

第 3 章

熱力学の「状態」と「操作」

いよいよこの章から熱力学に入っていくが、そのためにまず、

- ・ 熱力学ではどのような「状態」を扱うのか
- ・ その状態に対してどのような「操作」を行うのか

からはじめよう。

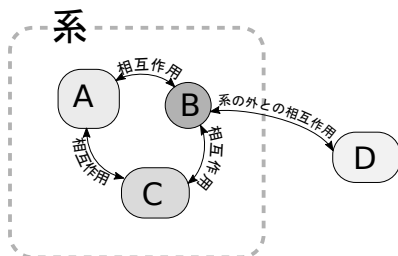
3.1 状態と変数

3.1.1 熱力学における状態の記述

物理では物体のひとつのまとまりを「系」と呼ぶ。系に含まれる複数の物体は、互いに相互作用を及ぼしあっている^{†1}。二つ以上の物体をまとめて考える系を「複合系」などと呼ぶこともある。熱力学では、気体などの連続的な物体もしくはその集まりを系として想定することが多い^{†2}。

そのような系の状態とその変化を考えていくとき、状態をどのように記述すべきかをまずまとめておこう。まず簡単のために 1 成分の系を考える（頭の中には、箱に入れられた気体を思い浮かべておこう）と、系の状態を指定する変数として温度 T 、圧力 P 、体積 V 、物質質量 N などが思い浮かぶ。

温度は単位 K（ケルビン）で測る^{†3}。ケルビンは日常的に使われる「 $^{\circ}\text{C}$



^{†1} もっともよく使われる「系」が含まれる言葉は「太陽系」であろう。太陽系は「太陽を中心として万有引力で相互作用しているひとつのまとまり」である。

^{†2} 「一塊の気体」は一つの物体のように思えるが、これを「気体分子の集合」と考えれば多数の物体からなる複合系である。

^{†3} ケルビンをどう決めるか—というよりは温度の図り方をどのように決めるかは実際のところ熱力学のかなり先にいかないと決まらない。

(摂氏温度)」とは目盛り間隔は同じだが、原点が273.15ほどずれている(0Kが -273.15°C)。

体積はSI単位系では m^3 (立方メートル)で測る。圧力 P の単位はP(パスカル)だが、パスカルは N/m^2 (ニュートン毎平方メートル)でもある。物質質量 N は単位をmol(モル)にして測ることが多いだろう^{†4}。

P, V, N, T の間には「状態方程式」と呼ばれる関係式がついていて、これらの変数のうち一つは独立でない(他の量から求められる)。考えている系が1成分である(一つの物質だけで構成されている)ならば、 P, V, N, T の四つのうち、どれか一つが状態方程式によって消されるので、系の自由度は3となる。本講義では最初のうちは圧力 P を消去して独立変数から外す立場で考える。



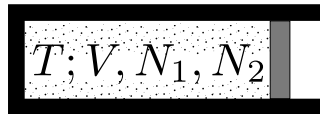
[補足] ++++++

系に含まれている物質が二種類以上ある場合、それぞれの物質について N_1, N_2, \dots のように物質質量を用意する。また、今考えている系が二つ以上の「区画」を持っている場合は V_1, V_2, \dots のように体積を表す変数を複数個用意する。圧力や温度も物質ごとに用意するかどうかは状況によるだろう。

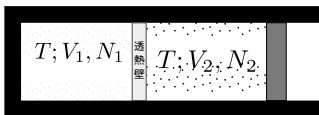
1成分の気体



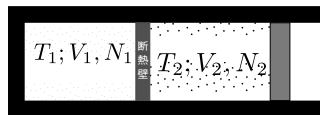
2成分の気体



熱を通すピストンで隔てられた2気体



熱を通さないピストンで隔てられた2気体



これを V_1, V_2, \dots のように書くのは場所を取るなので、まとめて $\{V\}$ のように記述することにする。たとえばある量 F が多成分それぞれの体積 V_1, V_2, \dots とそれ

