APPROFONDIMENTI

Capitolo 6

a cura di:
Gianni Cesini
Giovanni Latini
Fabio Polonara

Capitolo Sesto

CONSEGUENZE DEL 2° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

6.1.3
EQUAZIONI DI MAXWELL

Se si osservano le quattro equazioni del TdS appena introdotte:

$$du = T \cdot ds - p \cdot dv \quad [\mathrm{J\ kg^{-1}}]$$

$$dh = T \cdot ds + v \cdot dp \quad [\mathrm{J\ kg^{-1}}]$$

$$da = -p \cdot dv - s \cdot dT \quad [\mathrm{J\ kg^{-1}}]$$

$$dg = v \cdot dp - s \cdot dT \quad [\mathrm{J\ kg^{-1}}]$$

si vede che tutte e quattro sono scritte nella forma:

$$dz = M \cdot dx + N \cdot dy$$

tipica dei differenziali esatti.
D'altronde non ci si poteva aspettare diversamente visto che (u), (T), (s), (p), (v), (h), (g) e (a) sono grandezze di stato e una delle principali proprietà delle grandezze di stato è proprio quella di essere dei differenziali esatti, come già ampiamente discusso al Paragrafo 2.3.5.
Un'altra proprietà dei differenziali esatti è la nota:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

Applicando questa proprietà alle quattro equazioni del TdS si ottiene:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v \qquad (6.7)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p \qquad (6.8)$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \qquad (6.9)$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T \qquad (6.10)$$

note come **equazioni di Maxwell** (James C. Maxwell, 1831-1879).
La loro importanza risiede nel fatto che rendono possibile il calcolo delle variazioni di entropia di un sistema partendo dalle variazioni di grandezze misurabili come temperatura, pressione e volume specifico.
Si immagini infatti di voler calcolare come varia l'entropia di un gas contenuto in un sistema pistone-cilindro che viene espanso isotermicamente. La variazione di entropia non può essere valutata direttamente ma, attraverso la terza equazione di Maxwell, può essere calcolata valutando come varia, a volume costante, la pressione con la temperatura, cosa che è facile da ottenere sperimentalmente.