細い管で連結された，半径が等しい２つの風船の熱力学的安定性

管は十分細くて変化はきわめてゆっくりと起き，どちらの風船も大気圧 p_0 との釣り合い

$$p(r) = p_0 + 2\sigma(r)/r\,,\ \ (\ p_{\mathrm{S}}(r) = 2\sigma(r)/r \text{ と書く。}) \tag{1}$$

が常に成り立っているとする[1]。つまり，手で少し変形しても手を離せば速やかに球体に戻り，もしも粒子数の出入りがあれば，まずは 各風船が 大気圧との間で新たな (1) の圧力平衡に達すると考える。子供のときに風船で遊んだ体験を思い出せば，容易に想像できるだろう。。

各風船の球形を保ったまま気体を移動させ，温度一定の下で体積と表面積が変化することによるギブズエネルギー変化は，後ほど（→ 次ページ）詳しくみるように，微小変化の 1 次の範囲で

$$\delta G = (RT\log p_1)\delta n_1 + (RT\log p_2)\delta n_2 = RT(\log p_1 - \log p_2)\delta n_1 \tag{2}$$

である。全モル数は保存されるから $\delta n_2 = -\delta n_1$ とおいた。2 つの風船の圧力が等しいとき $\delta G = 0$ となり，ギブズエネルギーは極大か極小である。

今の場合（2023 年度東大入試「物理」問 3 の III），各風船内の理想気体のモル数は

$$nRT = pV = \frac{4\pi}{3}(p_0 r^3 + 2a(r - r_0))\,,\quad \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}r} = \frac{4\pi}{3RT}(3p_0 r^2 + 2a) > 0 \tag{3}$$

により r，したがって体積 V の**増加関数**である。一方をわずかにへこませて粒子を移動させてから手を離すとモル数の差，したがって圧力差を生じる。$v > v_{\mathrm{C}}$ では図のように圧力勾配 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}V$ が負だから $\mathrm{d}p/\mathrm{d}n = (\mathrm{d}p/\mathrm{d}V)(\mathrm{d}V/\mathrm{d}n) < 0$ で，モル数の差を助長する圧力差を生じるため，不安定であると推測される。逆に $v < v_{\mathrm{C}}$ ではモル数の変化を解消する方向に圧力差が生じるため，安定である。

実際，微小変化の 2 次の範囲では

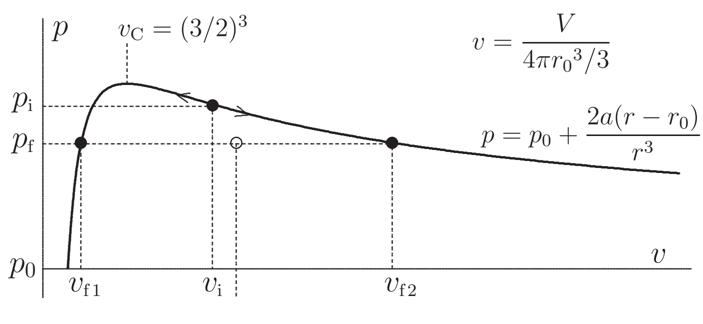
$$\delta^2 G = \frac{RT}{p}\left[\frac{\mathrm{d}p_1}{\mathrm{d}n_1}(\delta n_1)^2 + \frac{\mathrm{d}p_2}{\mathrm{d}n_2}(\delta n_2)^2\right] = \frac{2RT}{p}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}n}(\delta n_1)^2 \tag{4}$$

となり，$\mathrm{d}p/\mathrm{d}n < 0$ では極大で不安定である。

不安定な場合，風船の大きさの差は最初はゆっくりと拡大し始めるが，次第に 有限な圧力差 のもとで変化が起きるようになるため，厳密な意味での準静的変化ではない。しかしながら管が十分細いとみなすことにより，各風船をそれぞれ大気圧との釣り合いを保ちながら，一方から他方へ（コックを小まめに開け閉めして）少しずつ粒子を移動させたとみなしてギブズエネルギー変化量を計算することができる（→ 次ページ)。こうして小さい方の圧力が

$$p_1 v_1 + p_2 v_2 = 2p_{\mathrm{I}} v_{\mathrm{I}} \qquad (\text{I は Initial state の意味，図では i と書いてある}) \tag{5}$$

を満たしつつ最大に達したあと下がり始め，大きい方の圧力と再び等しくなったとき，結果的に全ギブズエネルギーが減少しておれば，これが行き着く先の状態である。



[1] 半径 r ($S = 4\pi r^2$) の風船膜の自由エネルギーを $F(T, r)$ として，膜張力係数は $\sigma(r) = (\partial F/\partial S)_T = (1/8\pi r)(\partial F/\partial r)_T$，内外の圧力差は $p_{\mathrm{S}} = (\partial F/\partial V)_T = (1/4\pi r^2)(\partial F/\partial r)_T = 2\sigma(r)/r$ となり，力学的考察から得られる結果と一致する。