^{†4} 物質質量の単位をkg(キログラム)にしても別に構わないのだが、その場合は気体定数 R を物質の種類に合わせて変える必要があり多成分のときにややこしくなる。本講義ではmolだと思ってい

それぞれの物質量 N_1, N_2, \dots の関数である場合、 $F(V_1, V_2, \dots, N_1, N_2, \dots)$ と書くのを省略して $F(\{V\}, \{N\})$ と書くことにしよう。1成分か多成分かに限らない一般的な話をしたいときにはこのような書き方を使うが、1成分の話をしているときなら「 $\{V\}, \{N\}$ 」と書いてあっても「 V, N と同じことだな」と思いながら読んでくれればよい。

+++++ 【補足終わり】

3.1.2 示量変数と示強変数

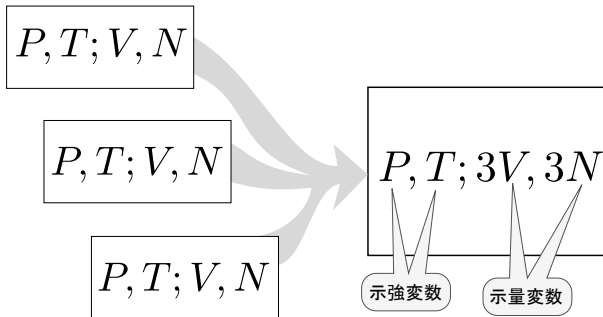
先に挙げた変数のうち体積 V と物質量 N は相加的 (additive) であるという性質を持っている (たとえば体積 V' の系と体積 V'' の系を合わせると $V' + V''$ の系になる)^{†5}。「あたりまえじゃん」と思うかもしれないが、例えば温度にはそんな性質はない (300K の水と 300K の水が存在している状態は「600K の状態」ではない)。

状態を指定する変数の中で、

系全体の大きさを λ 倍した時に同じように λ 倍になる変数

を「示量変数 (extensive variable)」と呼ぶ。上に挙げた T, P, V, N の中では、体積 V と物質量 N が示量変数である。

系全体を大きくしても変化しない変数は「示強変数 (intensive variable)」である。圧力 P や温度 T はこちらに属する。



上の図は系全体を3倍にする例を表現したものである。三つの全く同一の

^{†5} なお、体積の相加性は、「混ぜる」操作 (これは状態変化を伴う) の話をしているのではない。例えば『水1リットルとアルコール1リットルを混ぜると2リットルにならない』(この場合、気体と違って箱に閉じ込めているわけではないので体積は変化してしまう点に注意) のような現象もある (よりわかりやすい例は『大豆1升とゴマ1升を混ぜても2升にはならない』) ので注意しよう。

系を持ってきて、合体させるという形で実現したと思ってよい（ここでも混ざっているわけではない）。

上の図でも使っているが、状態を表現する変数を並べるときには $(P, T; V, N)$ のように^{†6} (示強変数の並び; 示量変数の並び) と並べることにする。

練習問題

【問い3-1】

- (1) 2.5節のコンデンサの場合、変数 U, Q, ℓ, S, V のうち示量変数はどれで示強変数はどれか。
- (2) 示量変数を全て λ 倍すると2.5.1項で考えたエネルギーの式 $U = \frac{Q^2 \ell}{2\epsilon S}$ はどう変わるか。
- (3) 2.5.2項で考えたエネルギー $U_{\text{全}}(V, \ell) = -\frac{\epsilon S}{2\ell} V^2$ ($Q_{\text{全}}$ の項は省略) ではどうか。

解答 → p176へ

3.1.3 Eulerの関係式

示量変数と示強変数を独立変数に持つ関数（関数自体も示量変数か示強変数であるとする）に関する便利な式があるので、ここでそれを導入しておく。

たとえばある関数 f が示強変数 a, b と示量変数 x, y を持っているとする。もしこの関数 $f(a, b; x, y)$ そのものが示量変数であったならば、系の全体を λ 倍に変更すると、

$$f(a, b; x, y) \rightarrow f(a, b; \lambda x, \lambda y) = \lambda f(a, b; x, y) \quad (3.1)$$

