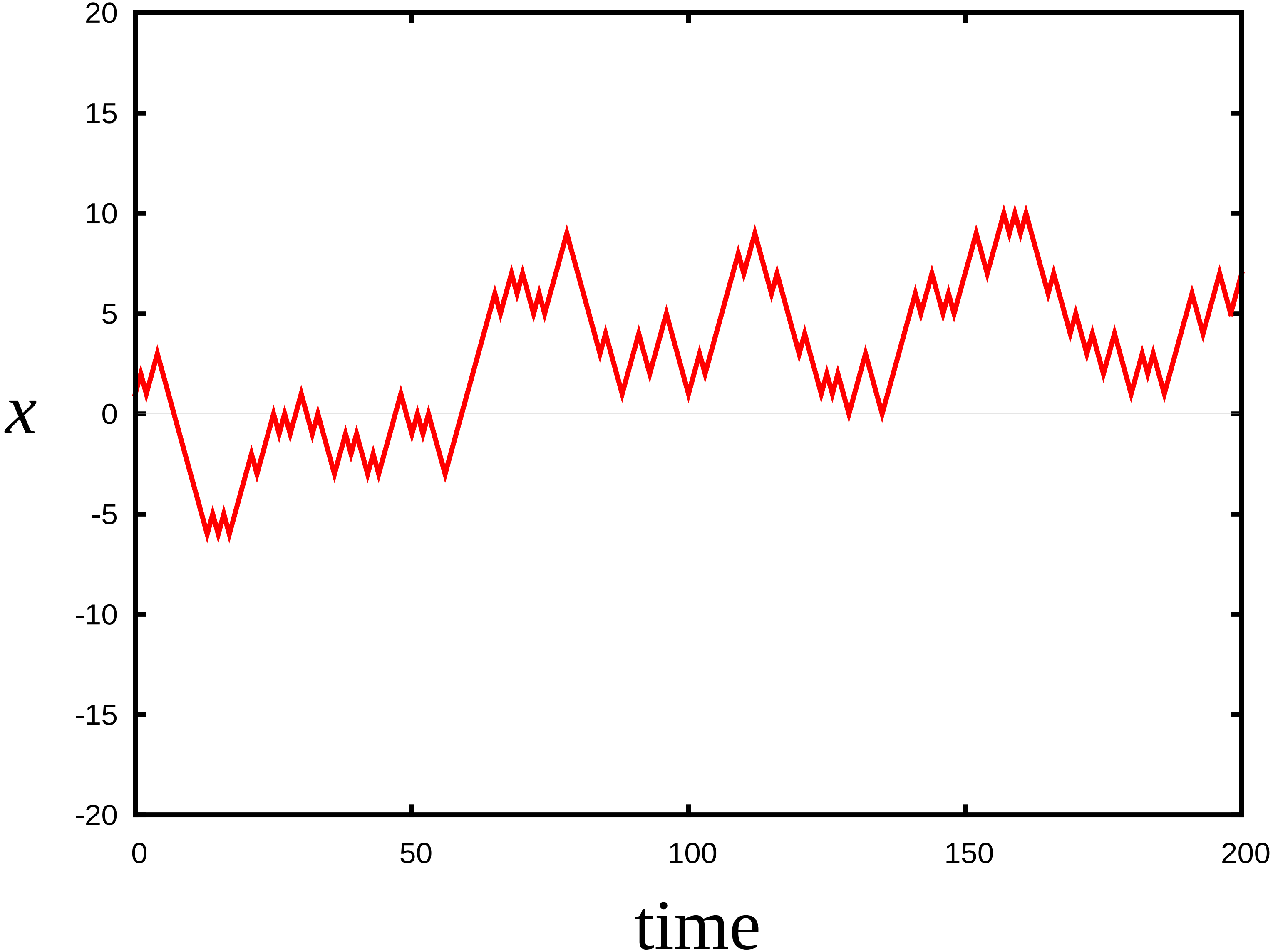
$$x_{i+1} = x_i + \xi_i$$

$$\xi_i = \begin{cases} 1 & (\mathrm{Prob.}1/2) \\ -1 & (\mathrm{Prob.}1/2) \end{cases}$$

