$$x_{N2} = \frac{n_{N2}}{n_{N2} + n_{H2}} = \frac{3}{3+5} = 0.375$$

$$x_{H2} = \frac{n_{H2}}{n_{H2} + n_{N2}} = \frac{5}{5+3} = 0.625$$

$$\Delta S = -R(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$$

$$= -8.314(3X \ln 0.375 + 5X \ln 0.625) = 5.2925 J.K^{-1}.mol^{-1}$$

دورة كارنوت The Carnot Cycle

تعد الخطوة التي قام بها العالم الفرنسي الشاب سادي كارنوت Sadi Carnot عام 1825 من أهم الخطوات باتجاه القانون الثاني للثرموديناميك حيث قام بتفسير آلية عمل الماكنة البخارية التي تم تصميمها من قبل المهندس الأسكتلندي جيمس واط James Watt (1736 –1819).

إن أول ظهور للماكنة البخارية كان بإسطوانة واحدة مع مكبس حيث يقوم البخار المتولد عنه دخوله الإسطوانة بتحريك المكبس باتجاه الخارج وبعد أن يتم تبريد الإسطوانة يتحرك المكبس بالاتجاه المعاكس (إلى الداخل).

هنالك فقدان كبير بالحرارة بمثل هذا النوع من المكائن حيث لم تتعد كفايتها هذا النوع 1%. إن الابتكار العظيم للعالم واط هو استخدام إسطوانتين مربوطتين مع بعضهما حيث تكون أحداهما بدرجة حرارة البخار وتبقى الأخرى باردة، وبهذه الطريقة تم زيادة كفاية الماكنة إلى حوالي 18%+.

لقد كانت مساهمة كارنوت النظرية كبيرة جداً حيث أوضح بأن الشغل المنجز من قبل الماكنة يعتمد على انتقال الحرارة من درجة حرارة عالية (T_h) إلى درجة حرارة واطئة (T_c). ثم التعبير عن نوع مثالي للماكنة حيث يتم استخدام رجوعية تامة وبذلك تكون كفاية الماكنة في حالتها العظمى عندما تعمل بين درجتين حراريتين مختلفتين.

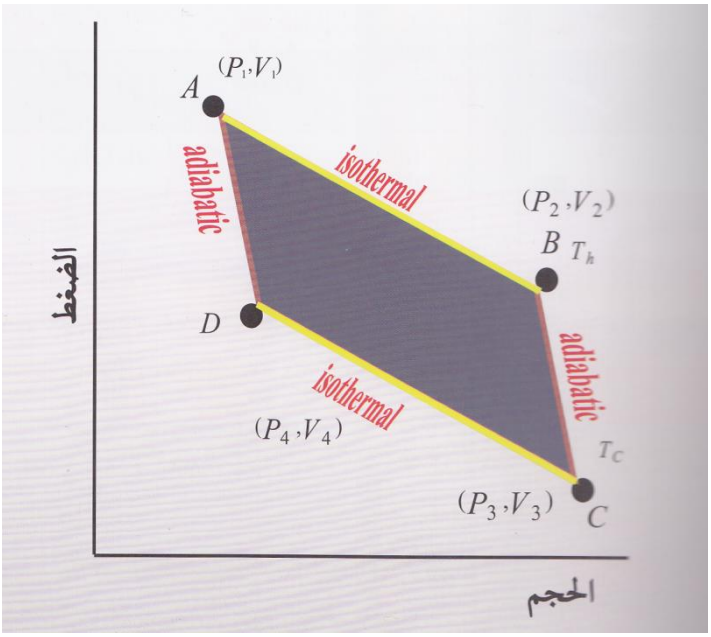
إذا افترضنا إن مول واحد من غاز مثالي داخل إسطوانة مزودة بمكبس وتحت ضغط ابتدائي P_1 وحجم ابتدائي V_1 ودرجة حرارة ابتدائية T_h. الشكل 5–11 يمثل رسم الضغط مقابل الحجم لدورة كارنوت حيث تجري أربعة عمليات رجوعية بالنظام:

الخطوة الأولى: يجري التحول من الحالة A إلى الحالة B عبر عملية تمدد للغاز بتماثل حراري Isothermal Expansion حيث يتم تغيير الضغط والحجم إلى P_2 وV_2 على التوالي مع بقاء درجة الحرارة ثابتة (T_h)، حيث يمكننا أن نتخيل بأن الإسطوانة مغمورة بسائل درجة حرارته تساوي T_h.

