

جامعة قاصدي مرباح - ورقلة -
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الفيزياء



مذكرة ماستر أكاديمي

مسار: علوم المادة

قسم: الفيزياء

تخصص: فيزياء طاقوية وطاقات متجددة

من طرف الطالبتين : سمية قمازي وهيدب حسيبة

تحت عنوان:

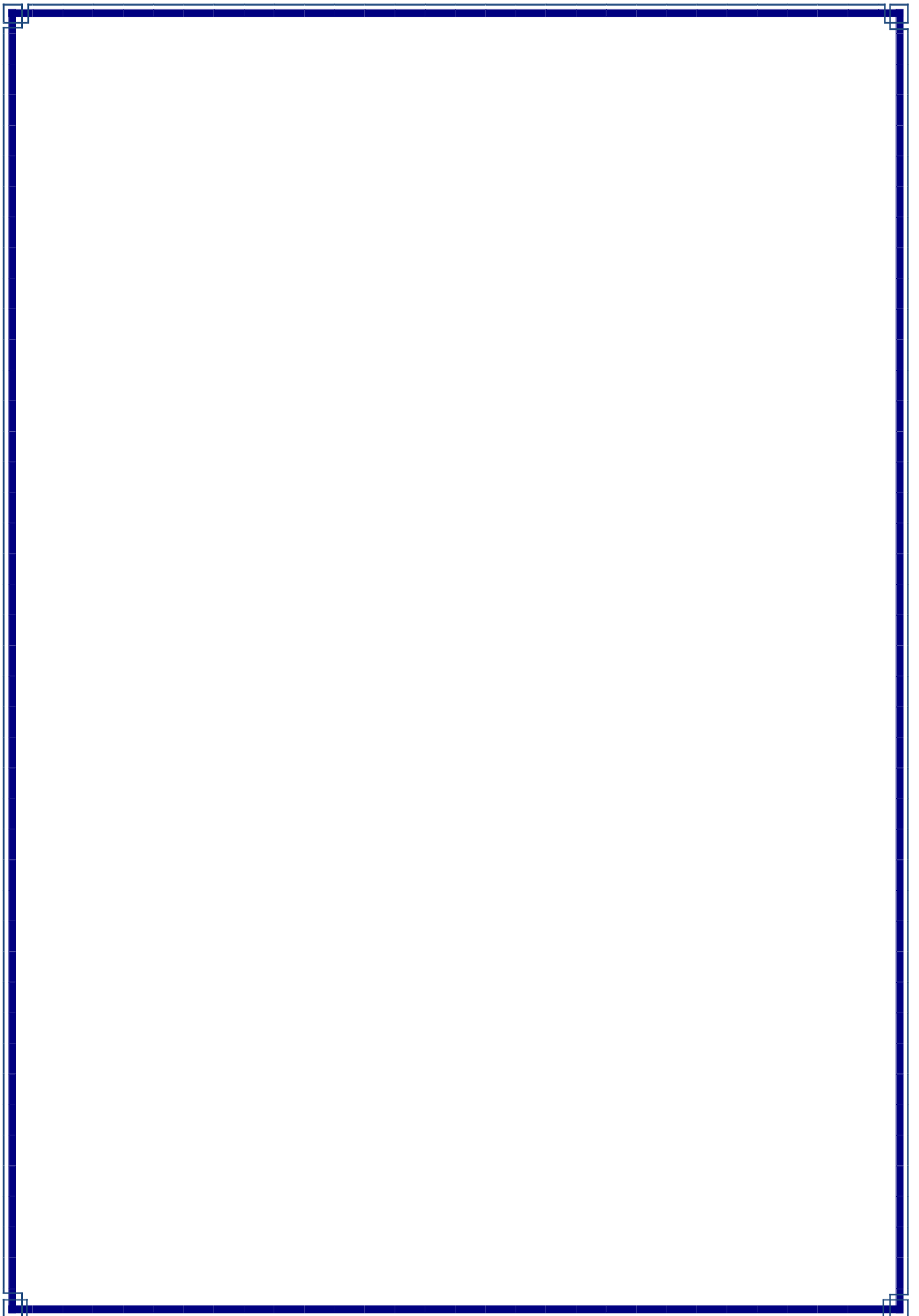
دراسة نظرية للظواهر الترموديناميكية والكهروكيميائية في خلايا الوقود الهيدروجينية