のように変数の値が変化することになる。 f が示強変数なら、

$$f(a, b; x, y) \rightarrow f(a, b; \lambda x, \lambda y) = f(a, b; x, y) \quad (3.2)$$

と変化する。 $\lambda \rightarrow 1$ の極限を考えてみよう。 $\lambda = 1 + \epsilon$ と置くと(3.1)は

$$\begin{aligned} f(a, b; x + \epsilon x, y + \epsilon y) &= (1 + \epsilon) f(a, b; x, y) \\ f(a, b; x + \epsilon x, y + \epsilon y) - f(a, b; x, y) &= \epsilon f(a, b; x, y) \end{aligned}$$

^{†6} すぐ後で示すように、この表現は冗長である。

$$\frac{f(a, b; x + \epsilon x, y + \epsilon y) - f(a, b; x, y)}{\epsilon} = f(a, b; x, y) \quad (3.3)$$

となるが、左辺は $\epsilon \rightarrow 0$ の極限で

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{f(a, b; x + \epsilon x, y + \epsilon y) - f(a, b; x, y)}{\epsilon} = x \frac{\partial f(a, b, x, y)}{\partial x} + y \frac{\partial f(a, b, x, y)}{\partial y} \quad (3.4)$$

のように偏微分^{†7}になるから、

$$x \frac{\partial f(a, b, x, y)}{\partial x} + y \frac{\partial f(a, b, x, y)}{\partial y} = \left(x \frac{\partial}{\partial x} + y \frac{\partial}{\partial y} \right) f(a, b, x, y) = f(a, b, x, y) \quad (3.5)$$

となる。この式に現れた $x \frac{\partial}{\partial x}$ は「 x の次数を数える演算子」と考えることができる。

$x \frac{\partial}{\partial x} (x^m) = mx^m$ であることはすぐ確認できるだろう。よって

(3.5) (短く書くと $x \frac{\partial f}{\partial x} + y \frac{\partial f}{\partial y} = f$) は「 x の次数 + y の次数 = 1」を表した式だとも言える。

以上と同様に考えると、示強変数 X_1, X_2, \dots と示量変数 Y_1, Y_2, \dots を引数として持ち、それ自身は示量変数である関数 $F(X_1, X_2, \dots; Y_1, Y_2, \dots)$ (以下では引数をまとめて $F(\{X\}; \{Y\})$ と書く) があれば

$$\sum_i Y_i \frac{\partial}{\partial Y_i} F(\{X\}; \{Y\}) = F(\{X\}; \{Y\}) \quad (3.6)$$

が成り立つ。 F が示量変数であるなら、 F に含まれる示量変数の次数は足して 1 になるというわけである (これを **Euler の関係式** と言う)^{†8}。

F が示強変数である場合は次数の和が 0 になるから、

$$\sum_i Y_i \frac{\partial}{\partial Y_i} F(\{X\}; \{Y\}) = 0 \quad (3.7)$$

^{†7} 偏微分の定義から、 $\frac{\partial f(a, b, x, y)}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(a, b, x + \Delta x, y) - f(a, b, x, y)}{\Delta x}$ であり、(3.3)

の場合は $\Delta x = \epsilon x$ である。(3.3) では y の方も $\Delta y = \epsilon y$ だけ変化しているから、そちらも微分に置き換える。

^{†8} ここでは登場する変数は示量変数と示強変数しかないが、より一般的な場合は「系を λ 倍すると λ^N 倍になる変数」が一般の N で存在してもよいし、べきでないもっと複雑な変化をする変数も存在している。そのような場合は Euler の関係式は別の形になるだろう。熱力学ではほぼ、示強変数 ($N = 0$) と示量変数 ($N = 1$) しか現れないと面白い。

