

2014.10.14
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

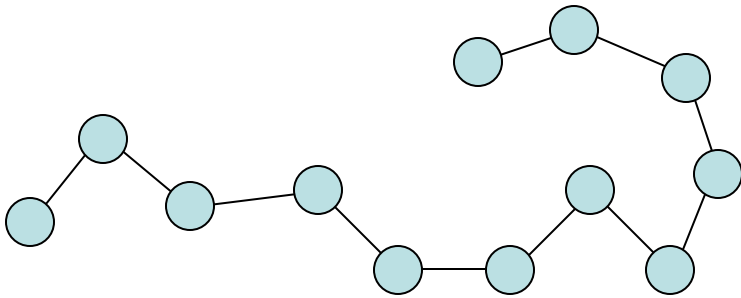
$$S = k_B \ln W \quad k_B \text{ はボルツマン定数}$$

理想気体だとミクロカノニカル分布を用いて

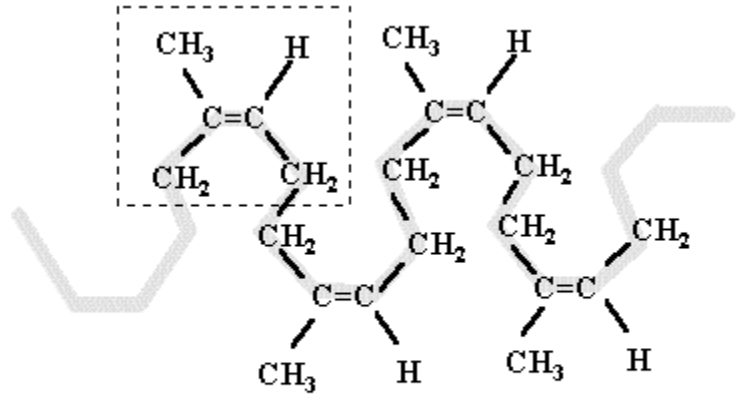
$$W = \frac{V^N (2\pi m E)^{3N/2}}{h^{3N} N! \Gamma(3N/2 + 1)}$$

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

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)

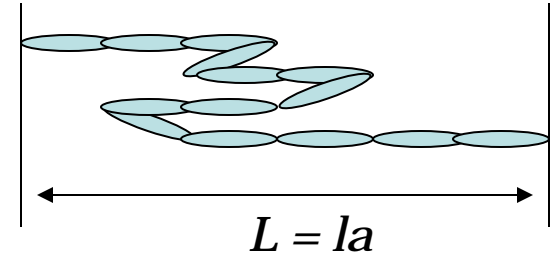
Wikipediaより



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

現象にみられる不可逆性

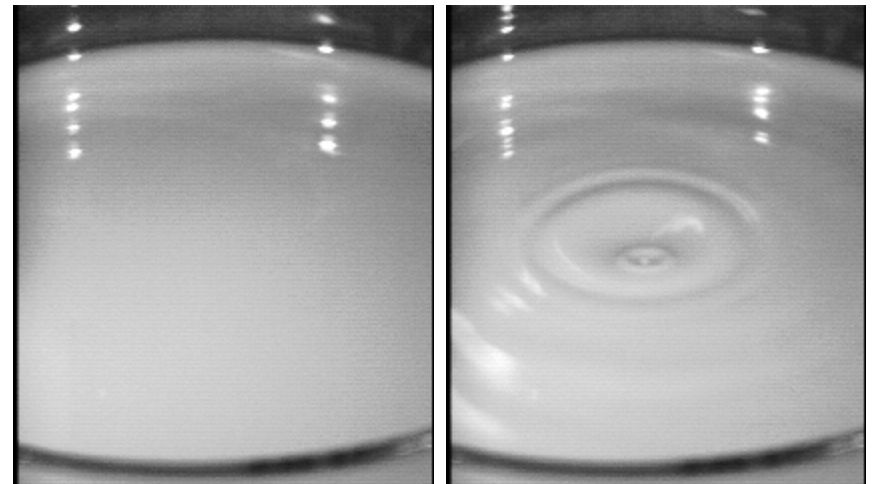
「覆水盆に返らず」

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。

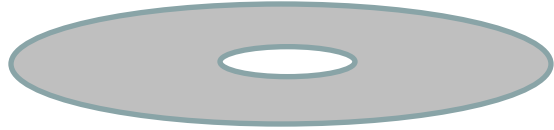
一度壊れたコップはもとには戻らない。



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」

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)