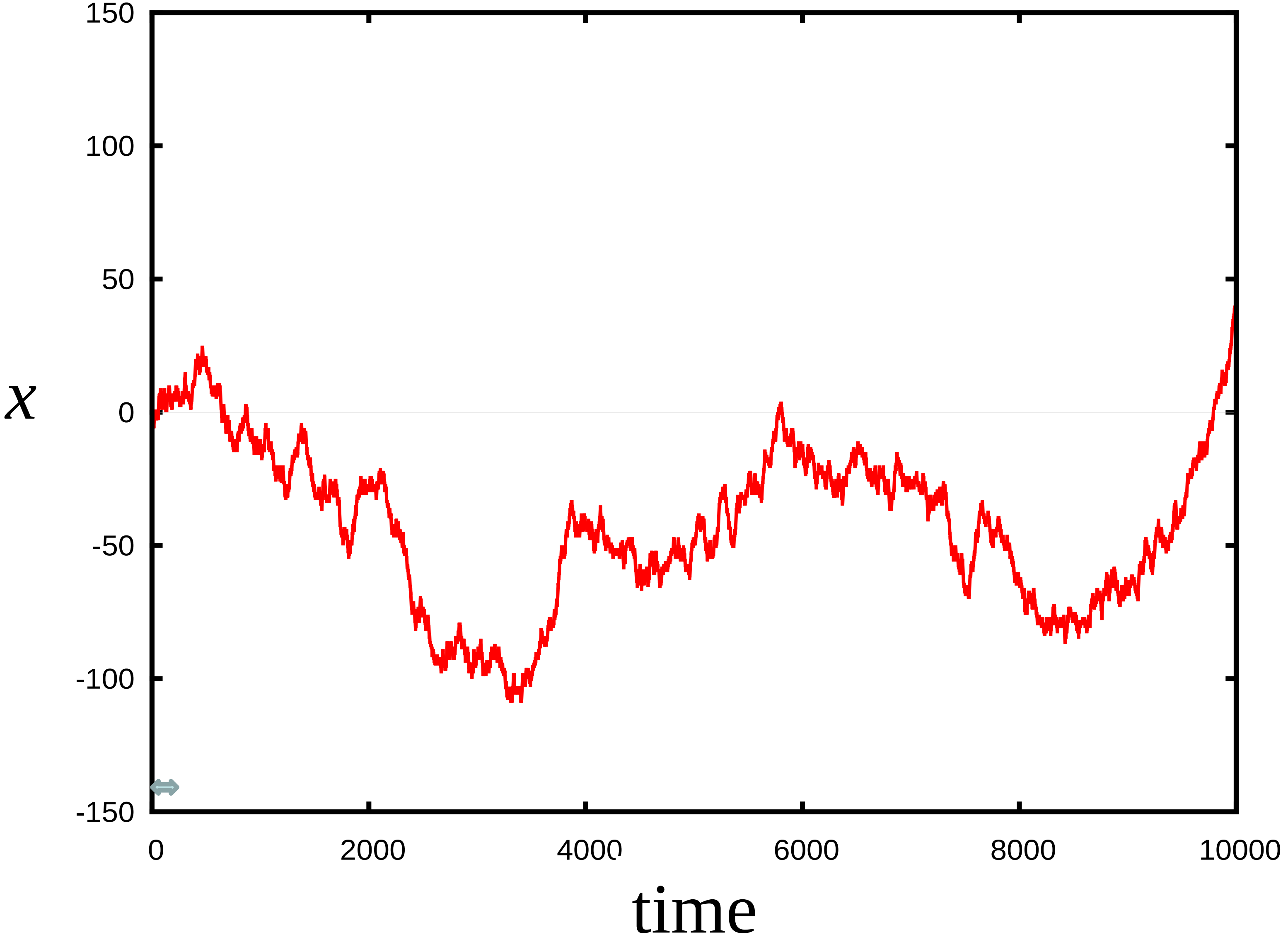
$$\left\langle \xi_i \, \xi_j \right\rangle = \delta_{ij}$$