である。

----- 練習問題 -----

【問い3-2】 以下の式の x, y, f は示量変数である。 f が Euler の関係式を満たすことを確認せよ。

$$(1) f(x, y) = \sqrt{xy} \quad (2) f(x, y) = x \log \left(\frac{x}{y} \right) \quad (3) f(x, y) = \frac{x^2}{\sqrt{x^2 + y^2}}$$

解答 → p176へ

【問い3-3】 コンデンサのエネルギーの式 $U = \frac{Q^2 \ell}{2\epsilon S}$ と $U_{\text{全}}(V, \ell) = -\frac{\epsilon S}{2\ell} V^2$ に
 関して Euler の関係式を作れ。
 ヒント → p??へ 解答 → p??へ

3.1.4 示量変数を変化させる操作

この後「示量変数を変化させる」という操作を行うとどうなるかについて考える（ここでの操作は「手で引っ張って体積を変える」などの物理的操作による変化（状態変化を伴う）であって上の「系の大きさを λ 倍する」というのは別の操作である）。たとえば V を変化させると（体積変化を起こすと）それによって系の持つエネルギーが変化するが、力学的エネルギー $U(\vec{x})$ と力 $\vec{F}(\vec{x})$ の間に

$$dU(\vec{x}) = -\vec{F}(\vec{x}) \cdot d\vec{x} \quad \text{または} \quad \vec{F}(\vec{x}) = -\text{grad } U(\vec{x}) \quad (3.8)$$

という関係があったように、
 → p22

$$dU = -P dV \quad \text{または} \quad P = -\frac{\partial U}{\partial V} \quad (3.9)$$

のような関係がある^{†9}（この「微分」は「ある条件のもとでの」微分であるが、それについては後述する）。熱力学では「示量変数（上の例では V ）」と「示強変数（上の例では P ）」が上のような形でペアになって現れることが多い。ここでは V が一般化座標、 P がそれに対応する一般化力になっている。

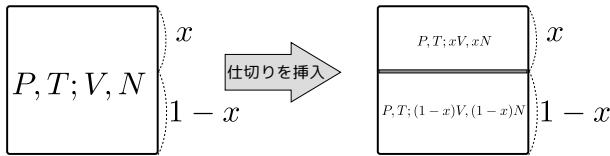
「 N を変化させる」というのは、気体が空気なら、シリンダーに空気を吹き込むことに近い。それに応じてもちろん系のエネルギーは変化する。しかし計算上で「 N を変化させる」ときには他の変数（ V や T ）が変化しないとい

^{†9} 力は圧力×面積 PS であり、断面積 S のピストンなら $dV = S dx$ （ dx はピストンの移動距離）であると考え、 $dU = -P dV$ という式は $dU = -f dx$ と同じ式。

う条件のもとでの変化なので、 V の変化に比べると少し現実の操作との関連がつきにくい。

なお、示強変数の方を変化させる操作も、後で出てくる。

この他に熱力学で考える操作としては、(上で示量変数の説明のところでも使ったように) 二つ以上の系を合わせることや、仕切りを挿入して系を二つ (あるいは三つ以上) に分ける操作もある。系を $x : (1-x)$ に分ける ($0 < x < 1$) を行なうと、示量変数も同じ比で分けられる (体積 V は xV と $(1-x)V$ へ、物質 N は xN と $(1-x)N$ へ、というふうに)。

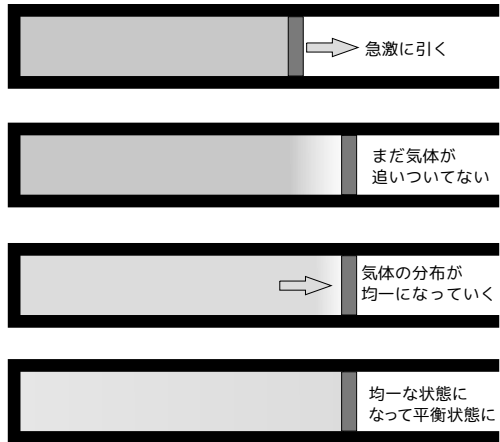


また、仕切りは二種類を考える。一方は「断熱壁」で、熱を通さない (熱の定義や「熱を通す」という言葉の意味はあとで)。もう一方の「透熱壁」は熱を通す (物質は通さない)。今ある系を壁で覆ったり、その壁を取り外すという操作もいつでも系に影響を与えることなく行えるものとして考える。