نوقشت يوم: 03 / جويلية / 2019

أمام لجنة المناقشة

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة -	أستاذ مساعد - أ -	بن بلقاسم خلف الله
ممتحنا	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة -	أستاذ محاضر - ب -	تليلي صالح
مقررا	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة -	أستاذ مساعد - أ -	الزين عبد الله
مدعو	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة -	أستاذ محاضر - ب -	سوداني محمد البار

الموسم الجامعي : 2019 / 2020



كلمة شكر وتقدير

أول من يشكر ويحمد أثناء الليل وأطراف النهار هو العلي القهار الأول والآخر ، الظاهر والباطن ، الذي أغرقنا بنعمه التي لا تحصى وأنار دروبنا ، فله جزيل الحمد والثناء العظيم ، هو الذي أنعم

علينا إذ أرسلنا فينا عبده ورسوله "محمد بن عبد الله"

، أرسله بقرانه المبين فعلمنا ما لم نعلم ، فحثنا على طلب العلم أين ما وجد .
عليه أزي الصلوات وأطهر تسليم

كما نتقدم بالشكر الجزيل لكل من أسهم في تقديم يد العون لانجاز هذا البحث ، ونخص بالذكر

أساتذتنا الكرام

الذين اشرفوا على تكوين دفعة الفيزياء الطاقوية والقائمين على إدارة كلية علوم
المادة ، كما لا ننسى ان نتقدم بأرقى وأثمن عبارات الشكر والعرفان .
أساتذتنا الكرام

إلى الذين كانوا عوناً لنا في بحثنا هذا ونور يضيء الظلمة التي كانت تقف أحياناً في طريقنا .

إلى من زرعوا التفاؤل في دربنا وقدموا لنا المساعدات والتسهيلات والمعلومات ، فلهم منا كل

"الزين عبد الله"

الشكر. و اخص منهم الأستاذ "الزين عبد الله" الذي أسهم بشكل وثير في تشجيعنا أثناء انجاز

البحث .

حسب الله
سماية

اهداء

الهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بطاعتك وتطيب اللحظات إلا بذكرك ولا تطيب الآخرة

الله عز وجل

إلا بعفوك ولا تطيب الجنة إلا برويتك

الله عز وجل

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ونصح الأمة إلى نبي الرحمة ونور العالمين

يا نسيم الحكمة يسري في كل حياتي علمتني كيف أعيش لهدف نبيل فأعمل له بجد وأبذل له بسخاء إلى من أحمل اسمه بكل افتخار أرجو من الله أن يمد في عمرك لترى ثمارا قد حان قطفها بعد طول انتظار و

الله عز وجل

ستبقى كلماتك نجوم اهتدي بها طول الأمد

كلمة صغيرة وحروفها قليلة لكنها تحتوي على أكبر معاني الحب والعطاء والحنان والتضحية هي انهار لا تنضب ولا تجف ولا تتعب متدفقة دائما بالكثير من العطف الذي لا ينهي إلى ملاكي في الحياة إلى بسمة الحياة وسر الوجود

الله عز وجل

..... إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى أغلى الحباب

إلى من رافقتني منذ أن حملنا حقائب صغيرة ومعك سرت الدرب خطوة بخطوة وما تزال ترافقتني حتى الآن

الله عز وجل

إلى أخي ورفيق دربي في هذه الحياة . معك أكون أنا وبدونك أكون مثل أي شئ ، إلى من أرى التفاؤل بعينه والسعادة في ضحكته في نهاية مشواري أريد أن أشكرك على مواقفك النبيلة إلى من تطلعت لنجاحي بنظرات الأمل

الله عز وجل

كما أهدي ثمرة جهدي لأستاذي الكريم الدكتور **الزين عبد الله** الذي كلما تظلمت الطريق أمامي لجأت إليه فأناز دربي وكلما دب اليأس في نفسي زرع فيا الأمل لأسير قدما وكلما سألت عن معرفة زودني بها وكلما طلبت كمية من وقته

الله عز وجل

الثمين وفره لي بالرغم من مسؤولياته المتعددة إلى **حمد الله على نعمه العظيمة** وإلى كل من يؤمن بأن بذور نجاح التغيير هي في ذواتنا وفي أنفسنا قبل أن تكون في أشياء أخرى

قال الله تعالى: " إن الله لا يغير ما بقوم حتى يغيروا ما بأنفسهم الآية ١١ من سورة الرعد

إلى كل هؤلاء أهدي هذا العمل

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

قائمة المحتويات :

I قائمة المحتويات:

II قائمة الأشكال و الجداول

1 المقدمة العامة

الفصل الأول مبدأ وأنواع خلايا الوقود

3 تمهيد

3 1-1-نبذة عن تطور خلايا الوقود

3 2-1-الوقود المستخدم لخلية الوقود

4 3-1-إنتاج الهيدروجين

6 4-1-مكونات خلية الوقود

7 1-4-1- المصعد

7 2-4-1-المهبط

8 3-4-1 - طبقة الانتشار

9 4-4-1- غشاء تبادل البروتون

12 5-4-1- المحفز

13 6-4-1- مجمع التيار ثنائي القطبية

14 5-1-مبدأ عمل خلايا الوقود

14 6-1-مميزات خلايا الوقود

14 7-1-عيوب و عوائق خلايا الوقود

15 الفرق بين خلايا الوقود و البطاريات

16 9-1-أنواع خلايا الوقود

17 1-9-1-خلايا الوقود القلوية

19 2-9-1-خلايا الوقود الحمضية الفسفورية

21 3-9-1-خلايا الوقود ذات الكربونات المائعة

23 4-9-1-خلايا الوقود ذات الأكسيد الصلب

25 5-9-1-خلايا وقود الميثانول المباشر

قائمة المحتويات

27	-----	6-9-1- خلايا وقود هواء الزنك
27	-----	7-9-1- خلايا الوقود الميكروبية
30	-----	8-9-1- خلايا الوقود ذات غشاء تبادل البروتون
32	-----	10-1- تطبيقات خلايا الوقود
32	-----	1-10-1- التطبيقات الثابتة
33	-----	1-1-10-1- في مجال الاتصالات
33	-----	2-1-10-1- في مجال المواصلات
33	-----	1-2-1-10-1- السيارات و الحافلات
34	-----	2-2-1-10-1- الدراجات
34	-----	2-10-11- الوحدات المساعدة
34	-----	3-10-1- التجهيزات المحمولة
34	-----	4-10-1- التجهيزات الصغيرة
35	-----	1-4-10-1- التوربينات الغازية

الفصل الثاني الجانب الترموديناميكي لخلايا الوقود

36	تمهيد
39	2- فروع الديناميكا الحرارية
39	1-1-2- الديناميكا الحرارية كلاسيكية
39	2-1-2- الديناميكا الحرارية إحصائية
39	3-1-2- الديناميكا الحرارية كيميائية
40	2-2- الديناميكا الحرارية
41	1-2-2- القانون الصفري للديناميكا الحرارية
41	2-2-2- القانون الأول للديناميكا الحرارية
41	توازن الطاقة في الدورات الحرارية
42	2-2-3- القانون الثاني للديناميكا الحرارية
42	3-2- العمل والحرارة

قائمة المحتويات

43.....	1-3-2- العمل (w)
43.....	2-3-2- الحرارة Q
44	3-3-2- الفرق بين كمية الحرارة والعمل
44.....	4-2-الكيمياء الكهربائية
44	تمهيد
45.....	1-4-2-الكيمياء الكهربائية
45.....	5-2- دوال الحالة المستخدمة في الدراسة
46	1-5-2- الطاقة الداخلية
46.....	2-5-2- الأنثالي
47.....	3-5-2- تغيرات الأنثالي القياسية
47.....	4-5-2- الأنثالي
48	5-5-2- السعة الحرارية
48.....	6-2- الكمون القياسي أو كمون القطب القياسي الهيدروجيني
49.....	خلاصة

الفصل الثالث الجانب الكهروكيميائي لخلية الوقود

51.....	تمهيد
51	1- III - سرعة التفاعل
53.....	2-III-العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل
53	1-2-III- طبيعة المواد المتفاعلة
53	2-2-III- درجة الحرارة
53	3-2-III_ التركيز
53	4-2-III- الضغط والحجم
54.....	5-2-III-العوامل المساعدة
54.....	6-2-III-وسط التفاعل
54	7-2-III- سطح التلامس
54	8-2-III- قانون السرعة
54.....	4-III- الدراسة الترموديناميكية لخلايا الوقود الهيدروجينية