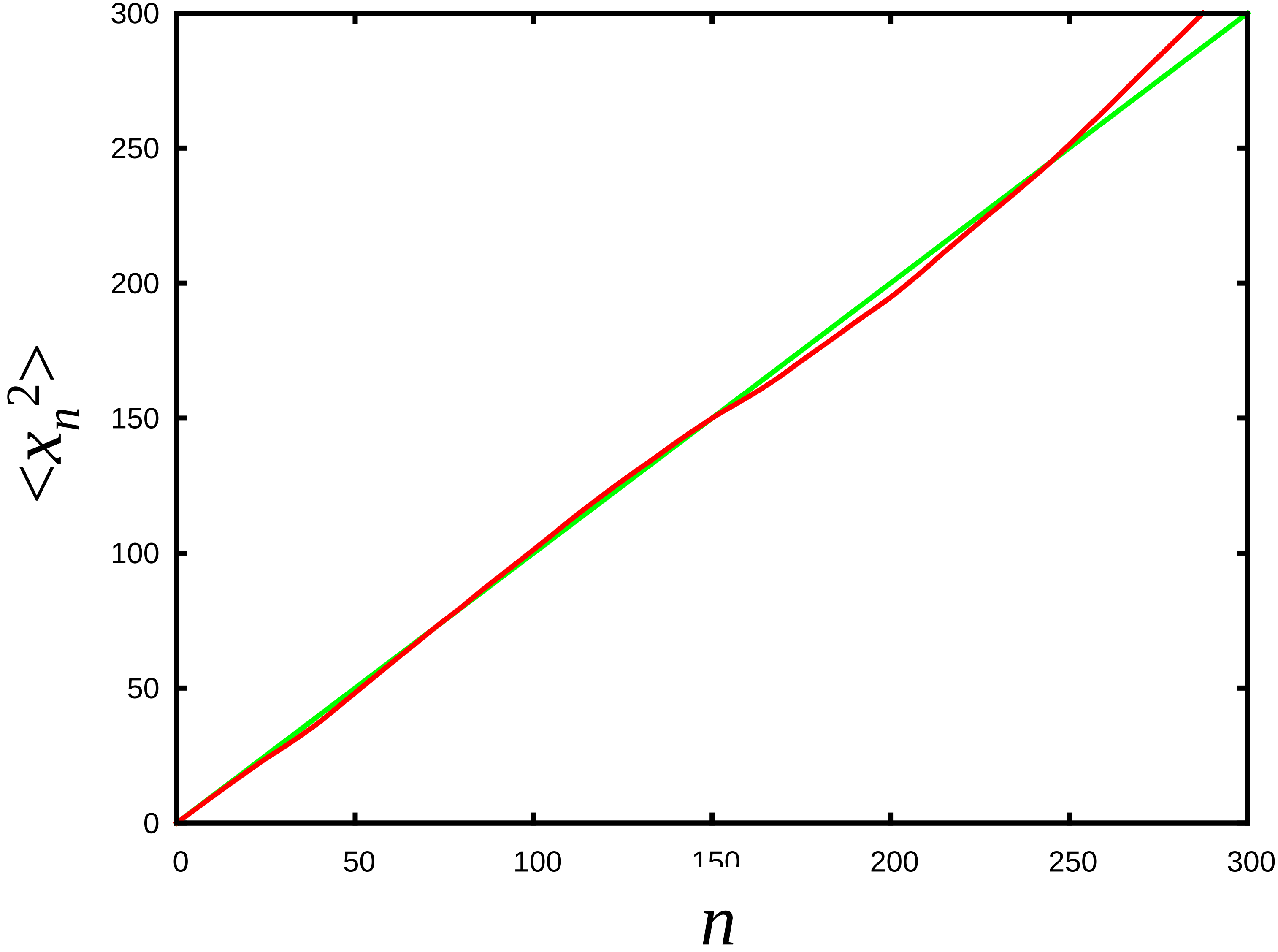
1次元ランダムウォーク





20
15
10
5
0
-5
-10
-15
-20
x
0
50
100
150
200
time


150
100
50
0
-50
-100
-150
x
0
2000
4000
6000
8000
10000
time



300
250
200
150
100
50
0
0
50
100
150