3.1.5 平衡状態

熱力学を考えるにあたっては、特に典型的な状態として、「平衡状態」を考える。「平衡状態」とは何で、平衡状態でない状態はどんなものなのかについて説明しておこう。

気体をシリンダに閉じ込め、さっとピストンを引いた状況を考える。特に (気体の移動速度に比べて) 十分速くピストンを引いたとすると、上の図のよう



に引いた直後は気体はピストンの動きについていけない。極端な場合、そこに真空状態が発生する。しかしその状態が長く続くことは考えられない。気

体の密度が小さく圧力が小さい状態にある右側（ピストン付近）に、密度が高く圧力の大きい状態にある左側から気体の流れ込み、結果として全体が均等な密度・圧力^{†10}になるように変化が起こるだろう。

この「均一になる方向に変化が起こるだろう」ということは日常生活によってよく経験することであって、「そんなことはない」と思う人はあまりいないだろう（自然現象をいろいろ観察してみたい）。そして、一旦「均一な状態」に達してしまえば、それ以上は何も起こらない（すくなくとも、目に見える変化は現れない）というのも、我々の経験する事実である。

経験事実ではあるが、それを「証明しろ」と言われても簡単にはできそうにない。そこでこれを要請 (postulate) として置く^{†11}。

要請 1: 断熱環境下の平衡

系を周りからの影響を受けない状態にして^{†12}、示量変数を一定にした状態で十分時間がたてば熱力学的な系は平衡状態に達し、そのまま変化することはない。

新しく出てきた言葉「平衡状態 (equilibrium state)」とは「気体の置かれる状況を変えずに放っておくと最終的に到達する状態」である。こう書くと「最終的に到達する状態を平衡状態と呼ぶのなら、上の要請は当たり前のことを言っているのではないか」と誤解する人もいるかもしれない。だがそうではない。この要請は「必ず平衡自体に達する」と言っているのであり、平衡に達しないままいつまでも変化し続けるようなことはない、と主張しているのである^{†13}。平衡状態では、シリンダー内の気体の温度・圧力が全く一様になっている。上の図の操作途中の状態は平衡状態ではない。

^{†10} 実はこのとき温度も不均一になっていて、その部分も均一化へと向かう。

^{†11} 今考えている体系（つまり熱力学）の中では証明できないので「これは成り立つことにして話を始めよう」ということで置かれる仮定を「要請」と呼ぶ。ニュートン力学においては「運動の三法則」が要請になる（解析力学なら最小作用の原理の方を要請にする場合もあるだろう）。

^{†12} まだこの言葉を定義していないので使っていないが「断熱状態にして」と短く書いてもよい。

^{†13} たとえば（現実にはない理想的状態だが）摩擦も空気抵抗もない状況で単振り子を振れば、永遠に振動し続けるだろう。これは要請を満たしていない例である。このような単振り子が要請を満たさないのは「熱力学的でない系」だからである。摩擦や空気抵抗のある単振り子の（抵抗を及ぼして空気などを含む）系は熱力学的系であって、いつかは平衡（振り子が止まって温度が一様な状態）に達する。熱力学的要請を満たしている系の方がより現実的である。

3.1.6 準静的操作

上で考えた操作では急激な変化を行ったがゆえに



のように「平衡状態でない状態」を経由したわけだが、変化が十分ゆっくりなら、「平衡状態」を保ったままで状態変化を行うことができると考えよう。そのような場合、その操作は「準静的 (quasistatic)」な操作である、と言う。すなわち、

