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:

$$\langle \hat{\sigma} \rangle \geq 0 \tag{1}$$

Prf

Jensen の不等式を用いると、

$$\begin{aligned} 1 &= \langle \hat{\sigma} \rangle \\ &= \int d\Gamma P(\Gamma) exp(-\sigma(\Gamma)) \\ &\geq exp(-\int d\Gamma P(\Gamma)\sigma(\Gamma)) \\ &= exp(-\langle \sigma \rangle) \end{aligned} \tag{2–5}$$

であるから、両辺 log をとると

$$\langle \sigma \rangle \geq 0 \tag{6}$$

が成り立つ。□

また、Jarezynski 等式をを用いると、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、

$$\langle W \rangle \leq -\Delta F \tag{7}$$

が成り立つ。

Prf

Jarezynski 等式より、

$$exp(-\beta\Delta F) = \langle exp(\beta W)\rangle \tag{8}$$

であるから、右辺に Jensen の不等式を適用すると

$$\begin{aligned} exp(-\beta\Delta F) &= \langle exp(\beta W)\rangle & (9)\\ &\geq exp(\beta \langle W\rangle) & (10)\end{aligned}$$

となり、両辺 log をとると

$$\langle W\rangle \leq -\Delta F \tag{11}$$

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。

0.1.2 古典極限

系を十分大きくしたときに、負のエントロピー生成が 0 に収束することを示す。

Thm: 第二法則に反する確率

系の大きさを大きくしていったとき、エントロピー生成の確率は 0 に収束する:

$$\lim_{V\to\infty} \mathrm{Prob}\left(\frac{\hat{\sigma}}{V} < -\delta\right) = 0 \tag{12}$$

Prf