自由エネルギー変化でみた初期状態の安定性　風船内の気体と表面のゴムを合わせた系の自由エネルギーで考える。熱力学第二法則により，現実に起きる等温変化で全自由エネルギー増加量[2]は大気によってなされる仕事を上回ることはないから

$$[\,p_{\mathrm{S1}}\mathrm{d}V_1+(-p_1\mathrm{d}V_1+\mu_1\mathrm{d}n_1)\,]+[\,p_{\mathrm{S2}}\mathrm{d}V_2+(-p_2\mathrm{d}V_2+\mu_2\mathrm{d}n_2)\,]<-p_0\,(\mathrm{d}V_1+\mathrm{d}V_2) \tag{6}$$

あるいは大気に対する仕事 $\mathrm{d}(p_0V)$ も含めてギブズエネルギーで表し，(1) を用いて書き換えれば

$$\mathrm{d}G=RT(\log p_1-\log p_2)\,\mathrm{d}n_1<0 \tag{7}$$

となる。ここで，粒子数の保存，および温度一定の下での理想気体の内部エネルギーの保存により，2 つの風船の間で 変化量が相殺する部分 は，予め省いてある。また，化学ポテンシャルは

$$\mu=RT\log p+\mathrm{constant} \tag{8}$$

として，同様に constant 部分は省いた。(7) が，温度が同じ場合に圧力の高い方から低い方へ向かって気体が移動する**理由**である。

以上より平衡状態の熱力学的な**安定条件**は以下のように書くことができる：

$$\delta G=RT(\log p_1-\log p_2)\,\delta n_1\geq 0 \tag{9}$$

終状態に行き着く可能性　同じ大きさの風船をつないだ初期状態の不安定性をみただけでは，その後の変化を論じたことにならず，終状態は初期状態よりギブズエネルギーが減っていることを示さなければならない。少なくとも終状態に至るまでずっと $p_1>p_2$ であれば，$n_{\mathrm{I}}-n_1=n_2-n_{\mathrm{I}}$ として

$$\int_{n_1}^{n_{\mathrm{I}}}\log p\ \mathrm{d}n>\int_{n_{\mathrm{I}}}^{n_2}\log p\ \mathrm{d}n \tag{10}$$

だから $\Delta G<0$ であると言える。しかしながら終状態の安定性は，圧力は同じだが異なる 2 点における勾配 $\mathrm{d}p/\mathrm{d}n$ の大小関係を調べなければならず，一般的に示すことは面倒である。ここでは σ は定数で $p_0=0$ とみなせる場合を調べてみよう。（**参照：**佐々真一さんの駒場時代の演習問題。）

簡単のため，$2\sigma=1,\ RT=1$ とし，変数 $v=r^3\ (\mathrm{d}v=3r^2\mathrm{d}r)$ を用いる。各風船で

$$p=\frac{1}{r}=\frac{1}{v^{1/3}}\,,\quad \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}v}=-\frac{1}{3v^{4/3}}=-\frac{1}{3r^4}\quad (<0\ ：不安定) \tag{11}$$

$$n=pv=r^2=v^{2/3}\,,\quad \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}v}=\frac{2}{3v^{1/3}}=\frac{2}{3r}\quad (>0\ ：増加関数) \tag{12}$$

$$\mathrm{d}G=\left(\log\frac{1}{r}\right)\mathrm{d}n=-\frac{1}{2}\,(\log n)\,\mathrm{d}n\,,\quad \int\mathrm{d}G=\frac{1}{2}(n-n\log n) \tag{13}$$

粒子数の保存条件 $n_1+n_2=2n_{\mathrm{I}}$ により

$$\Delta G=n_{\mathrm{I}}\log n_{\mathrm{I}}-\frac{1}{2}(\,n_1\log n_1+n_2\log n_2\,)<0\,,\quad \frac{\partial\Delta G}{\partial(n_2-n_1)}=-\frac{1}{2}\,\log\frac{n_2}{n_1}<0 \tag{14}$$

$n_1<n_2$ のとき $\Delta G<0$，かつ n_2-n_1 の減少関数だから，差 n_2-n_1 は増加し続け，最終的には $n_1=0\,,\,n_2=2n_{\mathrm{I}}$，すなわち $r_1=0,\ r_2=\sqrt{2}\,r_{\mathrm{I}}$ となって落ち着く。この状態は**限界状態**としての極小で安定である。（$\rightarrow$ 問題 II：実は $p_0\neq 0$ でも (10) が成立つから，わざわざ計算して調べる必要はない。）

