マクスウェルの関係式

$dU = TdS - PdV$ … ⑬　　Uの独立変数として (S, V) を選ぶと、(=UをSとVの関数として考えると) Uの全微分をとったとき、微分 dS と dV の係数となる導関数が、熱力学量である T と $-P$ となることを示している。

・全微分条件

関数 $f(x, y)$ の微小変化 df が次のように書けるとする。

$$df = a\,dx + b\,dy$$

これが全微分であるためには

$$\left(\frac{\partial a}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial b}{\partial x}\right)_y$$

という関係が成り立っていないといけない。

⑬式は全微分なので

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

という関係が成り立つ。

同様に (*) から

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

これらを「マクスウェルの関係式」という

マクスウェルの関係式は、実験的に求めやすい左辺の量の測定から実験的には求めにくい右辺の量を求めるのに使われる。

$dU = TdS - PdV$ という式において、関数 $U(S, V)$ の全微分は

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

$dU = TdS - PdV$ と比べると

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S &= -P\end{aligned}\right\}$$ という関係が成り立つ。