

un'uguale pressione su tutti i punti del recipiente. L'osservazione che egli faceva allora era che l'indicazione data dal termometro variava di molto poco. Questo significava che non vi era stato praticamente passaggio di calore dal recipiente al calorimetro, o viceversa. Si ammette che, se si eseguisse quest'esperimento con un gas perfetto, non vi sarebbe affatto cambiamento di temperatura.

Applichiamo ora il primo principio alla precedente trasformazione. Essendo $Q = 0$, dall'equazione [3.5] abbiamo, per il sistema composto dal recipiente e dal gas in esso contenuto,

$$\Delta U + L = 0,$$

dove L è il lavoro compiuto dal sistema e ΔU è la variazione di energia. Poiché i volumi dei due compartimenti A e B non cambiano durante l'esperimento, il nostro sistema non può compiere lavoro esterno, cioè $L = 0$. Ne consegue che

$$\Delta U = 0,$$

vale a dire l'energia del sistema, e quindi l'energia del gas, non cambia.

Consideriamo ora il processo nel suo insieme. Inizialmente il gas occupava il volume A , alla fine del processo esso occupa i due compartimenti A e B , cioè nella trasformazione^① si è avuto un cambiamento di volume. L'esperienza d'altra parte, dimostra che non vi è nessun cambiamento nella temperatura del gas. Poiché non vi era variazione di energia durante il processo, dobbiamo concludere che una variazione di volume a temperatura costante non produce variazione di energia. In altre parole, l'energia di un gas perfetto è funzione solamente della temperatura e non dipende dal volume. Per un gas perfetto possiamo quindi scrivere

$$U = U(T). \quad [5.1]$$

Per determinare la forma di questa funzione, sfruttiamo il fatto sperimentale che il calore specifico a volume co-

① È una trasformazione isoterma.

stante di un gas dipende molto poco dalla temperatura; supporremo che, per un gas perfetto, il calore specifico sia esattamente costante. In questo paragrafo considereremo sempre 1 mole di gas; C_v e C_p indicheranno quindi, rispettivamente, i calori molecolari a volume costante e a pressione costante.

Poiché U dipende solamente da T , non è necessario specificare che il volume deve essere tenuto costante nella derivata che figura nella [4.6]; così che, per un gas perfetto, possiamo scrivere

$$C_v = \frac{dU}{dT}. \quad [5.2]$$

Poiché C_v si è supposto costante, possiamo integrare immediatamente la [5.2] e ottenere

$$U = C_v T + W, \quad [5.3]$$

dove W è una costante di integrazione che rappresenta l'energia residua del gas alla temperatura dello zero assoluto.¹

L'equazione [4.2], che traduce il primo principio della termodinamica per le trasformazioni infinitesime, nel caso di un gas perfetto assume la forma

$$C_v dT + p dV = dQ. \quad [5.4]$$

Differenziando l'equazione caratteristica [2.2] per 1 mole di gas perfetto, otteniamo

$$p dV + V dp = R dT. \quad [5.5]$$

Sostituendo nella [5.4], troviamo

$$(C_v + R) dT - V dp = dQ. \quad [5.6]$$

¹ Questa costante additiva influisce sui risultati finali dei calcoli solamente quando si hanno trasformazioni chimiche o cambiamenti di stato di aggregazione delle sostanze (vedasi, per esempio, cap. 6). Per tutti gli altri casi, essa si può porre uguale a zero.