—— 準静的操作の中間状態は平衡状態 ——

十分ゆっくり（つまり準静的に）変化するのであれば、途中の状態もすべて平衡状態を保ったまま変化していくと考えてよい。

とするのである。

平衡状態は温度・圧力などが一様なので、「温度は T です」「圧力は P です」と語ることで状態を指定できるが、平衡でない状態では「左の方の温度は T_1 で、右に行くほどだんだん低くなって最後は T_2 に」というふうに、場所の関数である温度変数 $T(\vec{x})$ を使わないと状態が指定できない。つまり、平衡状態の方が使う変数が少なくて済む。よって熱力学では始状態と終状態は平衡状態に限って考えることが多い^{†14}。

こう言うと、楽だからとズルをしているように思えるかもしれない。しかし大事なことは、「考える初期状態と終状態を平衡状態に限る」という（「ズル」に見えかねない）簡単化をしてもなお、熱力学という学問はとても役に立つということだ。たとえば力学における「摩擦がないとする」というのも「ズル」っぽいと言えば「ズル」なのだが、摩擦がないという簡単化をしてもなお、力学は豊富な内容と実用性を持っている。平衡状態を考える熱力学も、十分に豊富な内容と実用性を持っているのである。

^{†14} 中間状態も平衡状態とするのが準静的操作だが、準静的でない操作を考える場合は、「途中で平衡状態出ない状態を通過している」と考える。「熱力学は平衡状態しか考えない」というわけではないので注意しよう。

熱力学では状態が平衡状態であるという制約を置くことで変数の数を減らしている。ミクロな視点で見れば気体は 6×10^{23} 個ぐらいの分子の集まりだから、「状態を完全に指定」しようと思ったらこの分子一個一個の運動を指定しなくてはいけない。そんなことは誰にもできないのだから、実用を考える限りこのような「単純化」を置く必要がある。

熱力学は、「実際には 6×10^{23} 程度の自由度がある系」をまじめに考えるという方向の学問ではなく、むしろ、「外部からする操作の種類」程度の変数の数だけで系を代表させて考えていく学問である。

ここで固定した変数は示量変数であり、示強変数は固定しなかった。それは温度と示量変数を方を決めると温度以外の示強変数は自動的に決まるからである。たとえば1成分の系では変数は P, T, V, N であるが、実は状態方程式と呼ばれるこれらの間の関係式がある（たとえば理想気体では $PV = NRT$ (R は気体定数) が成り立つことが知られている)。これにより、圧力 P は他の変数で表すことができる（理想気体の例でならば $P = \frac{NRT}{V}$ となる）ので、 P は状態を記述するための変数から外れる^{†15}。こうして温度以外の示強変数であった P は独立変数ではなくなった。

以上のようにして1成分の状態は $[T; V, N]$ のように三つの独立変数で表すことができる^{†16}。二つ以上の成分がある場合には $[T; V_1, N_1, V_2, N_2, \dots]$ ^{†17} のように変数を増やしていく。複数個の V, N をいちいち書くのが面倒なときには省略形 $[T; \{V\}, \{N\}]$ を使う。

3.2 平衡状態と温度

3.2.1 等温環境での平衡状態

まだ「温度って何？」を定義してないのだが、ここでは以下の要請をもって「**とりあえずの**」温度の定義とする。

^{†15} たとえば $V = \frac{NRT}{P}$ として V の方を変数から外すことも可能である。これは後で考えよう。

^{†16} ただし、変数は他の選び方をした方がよかったのだ、ということが後になってわかる。

^{†17} このように体積を成分ごとに V_1, V_2 とできるのは、それぞれの成分が存在している空間がなんらかの理由分離している場合。一つの体積 V の中に2成分が共存している（混合気体など）場合は $[T; V, N_1, N_2]$ のように表すことになるだろう。

要請 2: 等温環境下の平衡

系の状態を指定する「温度」という実数パラメータがある。

一様で一定の温度にある環境の中で示量変数を固定した系は平衡に達し、そのときの系の温度は環境温度と同じになる。

先の **要請 1** では「系を周りからの影響を受けない状態にして（断熱状態

→ p54

にして）」の平衡であったが、こちらは等温の環境における平衡である。

まわりの環境が「温度」なる物理量（示強変数）を環境と同じにすべく、いろんな影響を与えていて、その結果温度が一定になると平衡状態に達すると考えるのである（考えている系が多成分を含んでいる場合、各成分の温度は一致する）。つまり温度は「平衡状態が実現するための指標（の一つ）」である。