الخطوة الثانية: تتضمن حصول تمدد أديباتيكي (دون انتقال حرارة من وإلى النظام) ويمكن لهذه العملية أن تحصل بإحاطة الإسطوانة بمواد عازلة. بما إن الغاز سينجز شغلاً خلال عملية التمدد ولا يوجد هنالك تغيير بدرجة الحرارة، لذلك فإن درجة الحرارة يجب أن تنخفض إلى T_c ويتغير الضغط والحجم إلى P_3 وV_3 على التوالي.

الخطوة الثالثة: يتم انضغاط الغاز بعملية التماثل الحراري Isothermal Compression وعند درجة الحرارة T_c ليصبح الضغط والحجم P_4 وV_4 على التوالي.

الخطوة الرابعة: وتتضمن إنجاز شغل على النظام وعدم السماح بتغيير في كمية الحرارة، و يحصل ذلك بارتفاع درجة الحرارة من T_c إلى T_h ويعود الضغط والحجم إلى حالتهما الأولى P_1 وV_1 على التوالي.



مخطط دورة كارنوت

حساب الشغل والطاقة الداخلية وكمية الحرارة لدورة كارنوت:

1. الخطوة الأولى: (A→B)

وهي خطوة تمدد الغاز بعملية رجوعية وبتماثل حراري (أيزوثيرمي) Reversible Isothermal Expansion عند درجة حرارة T_h وعليه فإن التغير بالطاقة الداخلية يساوي صفر.

$$\Delta U_{A\to B} = 0$$

$$W_{A\to B} = -RT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$$

وبتطبيق القانون الأول للدينمية الحرارية (قانون حفظ الطاقة):

$$\Delta U_{A\to B} = q_{A\to B} + W_{A\to B}$$

وعليه فإن:

$$q_{A\to B} = RT_h \ln \frac{V_2}{V_1}$$

2. الخطوة الثانية: (B→C)

تتضمن هذه الخطوة عملية تمدد رجوعي أديباتيكي Reversible Adiabatic Expansion يضمن حصول العملية الأديباتيكية.

بما إن العملية أديباتيكية فإن:

$$q_{A\to B} = 0$$

وكما أوضحنا سابقاً، إنه بالعمليات الأديباتيكية يكون التغير بالطاقة الداخلية لمول واحد من الغاز وفق المعادلة الآتية:

$$\Delta U = C_v(T_c - T_h)$$

لذلك فإن التغير بالطاقة الداخلية بالخطوة (B→C) سيكون كما يأتي:

$$W_{(B\to C)} = C_v(T_c - T_h)$$

3. الخطوة الثالثة: (C→D)

وتتضمن هذه الخطوة وضع الإسطوانة في حمام حراري درجة حرارته T_c وضغط الغاز رجوعياً حتى يصبح حجمه V_4 وضغطه P_4.

بما إن العملية هي عملية تماثل حراري أيزوثيرمية فإن:

$$\Delta U_{C\to D} = 0$$

والشغل المنجز على النظام يساوي:

$$W_{C\to D} = -RT_c \ln \frac{V_4}{V_3}$$

إن قيمة الشغل موجبة وذلك لأن $V_4 > V_3$.

وحسب القانون الأول للثرموديناميك فإن:

$$q_{C\to D} = -RT_c \ln \frac{V_4}{V_3}$$

4. الخطوة الرابعة: (D→A):

يتم ضغط الغاز رجوعياً وبعملية أديباتيكية لذلك فإن قيم q ستكون صفر:

$q_{D\to A} = 0$

$\Delta U_{(D\to A)} = C_v (T_h - T_c)$

$W_{(D\to A)} = C_v (T_h - T_c)$

$\Delta U_{total} = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \Delta U_4$

$= 0 + C_v(T_c - T_h) + 0 + C_v(T_h - T_c) = 0$

$W_{total} = W_1 + W_2 + W_3 + W_4$

وحيث ان W_2 وW_4 متساويتان عددياً ومختلفتان بالاشارة فأنهما يلغيان بعضهما البعض وبذلك يكون الشغل الكلي المنجز خلال الدورة يساوي:

$W_{total} = W_1 + W_3$

$$= -RT_h \ln \frac{V_2}{V_1} + \left(-RT_C \ln \frac{V_4}{V_3}\right)$$

الماكنة الحرارية والمضخة الحرارية

الفرق مابين الماكنة الحرارية Thermal Engine والمضخة الحرارية Thermal Pump الماكنة الحرارية تنتج شغلاً من انتقال الحرارة من الجسم الحار إلى الجسم البارد. والمضخة الحرارية هي ماكنة حرارية تعمل بالعكس ويتم فيها تحويل الحرارة من جسم بارد إلى جسم حار بعد أن يتم بذل شغل عليها.