

準平衡状態の熱力学 (補遺)

服部 哲弥

20000103-04

論文紹介記事「準平衡状態の熱力学 ver. 19991225-28」で [1] の計算を再現するために「準平衡状態」と「相対的に準静的な過程」を新たに導入したが、実際に行った計算は、過程の不可逆性によって余分に発生した発熱 ($kT \log 2$) の導出であった。この数字は実は準平衡状態を導入しなくても、得られることが上記論文紹介記事の計算を見れば直ちにわかる。

すなわち、最初の非平衡状態からポテンシャルを止めたまま（あたかも真空中に空気を放出して仕事も熱の収支もなしに体積を 2 倍にする操作のように）Langevin 方程式に従う粒子を長時間運動させて double-well ポテンシャルの山を越えて本当の平常状態に達させ、その後に準静的にポテンシャルを動かせば、この過程での熱収支と状態量（自由エネルギーの変化）の関係は上記論文の結果に一致する。

この観点からは [1] の主張は、次のように理解できる。

1. 非平衡状態であっても、その状態の分布の密度 $\rho(x)$ がある関数 $V(x)$ を用いて

$$\rho(x) = Z^{-1} \exp(-V(x)/kT), \quad Z = \int \exp(-V(x)/kT) dx,$$

と書けるならば、その系の自由エネルギー F を

$$F = -kT \log Z$$

で定義できる。

2. そのような非平衡状態と平衡状態間の過程で、まず非平衡状態が平衡状態になるまで待ってからポテンシャルを動かして最後の平衡状態に至る時の熱や仕事の収支と非平衡状態のまま早くポテンシャルを動かして行って、終状態に至る時の熱や仕事の収支は一般には異なる。

しかし、少なくとも double-well potential の一方の山に集中した非平衡状態（準平衡状態）を始状態とし、double-well potential の山を下げていく過程においては、double-wll potential の山の下げ方を、平衡状態に達するより早く行っても、最終的なポテンシャルにおいて平衡状態になれば、熱や仕事の収支は大きくは変わらない。すなわち、系に多くの異なるスケールの緩和時間があるとき、「準静的過程」とみなせる速さは一番遅い緩和時間で定まるのではない。

前者は納得しやすいが、後者は、では実際に準静的過程からの誤差は何で評価できるのか、という問題を考え始めるとよくわからない。[1] はここで述べた視点からは書かれていないので、定量的な差についての議論はない。

参考文献

- [1] N. Fuchikami, H. Iwata, S. Ishioka, J. Phys. Soc. Jpn. **12** (1999).