

mente, e sia $t_A < t_B$. Possiamo far passare il nostro sistema da A a B in due modi diversi.

1) Riscaldiamo l'acqua ponendola sul fuoco e innalzandone la temperatura dal suo valore iniziale t_A al valore finale t_B . Il lavoro esterno compiuto dal sistema durante questa trasformazione è praticamente zero. Sarebbe esattamente zero se la variazione di temperatura non fosse accompagnata da una variazione di volume dell'acqua. In effetti, però, il volume dell'acqua cambia un po' durante la trasformazione, così che viene compiuto un po' di lavoro (vedi equazione [1.3]). Nelle nostre considerazioni, trascureremo questa piccola quantità di lavoro.

2) Innalziamo la temperatura dell'acqua da t_A a t_B riscaldandola mediante l'attrito. A questo scopo immergiamo nell'acqua un sistema di palette collegate a un asse centrale e agitiamo l'acqua facendo girare le palette. Quel che si osserva è un incremento continuo della temperatura dell'acqua finché le palette sono in rotazione. Poiché vi è una resistenza offerta dall'acqua al movimento delle palette, si deve compiere del lavoro meccanico per mantenerle in rotazione finché non si è raggiunta la temperatura t_B . Unitamente al considerevole lavoro positivo compiuto dalle palette sull'acqua, vi è una eguale quantità di lavoro negativo fatto dall'acqua nel contrastare il movimento delle palette. Vediamo così che il lavoro compiuto dal sistema nell'andare dallo stato A allo stato B è diverso secondo che ci si vada mediante il primo o il secondo processo.

Se supponiamo valido il principio di conservazione dell'energia per il nostro sistema, dobbiamo allora ammettere che l'energia ceduta all'acqua sotto forma di lavoro meccanico dalle palette in rotazione nel secondo processo sia pure ceduta all'acqua nel primo processo sotto una forma non meccanica chiamata *calore*. Siamo indotti così a ritenere che il calore e il lavoro meccanico siano equivalenti; essi sono due aspetti differenti della medesima cosa: l'energia. Nella trattazione che segue chiameremo indifferentemente

con il nome di lavoro sia il lavoro meccanico che quello elettrico o magnetico. In termodinamica, però, si considerano solo raramente questi due ultimi tipi di lavoro.

Per esprimere in una forma più precisa il fatto che il calore e il lavoro sono equivalenti, procediamo nel modo seguente.

Racchiudiamo il nostro sistema in un recipiente a pareti che non conducono il calore per evitare scambi di calore con i corpi circostanti.¹ Tuttavia facciamo l'ipotesi che il sistema possa scambiare lavoro con l'esterno (questo può realizzarsi, per esempio, racchiudendo il sistema in un cilindro a pareti isolanti, con un pistone mobile a un estremo). Lo scambio di energia tra interno ed esterno del recipiente può allora avvenire solo sotto forma di lavoro, e si ha dal principio di conservazione dell'energia che la quantità di lavoro compiuta dal sistema durante una qualsiasi trasformazione dipende solamente dagli stati iniziale e finale del sistema.²

Ora possiamo usare la definizione empirica [3.3] dell'energia e definire U come funzione solamente dello stato del sistema.³ Indicando con $\Delta U = U_B - U_A$ la variazione

¹ È il caso di accennare appena al fatto che non esistono isolanti termici perfetti. L'isolamento termico si può tuttavia ottenere, approssimativamente, per mezzo dei ben noti metodi della calorimetria.

² Formalmente sarebbe più esatto, benché un po' astratto, enunciare il contenuto di questa frase così:

L'esperienza mostra che esistono certe sostanze, dette *isolanti termici*, che godono delle seguenti proprietà: quando un sistema è completamente racchiuso in un isolante termico in maniera tale che si possa scambiare lavoro tra l'interno e l'esterno, la quantità di lavoro compiuto dal sistema durante una data trasformazione dipende solamente dagli stati iniziale e finale della trasformazione.

³ Va notato qui che, per poter applicare la definizione [3.3] dell'energia di uno stato A del nostro sistema, deve essere possibile far subire al sistema una trasformazione che lo porti dallo stato di riferimento O allo stato A in condizioni di isolamento termico. Più avanti si avrà occasione di notare (vedi § 13) che una trasformazione di questo tipo non è sempre possibile senza uno scambio di calore. Tuttavia, in questi casi, si può sempre compiere la trasformazione inversa $A \rightarrow O$. Il lavoro compiuto dal sistema durante questa trasformazione è $-L_A$; possiamo quindi applicare la [3.3] anche a questi casi.