200
250
300
n
$<x_n^2>$

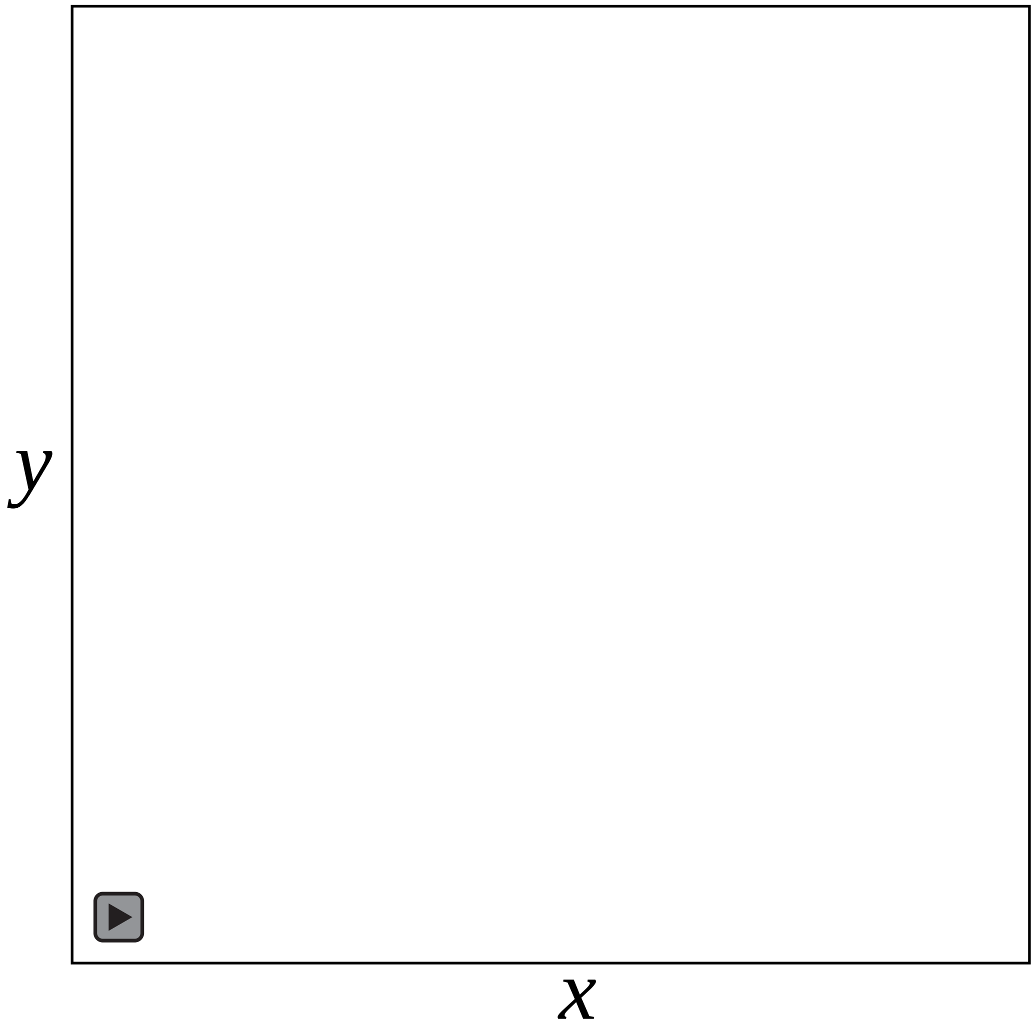
2次元の場合

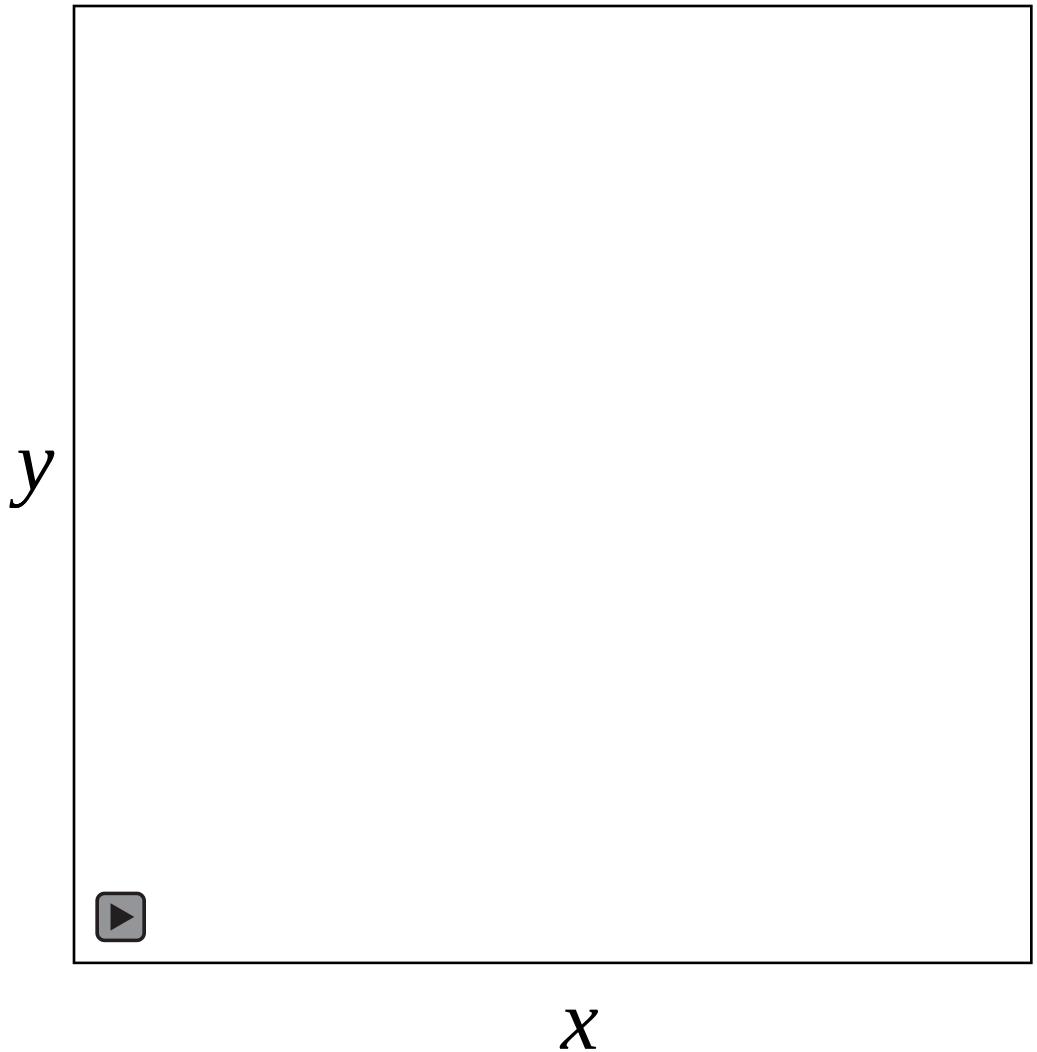
$$\mathbf{r}_{i+1} = \mathbf{r}_i + \boldsymbol{\xi}_i \qquad \mathbf{r}_i = \left(x_i, y_i\right)$$

$$\boldsymbol{\xi}_i = \begin{cases} \left(1, 0\right) & \text{(Prob.1/4)} \\ \left(-1, 0\right) & \text{(Prob.1/4)} \\ \left(0, 1\right) & \text{(Prob.1/4)} \\ \left(0, -1\right) & \text{(Prob.1/4)} \end{cases}$$