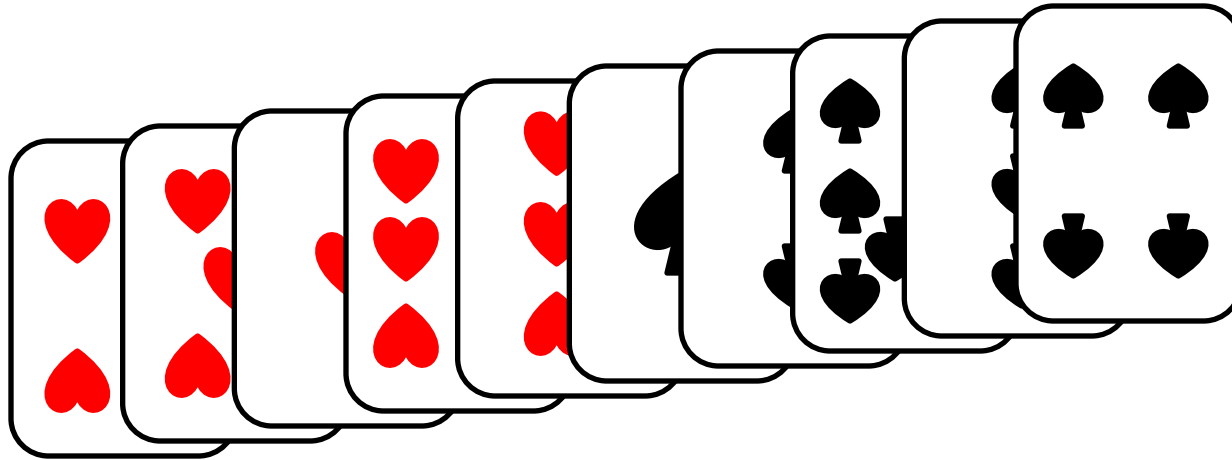
アルファベット1文字に対応

実は、情報もエントロピーをもつ

(シャノンエントロピー)

組み合わせと実現確率

トランプの並び方で考える



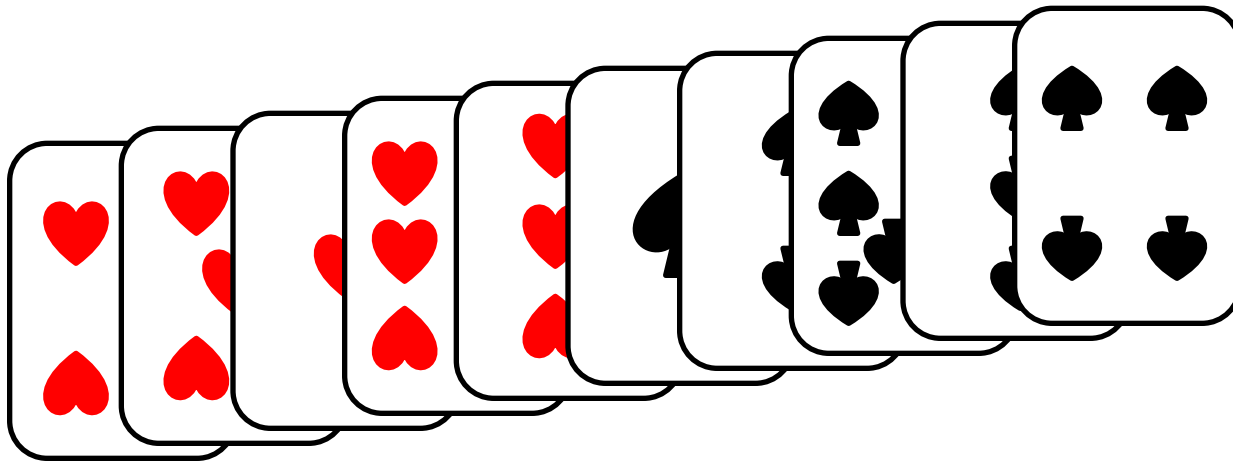
黒と赤が完全に分離している状態を初期状態とする

適当に混ぜ合わせると、たいてい黒と赤が混ざる

適当に混ざっ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？



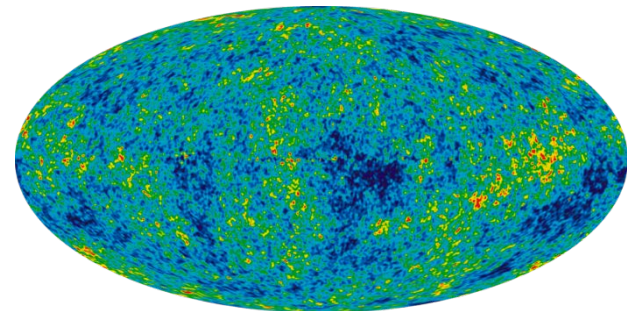
10枚(黒5枚、赤5枚)だと、
全体で、 $10! = 3628800$ 通り、
前に黒、後ろに赤が来るのは $(5!)^2 = 14400$ 通り
確率は $1/252$

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度並べ替えたとする...

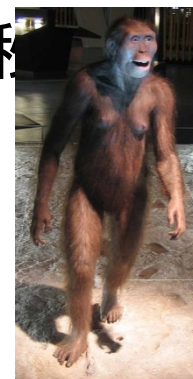
10^{15} 秒に1度黒が前で赤が後ろになる

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)

