2017.10.12
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

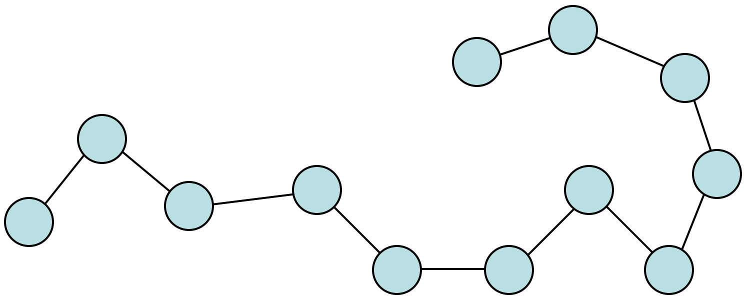
理想気体だとミクロカノニカル分布を用いて

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

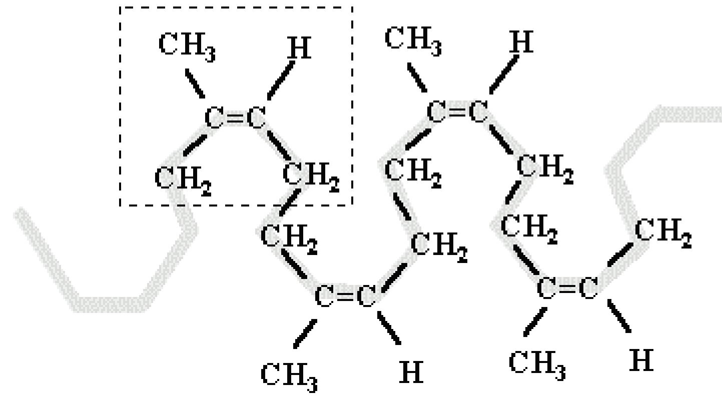
$$S = k_{\mathrm{B}} \ln W = k_{\mathrm{B}} N \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln\left(\frac{2\pi mE}{h^2} \right) - \ln N + 1 - \frac{3}{2} \ln \frac{3}{2} N + \frac{3}{2} \right]$$

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

高分子のエントロピー



"ばね-ビーズモデル"



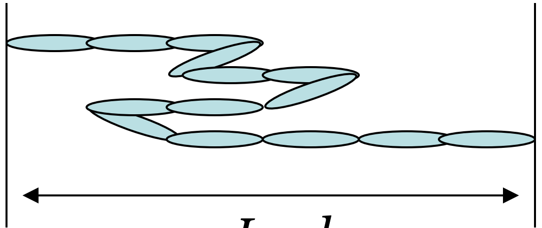
ゴム分子の構造例
ポリイソプレン(天然ゴム)

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。

$$N = n_l + n_r \qquad l = n_l - n_r$$ 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

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

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

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$l << N$とできて、

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

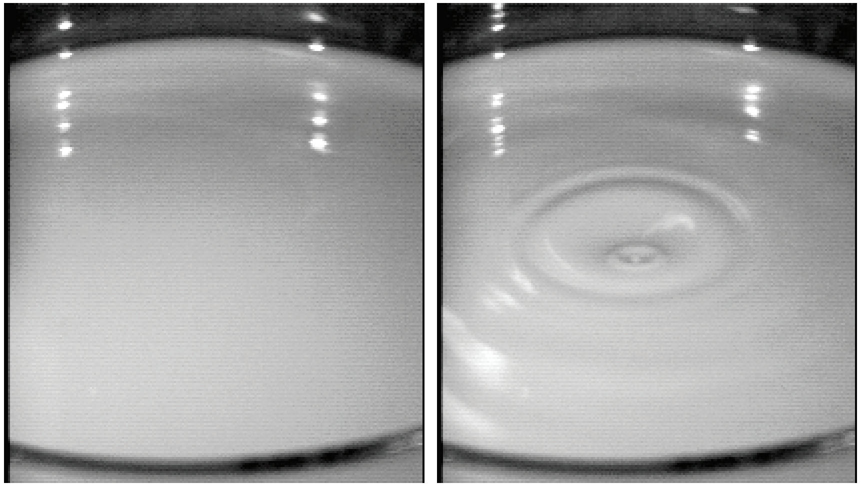
ばね定数は　$\dfrac{k_{\mathrm{B}}T}{a^2N}$　となり、温度に比例する。　ゴム弾性の特徴