قائمة المحتويات

- 55.....1-4-3- الطاقة الحرة (جيبس).....
- 552-4-3- طاقة جيبس الحرة والخلية الكهروكيميائية.....
- 573-4-3- العلاقة بين طاقة جيبس وجهد الخلية.....
- 5-3- العلاقة بين القوة الدافعة الكهربائية و خواص الديناميكا الحرارية
(التغير في المحتوى الحراري ΔH ، التغير في الإنتروبيا ΔS).....
- 58.....
- 60.....1-5-3- معادلة نرنست.....
- 626-3- تطبيق معادلة نرنست لحساب جهد القطب.....
- 631-6-3- تطبيق معادلة نرنست لإيجاد العلاقة بين الجهد والتركيز.....
- 64.....معادلة كيرشهوف (Kirchhoff equation).....
- 65.....7-3- جهود الأقطاب القياسية و ثوابت الاتزان.....
- 66.....المنحنى المميز لخلية الوقود.....
- 6720-3- مفهوم ظاهرة الاستقطاب.....
- 671-20-3- استقطاب التفعيل (η_{act}).....
- 68.....1-20-3- الاستقطاب الأومي (η_{ohm}).....
- 68.....3-20-3- استقطاب التركيز (η_{con}).....
- 69.....21-3- أثر الضغط ودرجة الحرارة على أداء خلايا الوقود.....
- 69.....أثر الضغط على جهد خلايا الوقود.....
- 70.....أثر درجة الحرارة على جهد خلايا الوقود.....
- 72.....24-3- معادلة بتلر – فولمر.....
- 77.....الخلاصة العامة.....

المراجع

الملاحق

فهرس الصور

- الشكل (1-1): صورة توضح أول خلية وقود لـ "ويليم غروف" 3
- الشكل (2-1): رسم توضيحي لخلية الوقود 4
- الشكل (3-1): صورة مأخوذة لجهاز فصل الهيدروجين بالاشعاع الشمسي 5
- الشكل (4-1): ملصق يبين مدى توسع طرق استخراج الهيدروجين 6
- الشكل (5-1): صورة توضح أجزاء خلية الوقود 7
- الشكل (6-1): (أ) رسم تخطيطي يوضح عمل قطبي الخلية 7
- (ب) صورة بتقنية النانو توضح بنية قطبي الخلية 8
- الشكل (7-1): صورة مأخوذة بتقنية النانو لطبقة انتشار خلية الوقود 9
- الشكل (8-1): صورة توضح نشاط طبقة انتشار خلية الوقود 10
- الشكل (9-1): صورة توضح الغشاء البوليميري 11
- الشكل (10-1): رسم توضيحي لعمل المحفز 12
- الشكل (11-1): صورة توضح جسيمات البلاتين النانوية 12
- الشكل (12-1): صورة تبين طبقة ثنائية الأقطاب 13
- الشكل (13-1): صورة حقيقية لطبقة ثنائية القطبية 15
- الشكل (14-1): صورة تبين آلية عمل خلية الوقود 20
- الشكل (15-1): الفرق بين خلية الوقود والبطارية 22
- الشكل (16-1): صورة تبين الخلية القلوية 23
- الشكل (17-1): صورة تبين خلية وقود الحمض الفسفوري 23
- الشكل (18-1): صورة لخلية وقود الكربون المذاب 24
- الشكل (19-1): صورة توضح خلية وقود الأكسيد الصلب 25
- الشكل (20-1): صورة لمقطع أسطواني ومسطح لهذه الخلية 26
- الشكل (21-1): صورة لخلية وقود الميثانول المباشر 27
- الشكل (22-1): أجهزة الكترونية تعمل بخلية الوقود 29
- الشكل (23-1): صورة لخلية وقود هواء الزنك 30

فهرس الصور

- الشكل (1-24): صورة توضح الخلية الميكروبية 32
- الشكل (1-25): صورة لخلية وقود ذات غشاء تبادل البروتونات 33
- الشكل (1-26): صورة توضح استعمالات خلية PEMFC 40
- الشكل (1-27): صورة لمختلف أنواع خلايا الوقود 41
- الشكل (1-28): صورة توضح تركيب خلية الوقود في التطبيقات الثابتة 45
- الشكل (1-2): شكل يوضح صورة الاصلية لآلة كارنو عام ١٨٢٤ 49
- الشكل (2-2): الشكل يوضح مفهوم القانون الأول لدورة كارنو 50
- الشكل (2-3): صورة توضح الخلية الكهروكيميائية 54
- الشكل (2-4): صورة توضح كمون القطب القياسي للهيدروجين 69
- الشكل (1-3): منحني يوضح معدل سرعة التفاعل بدلالة تركيز المادة 72
- الشكل (2-3): منحني المميز لخلية الوقود 72
- الشكل (3-3): منحني المميز لخلية الوقود على مستوى الأقطاب 73
- الشكل (3-4): منحني علاقة الجهد بكثافة التيار 74
- الشكل (3-5): منحني الضغوط ودرجة الحرارة المختلفة 75
- الشكل (3-6): منحني درجات الحرارة المختلفة 75
- الشكل (3-7): سلوك استطاعة وجهد الخلية بدلالة الضغط و درجة الحرارة 75
- الشكل (3-8): التمثيل الهندسي لمعادلة بتلر فولمر 75