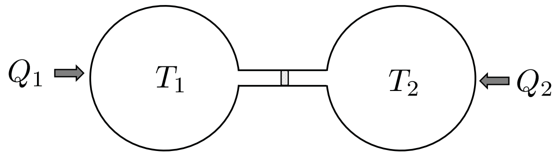
---

[2] 風船を膨らませるには仕事を要するが，管内の気体の自由エネルギーも合わせて考えることにすれば，これは外力の仕事ではないから右辺に書く必要はない。その上で，管は十分細くて管内の粒子数の変化と自由エネルギーの変化は無視できるとすればよい。（逆に管の途中に大容量のバッファがあるような場合，起きる変化は全く違ったものになるだろう。）

細い管で連結した 2 つの風船の問題は，**粒子のやり取りに関する平衡の問題**であり，(7) のように化学ポテンシャルで表されることは頷ける。しかしながらどう考えても，この問題は大学院入試のレベルであると思う。

（蛇足）温度の異なる球状容器の問題

記事を読んでくれた人からツッコミが入った。風船ではなく金属でできた温度の異なる 2 つの容器に入った気体の問題の場合,「先の化学ポテンシャルの釣り合い条件 (7) を適用すると，$\log p$ の係数だけでなく省略した costant 部にも温度が入っているため，圧力平衡にはならないではないか」という。これに対する答えだけなら簡単で，温度が違えば恒常的に熱の流れ（エントロピー生成）があって熱平衡状態ではないため，エントロピー最大や自由エネルギー最小原理は適用されないのである。



それでは流体力学的には自明に近い圧力平衡「$p_1 = p_2$」は，どのようにして決まるのだろうか？ —— 管の中央に，軽くて滑らかに動くことができる透熱的な仕切りを入れて固定する。仕切りの熱伝導度が低ければ，管の部分を含めて左右各域で温度が一様かつ一定に保たれる。その後，固定をはずして仕切りが不可逆的に動くときに気体がする仕事をそれぞれ w_1, w_2 とすれば，各部分に対して第二法則を適用できて

$$\mathrm{d}F_1 < -w_1\,,\quad \mathrm{d}F_2 < -w_2 \tag{15}$$

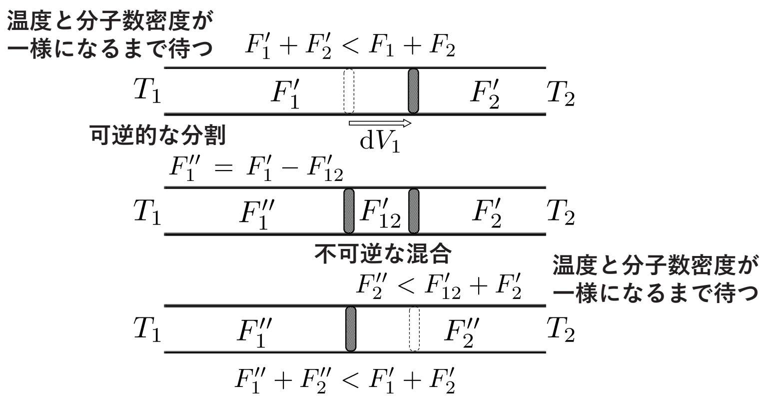
である。仕切りが軽ければ $w_1 = -w_2$ だから，結局，現実に起きる変化では

$$\mathrm{d}F_1 + \mathrm{d}F_2 < 0 \tag{16}$$

となる。左右の各部分で温度[3]も粒子数も不変，さらに仕切りの移動距離と管の断面積は左右で共通だから，$\mathrm{d}F_1 = -p_1\mathrm{d}V_1$, $\mathrm{d}F_2 = -p_2\mathrm{d}V_2 = p_2\mathrm{d}V_1$，したがって熱力学不等式は

$$(p_1 - p_2)\,\mathrm{d}V_1 > 0 \tag{17}$$

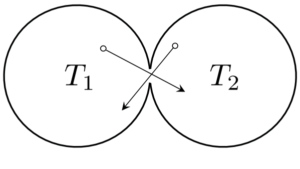
となり，$p_1 \neq p_2$ である限り，圧力の高い方から低い方へ向かって仕切りは**不可逆的**に 必ず動く。少し移動したら止めて，別の仕切りを新たに中央に入れてから元の仕切りは除き，各部分で温度と密度が一様になるまで待つ（仕事なしで**不可逆**）。仕切りを入れ換えた際に，気体は n_iT_i を均す方向に 結果的 に移動していることになる。この気体の移動の段階でも自由エネルギーの和は減少する。



