4.4 の補足

図 4.3 で見たように実際の系の状態を表す関数（内部エネルギー、エンタルピーなど）は、変数（温度や圧力など）の変化に対して直線的に変化するわけではない。しかしながら、連続的に変化する関数であれば、極めて微小な変数の変化に対しては、直線的に変化すると近似しても大きな誤差は生まれないであろう。これが微分の概念であり、この直線近似可能な微小量の足しあわせとして全変化量を表すのが積分の概念である。従って、4.4 以降の議論は正しくは関数 f の変化量Δf ではなく、微小変化量 $\mathrm{d}f(x) = \lim_{\Delta x \to 0} \Delta f$ を用いる必要がある。以下では、具体的に(4-6)以降の式について微小変化を用いた正式な表記を示していこう。

定積条件下では系に加えられた微小な熱 $\mathrm{d}q$ はすべて系の微小内部エネルギー変化 dU となるので、

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}U \quad （体積一定） \quad (4\text{-}9a)$$

となり、一方圧力一定の条件下では系に加えられた微小な熱 $\mathrm{d}q$ は内部エネルギー変化と系が外部になす微小な仕事 $-\mathrm{d}w = P\mathrm{d}V$ の和に等しくなる。

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}U - \mathrm{d}w = \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V \qquad (4\text{-}10a)$$

すなわち、

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}H \quad （圧力一定） \qquad (4\text{-}12a)$$

従って、始状態 i（温度 T_i）から終状態 f（温度 T_f）までの全熱量は、

$$q = \int_{T_i}^{T_f} dq = \int_{T_i}^{T_f} C_{\mathrm{V}} dT = \Delta U \qquad （体積一定）$$

$$q = \int_{T_i}^{T_f} dq = \int_{T_i}^{T_f} C_{\mathrm{P}} dT = \Delta H \qquad （圧力一定）$$

となる。