

title

大上由人

2024 年 4 月 24 日

6 章

0.1 熱力学第二法則

0.1.1 導出

Thm: 熱力学第二法則

任意の IFT を満たす系において、エントロピー生成のアンサンブル平均は非負である:

$$\langle \hat{\sigma} \rangle \geq 0 \quad (1)$$

Prf

Jensen の不等式を用いると、

$$1 = \langle \hat{\sigma} \rangle \quad (2)$$

$$= \int d\Gamma P(\Gamma) \exp(-\sigma(\Gamma)) \quad (3)$$

$$\geq \exp\left(-\int d\Gamma P(\Gamma) \sigma(\Gamma)\right) \quad (4)$$

$$= \exp(-\langle \sigma \rangle) \quad (5)$$

であるから、両辺 \log をとると

$$\langle \sigma \rangle \geq 0 \quad (6)$$

が成り立つ。□

また、Jarezynski 等式を用いると、非平衡系における最大仕事の原理が得られる。

Prop: 最大仕事の原理 (非平衡)

非平衡系において、

$$\langle W \rangle \leq -\Delta F \quad (7)$$

が成り立つ。

Prf

Jarezynski 等式より、

$$\exp(-\beta\Delta F) = \langle \exp(\beta W) \rangle \quad (8)$$

であるから、右辺に Jensen の不等式を適用すると

$$\exp(-\beta\Delta F) = \langle \exp(\beta W) \rangle \quad (9)$$

$$\geq \exp(\beta \langle W \rangle) \quad (10)$$

となり、両辺 \log をとると

$$\langle W \rangle \leq -\Delta F \quad (11)$$

が成り立つ。□

ただし、このとき注意しなければならない点は、平衡熱力学とは異なり、仕事が断熱仕事で定義されている点である。(平衡熱力学においては、等温操作について考えていた。)

したがって、任意の経路において、上の不等式は等号を満たすことはない。これは、ゆらぎの定理において、確率的にエントロピー生成が負になることと関連している。