これを繰り返して，もはや真ん中に入れた仕切りが動かなくなったら，圧力平衡に達したことになる。この段階で仕切りを取り払っても，管が十分細ければ管内に温度勾配が生じる以外に変化は起きない。全自由エネルギーは減少し続けたことは確かであるが，この終状態がその最小状態というわけではない。このような状態を**非平衡定常状態**というが，これを決める普遍的な原理はない。

[3] 図のように，温度変化があっても熱浴によって速やかに 修復された後 の自由エネルギーで比べていると考えればよい。

分子噴出　「管は十分細い」としたが，ここで注意すべき問題点がある。流体力学（熱力学）を適用するためには，分子は互いに盛んに衝突を繰り返して行きつ戻りつしつつ，集団として平均的に「ぞろっ」と連続体的な振る舞いをしないといけないのである。2 つの球を管ではなく直接接触させて，小さな穴で連結した方が分かりやすい。穴があまりにも小さいと，各分子は他の分子と衝突することなく穴を通り抜けてしまい，おそらく天文学的時間がたたないと戻ってくることはない。



これは流出とは区別して**分子噴出**という。穴を通り抜ける間に他の分子と衝突しないことが条件であり，管の口径の目安は**平均自由行路（m.f.p.）**より小さいことである。気体の m.f.p. は，熱運動する分子が他の分子と衝突するまでに自由に運動する距離の平均である。分子の衝突断面積 σ（球なら直径を d として πd^2 ）と密度 n で決まり（$\lambda = 1/\sqrt{2}n\sigma$），標準状態の通常の気体では $10^{-7}\,\mathrm{m}$ 程度である。常識的な金属パイプなら，よほど希薄な気体でない限りまず心配することはない。

分子噴出の場合，穴の面積に衝突する（はずであった）分子は 必ず通り抜ける として，両側から出入りする単位時間当たりの分子数を，**気体分子運動論**で求めることができる。その結果，分子流の平衡条件は以下の等式で表される：

$$\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}} \tag{18}$$

拡散流　ここで気体分子運動論と m.f.p. が出てくると，粒子数の密度 $n\,(= p/kT)$ の差（勾配）による拡散流の影響が気になるところだ。拡散は気体分子のランダムな熱運動によって起きる。自己拡散流はフィックの第一法則により

$$\boldsymbol{j} = -D\nabla n \tag{19}$$

で表される。係数 D は拡散係数といい，ランダムウォークでは 1 ウォークの歩幅 λ と所要時間 τ で決められるが，これらに m.f.p. と衝突間時間（$\sim \lambda/\overline{v}$）をあてがう[4]ことにすれば．3 次元ランダムウォークの場合

$$D = \frac{\lambda^2}{6\tau} \sim \frac{\overline{v}\lambda}{6} \tag{20}$$

である。$\overline{v}$ は熱運動の速さの平均値であり，標準状態の水素やヘリウムで $10^3\,\mathrm{m/s}$，酸素や窒素などで $10^2\,\mathrm{m/s}$ 程度であるから，$D \sim 10^{-5}\mathrm{m^2/s}$ と見積もられる。装置の管の長さを $L \sim 1\,\mathrm{m}$，両側での粒子数密度の差を Δn とすれば，拡散流の速さは，$j \sim n v_{\mathrm{D}}$ として

$$v_{\mathrm{D}} \sim \frac{D}{n}\frac{\Delta n}{L} \sim 10^{-5}\,\mathrm{m/s} \tag{21}$$

であり，通常の圧力や温度差の実験では，もう 1 桁や 2 桁大きくても圧力が一様になる速さ（音速程度 $\sim 10^2\,\mathrm{m/s}$）に比べれば気にする必要はない。たとえ拡散流によって粒子が移動し圧力の変動が起きたとしても，音波による圧力の平準化[5]によってただちに元に戻るであろう。

参照：　分子噴出については講義ノートのページ『統計物理学』**演習問題 2**，また，気体分子運動論と m.f.p. については，同じページのトップの『熱学・統計力学　量子力学』**4 章**に，大学初学年レベルの解説がある。）

[4] 気体分子運動論とマクスウェル分布を使って，もう少しきちんと求めることができると思うが，すぐにはアイディアが浮かばないし，手元に文献もない。ここでは影響を概算するだけなので横着した。

[5] 小さな穴による連結では音波が伝わらないため，圧力差は平準化されない。また，ジュール-トムソンの実験で管の中に**堅い綿栓**をして気体の流れを抑制する場合も，やはり音波が伝わらないため圧力差を維持できる。気体が移動する分は外部からそれぞれ補給・除去し続けることで双方の圧力を一定に保つようにすれば，やはり非平衡定常状態とみなせる。