

Del pari, scegliendo  $T$  e  $p$  come variabili indipendenti, abbiamo

$$\left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp = dQ. \quad [4.4]$$

E infine, prendendo come variabili indipendenti  $V$  e  $p$ , si ha

$$\left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_p + p \right] dV = dQ. \quad [4.5]$$

La *capacità termica* di un corpo è data, per definizione, dal rapporto  $dQ/dT$ , tra la quantità infinitesima di calore  $dQ$  assorbita dal corpo e l'incremento infinitesimo di temperatura  $dT$  prodotto da questo calore. In genere la capacità termica di un corpo sarà diversa se il corpo viene riscaldato a volume costante o a pressione costante. Denoteremo con  $C_v$  e  $C_p$  le capacità termiche rispettivamente a volume e a pressione costante.

Dalla [4.3] si può ottenere un'espressione semplice per  $C_v$ . Per una trasformazione infinitesimale a volume costante,  $dV = 0$ ; sicché

$$C_v = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad [4.6]$$

Del pari, usando la [4.4], si ottiene la seguente espressione per  $C_p$ :

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad [4.7]$$

Il secondo termine dell'ultimo membro dell'espressione ora trovata rappresenta l'effetto del lavoro compiuto, durante l'espansione, sulla capacità termica. Un termine analogo non figura nella [4.6], perché in questo caso il volume è mantenuto costante e non si ha, quindi, alcuna espansione.

La capacità termica di 1 g di sostanza è detta *calore specifico* di quella sostanza; la capacità termica di una mole è detta *calore molecolare*. Le formule [4.6] e [4.7]

danno i calori specifici e molecolari a volume costante e a pressione costante se si considerano rispettivamente, anziché quantità arbitrarie, 1 g e 1 mole di sostanza.

## 5. APPLICAZIONE DEL PRIMO PRINCIPIO AI GAS

Nel caso dei gas, si può dare esplicitamente la dipendenza dell'energia dalle variabili di stato. Scegliamo  $T$  e  $V$  come variabili indipendenti e dimostriamo dapprima che l'energia è funzione solamente della temperatura  $T$  e non dipende dal volume. Questa proprietà, come molte altre proprietà dei gas, è vera solo approssimativamente per i gas reali e la si suppone esattamente valida per i gas perfetti. Essa sarà dedotta nel § 14 dal secondo principio della termodinamica per tutti quei corpi che ubbidiscono alla equazione di stato [2.2] dei gas perfetti. Ci limiteremo ora a darne una dimostrazione sperimentale; l'esperimento fu fatto da Joule.

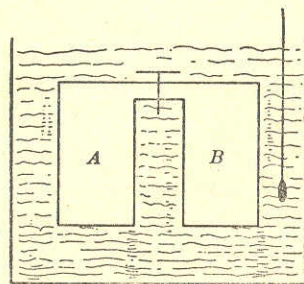


Fig. 5.

Joule poneva dentro a un calorimetro un recipiente con due compartimenti connessi da un condotto a rubinetto (fig. 5). Riempiva il compartimento A di un gas e faceva il vuoto in B, mantenendo chiuso il rubinetto. Dopo che si era stabilito l'equilibrio termico, indicato da un termometro posto dentro al calorimetro, Joule apriva il rubinetto, lasciando così fluire il gas da A in B fino ad avere