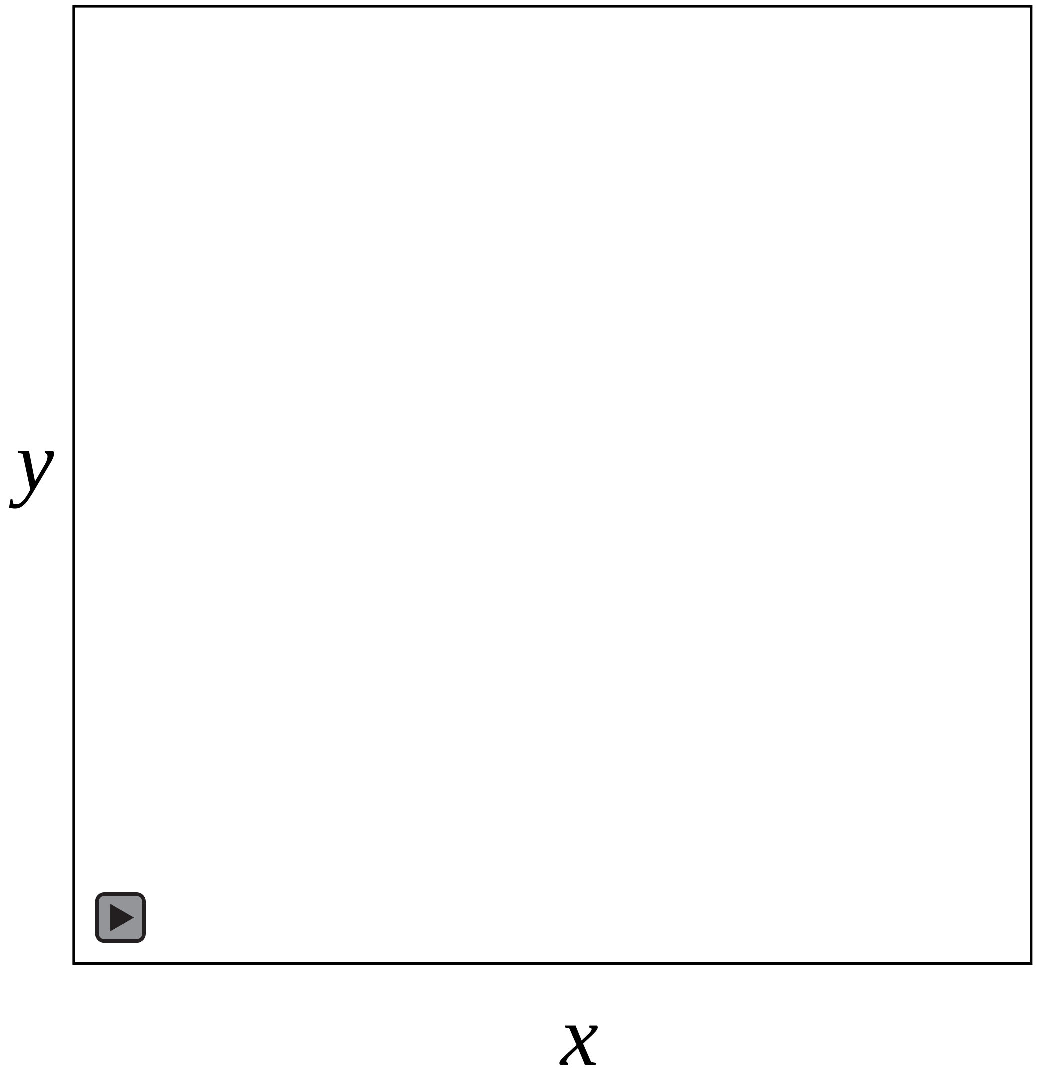
$$\left\langle \boldsymbol{\xi}_i \cdot \boldsymbol{\xi}_j \right\rangle = \delta_{ij}$$

2次元ランダムウォーク




y
x

100個の粒子



1000個の粒子