

I° PRINCIPIO DELLA TERMODINAMICA

Il primo principio della termodinamica è esprimibile con l'equazione dell'energia per un

$$dQ + dL = dU + (dE_{pot} + dE_{cin})$$

Escludiamo per il momento che il fluido possa subire una reazione chimica, resta cioè invariata la sua composizione. dQ è la quantità di calore totale scambiata per unità di massa.

Il calore per convenzione è positivo se assorbito dal fluido, negativo se ceduto da esso, convenzione diversa da quella fatta da Joule nella termodinamica classica. Di solito l'equazione dell'energia si intende riferita all'unità di massa del fluido.

$dE_{pot} = g dz$ è il termine geodetico

$$dE_{cin} = c dc = d\left(\frac{c^2}{2}\right) \text{ è il termine cinetico}$$

dL è il lavoro termodinamico positivo se fornito al fluido, negativo se ceduto all'esterno

In un ciclosi ha evedentemate $\oint dQ + \oint dL = 0$

$$dL_{rev} = -p dv$$

$$dL_{irreversibile} = -p dv + (dQ_i)_I \quad (dQ_i)_I = dL_{perduto} \quad \text{calore d'irreversibilità di prima specie}$$

Il calore d'irreversibilità di prima specie è sempre positivo ed è dovuto alle differenze finite di temperatura e di pressione oltre che agli attriti che possono esserci tra le particelle del fluido o con le pareti ecc.

$(dQ)_{II}$ con il calore d'irreversibilità di seconda specie che si sviluppa quando il fluido è

sede di reazioni chimiche. Può essere sia positivo che negativo seconda se la reazione è esotermica o endotermica. Nel caso in cui abbiamo reazioni chimiche al posto di dU dobbiamo scrivere dU_{tot}

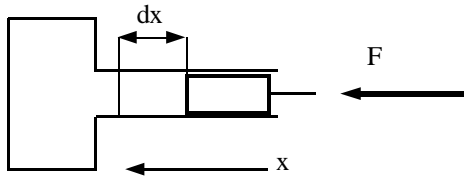
$$dU_{tot} = dU + \left(\frac{dU_{tot}}{d\mathbf{x}} \right)_{T,v} d\mathbf{x} \quad \text{ove } \mathbf{x} \text{ è il grado di avanzamento della reazione chimica } \mathbf{x} > 0$$

$$dU = \left(\frac{dU}{dT} \right)_{v,\mathbf{x}} dT + \left(\frac{dU}{dV} \right)_{T,\mathbf{x}} dV$$

$$\text{Per definizione } (dQ_i)_{II} = - \left(\frac{dU_{tot}}{d\mathbf{x}} \right)_{T,v} d\mathbf{x}$$

Da notare che il calore d'irreversibilità di seconda specie se portato al primo membro influisce sul bilancio dell'energia, mentre il calore di prima specie influisce sul bilancio dei lavori.

$$dQ + dL = dU - dQ_{II} + dE_{cin} + dE_{pot}$$



Valutiamo ora il lavoro termodinamico:

$$dL = -Fdx$$

$$F = pA$$

$$dL = -pAdx = -pdV$$

Ove F è la forza esercitata sullo stantuffo, p è la pressione ed A è l'area dello stantuffo.
Ovviamente $Adx = dV$