もちろんこの要請だけでは、温度という量を定義するには全く足りない。まだ実数のパラメータであるとしか指定していない。講義が進むにつれて、温度が正の実数でなくてはいけないことも、その目盛りをどのように取るべきかについてもわかってくる。

要請 1 で要請した断熱環境下での平衡状態では、温度も一定になる。そ

→ p54

れも要請としておこう。

要請 3: 断熱平衡状態での温度

断熱状態で平衡に達したとき、系は一定の温度の状態になる。その温度は系の最初の状態にのみ依存する。

「温度とは何か？」と小学生に聞いたら「温度計で測るもの」という答えが返ってくるかもしれない。実は温度計で温度を測ることができるのは、上の要請があるからである。温度計が実際に「測って」いるのは自分自身の温度である。それが周り（空気だったり人間の身体だったり）の温度と等しいのは、上の **要請 2** の通り、周り温度計が平衡状態に達して温度が等しい状態になっているおかげである。

よく使われる温度計は液体（アルコールなど）が温度によって膨張・収縮すること（体積を変えること）を利用している。理想気体では $PV = NRT$

が成り立つので、理想気体の P, V, N を測れば温度を測ることができる。

要請 4: 平衡状態の唯一性

温度と示量変数（体積など）が決まると、平衡状態はただ一つに決まる。

という要請も置いておこう^{†18}。この要請で述べている「平衡状態」は断熱環境下でも等温環境下でもよい。

3.3 このあと考える二つの「エネルギー」について

以下で示量変数を変化（主に膨張・収縮など体積変化を頭におく）させた場合の「エネルギー」の変化について考えるが、この「変化」のさせ方として、代表的な二つの状況を考えることにする。

一つは、周りとの接触を断って「熱」（がまだ何なのかは説明していないが）が入り出しないという「断熱された系」である（たとえば魔法瓶では壁の中に真空を作ることによってそれに似た状況を作っている）。この状況で系に対するいろんな操作を行う（これを「断熱操作 (adiabatic operation)」と呼ぼう）。

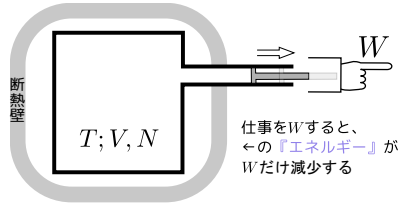
もう一つは、周りの物質と接触しつつ平衡状態に入ることによって周りの物質と同じ温度になっている状況である。この周りの物質を「熱浴 (heat bath)」と呼ぶ。外部環境を「熱浴」と呼ぶときは「環境」は十分に大きくて、今考えている系の状況が変化した程度では温度変化を起こすことはないということを仮定する。よって熱浴の中で系を状態変化させると（少なくとも始状態と終状態に置いては）系の温度は周囲に等しい^{†19}。この状況で系に対して行う操作を「等温操作 (isothermal operation)」と呼ぼう。

このように二つの状況での仕事によって変化する量として、

^{†18} 前にも指摘したように、熱力学は本来アボガドロ数ぐらいの自由度のある系を、有限個の示量変数と温度だけで指定できると考える。この要請は「そういうことができるものとする」という約束である。ミクロな目で（原子一個一個の運動を追いかけるような目で）見ればもちろん平衡状態は「ただ一つ」などではない。しかしそれは熱力学で扱わない部分なのである。