「大学演習　熱学・統計力学」久保亮五著　裳華房

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。

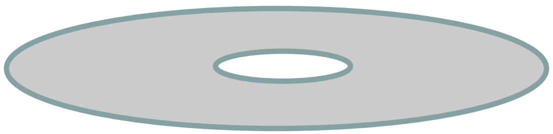
水に砂糖を溶かすのは簡単だが、
砂糖水を水と砂糖に分けるのは難しい。

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）

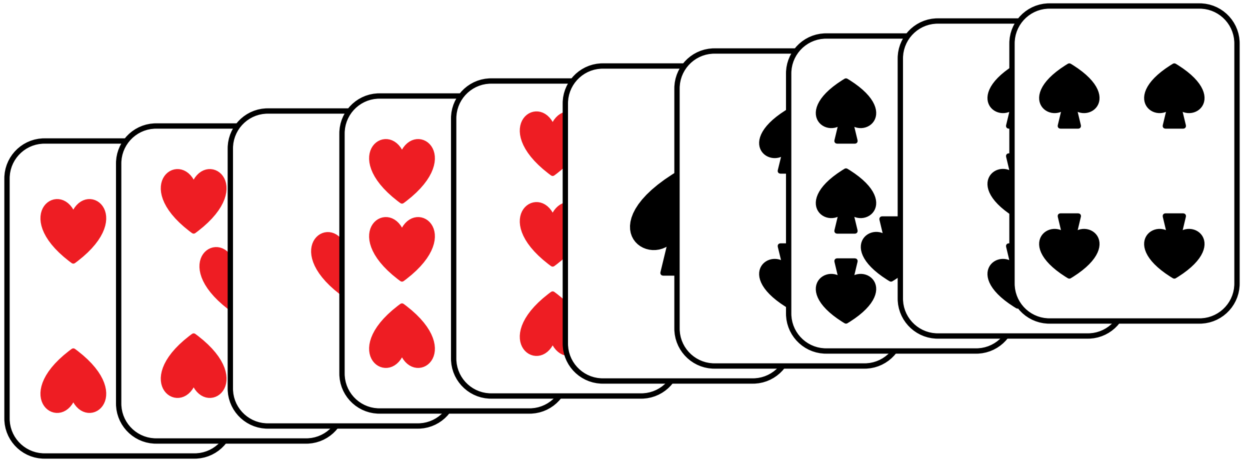
アルファベット1文字に対応

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



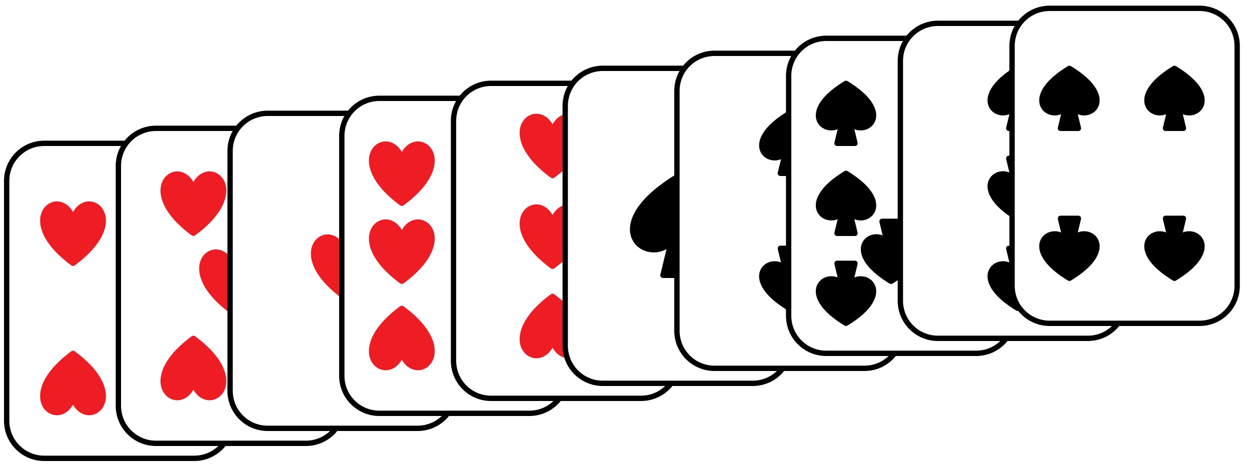
黒と赤が完全に分離している状態を初期状態とする

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

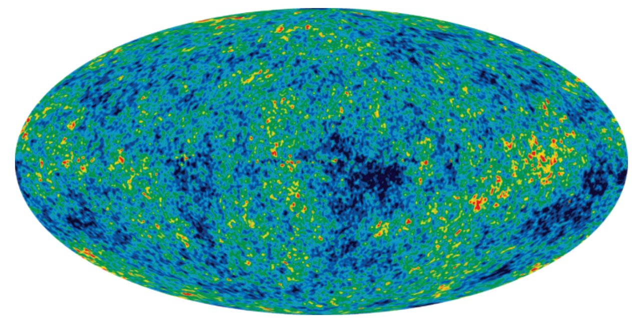
確率は 1/252

黒26枚が前で赤26枚が後ろになる場合の数（並べ方）は

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

全体の場合の数（並べ方）は、 $52! \sim 10^{68}$

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

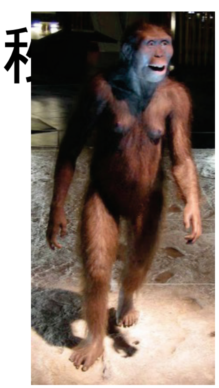


Wikipediaより

1秒間に1度並べ替えたとすると･･･
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 ～ 3×10^{7}

10^{15}秒 ～ 10^{8}年 ＝ 1億年



Wikipediaより

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

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

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

k_{B} 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」

$$S = k_{\mathrm{B}} \log((26!)^2) \sim 122 k_{\mathrm{B}}$$

ランダムに混ざっている場合の「エントロピー」

$$S = k_{\mathrm{B}} \log(52!) \sim 156 k_{\mathrm{B}}$$

「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）