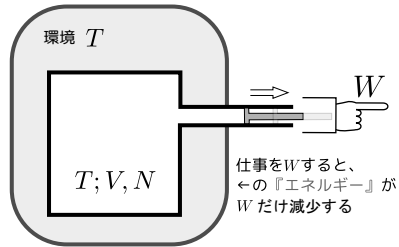
^{†19} 途中で系の温度が一時的に変化することは許す。

断熱操作に対して 『内部エネルギー』（記号は U を使う）



系の内部エネルギーは $U \rightarrow U - W$ と変化する。

等温操作に対して 『Helmholtz 自由エネルギー』（記号は F を使う）



系の Helmholtz 自由エネルギーは $F \rightarrow F - W$ と変化する。

の 2 種類の『エネルギー』を定義することができる。

この二つの違いは、系が外部の環境とつながっているかどうかである。こ

の違いは、コンデンサの話の、
 { 電池とつながっていない場合 (2.5.1 項) \rightarrow p34
 電池とつながっている場合 (2.5.2 項) \rightarrow p36

の違いに似ている。等温操作の場合、『系』は『環境』と（熱という形で）エネルギーの出入りを行いつつ変化している。よってこの『エネルギー』（Helmholtz 自由エネルギー）は『系』と『環境』が分かち持っていると考えべきなのである^{†20}。具体的には、（コンデンサの話で電池から電荷が流れ込んだように）等温操作の方では環境から「熱」という形でエネルギーが流れ込むということになる。逆に言うと、環境の持っているエネルギーのうち、熱の形で流れ込むことができるエネルギーだけが考慮される（そうなるよう

^{†20} これは電池につながれたコンデンサを考えたとき (2.5.2 項) に「電池の持つエネルギー」を忘れてはいけなかったことと同様である。
 \rightarrow p36

に、Helmholtz自由エネルギーをうまく定義する)。

本講義では、この「熱」というよくわからない、目に見えないものは後で定義することにして、上で述べたような「操作とそれに対する手応え」で計算できるところの U と F を考えて「当然この二つの間には差があるよね」ということから「熱」の正体に迫っていく。

ここで、このような操作の記述における変数の取扱、とくに「何が独立変数・制御変数で何が従属変数か」についてまとめておこう。ここで考えた二つの操作ではどちらも体積 V は外部から動かすことができる(実際頻繁に動かす)独立変数である^{†21}。

温度 T はどうかというと、等温操作では T は「環境の温度」に等しく、環境を決めれば決まる変数(そして操作を行っている間は動かさない変数)である(つまり制御変数)。一方、断熱操作では(ピストンを動かすという)操作によって変化する従属変数になっている。

確かに $[T; V, N]$ で系の平衡状態が定義できる^{†22}のだが、この T が(独立変数の一つである)制御変数なのか、それとも従属変数なのかは状況によって違う。温度 T という物理的には同じ量(示強変数)が、周りの状況によって「制御変数」になったり、「従属変数」になったりすることに注意せよ。

このように「どの変数が他の変数と独立に動かせるか」が状況によって違うため、今後の熱力学の計算で偏微分を行う時は、「何を一定とした偏微分を行ったか」に注意する必要がある^{†23}。

等温操作での仕事を使って定義される「Helmholtz自由エネルギー」は独立変数が温度 T 、体積 V 、物質質量 N の3変数関数^{†24}になる^{†25}。断熱操作での仕事を使って定義される「内部エネルギー」は、独立変数 V, N にまだ登場してない変数一つを加えて、三つの独立変数によって決まる。

^{†21} 物質質量 N も独立変数だが、 N を変える話はしばらくは出てこない。

^{†22} くだいようだがもう一度、こんなふうに少数の変数で系の状態が指定できてしまうのは、平衡状態だからである。

^{†23} ここで「断熱操作のときに制御変数となるような変数はないのか?」という疑問が当然湧くだろう。それについては後でじっくりと説明する。

^{†24} 物質質量はしばらく変えないので、 T, V, N のうち、温度 T と物質質量 N を途中で変わらない制御変数と考える。

^{†25} 考えている物質が単一要素でできていないなら、物質質量は N_1, N_2, \dots 、体積も V_1, V_2, \dots のように複数個必要になる。 F や U が3変数関数なのは、単に「今は一番簡単な状況を考えているから」というだけの理由である。