فهرس الجداول

- جدول 1: جهود الارجاع القياسية في محلول مائي عند درجة حرارة 25°C 51
- جدول 2 = علاقة بين طاقة جيس وجهد الخلية ومعرفة نوع التفاعل 59

قائمة الرموز

اصطلاحات الرموز اللاتينية

الرمز	الدلالة	الوحدة
C_p	السعة الحرارية تحت ضغط ثابت	J/ mol.K
δQ	التغير في كمية الحرارة	KJ
$E^{\circ} cell$	جهد الخلية	V
$E^{\circ} cathode$	جهد القطب الموجب	V
$E^{\circ} anode$	جهد القطب السالب	V
F	ثابت فاراداي	C / mol
h	الأنتالي	KJ
i	كثافة التيار	A/s
K	ثابت الاتزان الكيميائي	
C_v	السعة الحرارية	KJ/mol.C°
P	الاستطاعة الكهربائية	
n	عدد المولات	Mol
ΔU	الطاقة الداخلية	KJ
P	الضغط	KPa
R	ثابت الغازات المثالية	J/ mol.K
ΔS	التغير في الأنتروبي	KJ
T	درجة الحرارة	K

قائمة الرموز

m^3	الحجم	V
V	العمل الكهربائي	$Welect$
KJ	التغير في العمل	Δw

معاملات حرارية α, β

معامل نقل الشحنة α

الميكرومتر هو وحدة طول في النظام الدولي للوحدات تعادل جزء من مليون من المتر μm

الاختصارات

(AFC) : خلايا الوقود القلوية Alkaline Fuel Cell

BBC : مركز تسويق التكنولوجيا التابع لهيئة الإذاعة البريطانية / **technology marketing**

CDER : مركز الطاقة المتجددة Centre Departement Energy Renewveable

CERL : مختبر أبحاث هندسة البناء

Class – A : فئة سيارات طرحت من شركة (دايملر) مزودة بخلايا الوقود

DC : تيار كهربائي مستمر Diract Current

(DOE) : وزارة الطاقة الأمريكية The Department of Energy

(DEFC) : خلية وقود الايثانول المباشر Direct Ethanol Fuel Cell

(DMFC) : خلايا وقود الميثانول Direct Methanol Fuel Cell

EXPO FC : معرض خلايا الوقود

emf : القوة الدافعة الكهربائية

قائمة الرموز

Fuel Cell APUS: استعمال خلية وقود كوحدة كهرباء مساعدة

(GDE): قطب ناشر للغاز **gas diffusion electrode**

m (Membrane): غشاء فاصل في خلية الوقود

(MCFC): خلايا وقود ذات الكربونات المائعة (مذاب) **Molten Carbone Fuel Cell**

(MFC): خلايا الوقود الميكروبية

NAFION: اسم تجاري للبوليمير فلوري مشترك من رباعي فلور والإيثيلين بسلسلة كربونية (TFE)

PEM: غشاء تبادل البروتون

Pt: معدن البلاتين

(PAFC): خلايا وقود الحمضية الفسفورية **Phosphoric Acid Fuel Cell**

(PEMFC): خلايا وقود ذات غشاء تبادل البروتونات **Proton Exchange Fuel Cell**

(SOFC): خلايا وقود ذات الأكسيد الصلب **Solide Oxid Fuel Cell**

TEFLON: اسم تجاري للبوليمير وهو متعدد رباعي فلور والإيثيلين (PTFE)

(Z AFC): خلايا وقود هواء الزنك **Zinc Air Fuel Cell**

(ZEV): علامة لسيارات المستقبل تعمل بتكنولوجيا خلايا الوقود **Zero Emission**

Vehicules

المقدمة العامة

المقدمة العامة

الحياة البشرية في حاجة دائمة ومستمرة للطاقة فهي بمثابة المحرك والمفتاح الأساس لكل ما يقوم به الإنسان، ولا يمكن إحداث أي تطور على المستوى المعيشي أو التعليمي أو الطبي له من دون ما يسمى بالطاقة، لذلك وجهت وسخرت جهود كبيرة للبحث في مجال الطاقات المتجددة وإيجاد بدائل للوقود التقليدي، ولا سيما بعد ثبوت الأضرار البيئية جراء المخلفات الصناعية، بالإضافة إلى ارتفاع تكلفة تحويل وتكرير النفط، وكذلك كثرة الصدمات والحروب بين الدول فأصبحت هذه الدول ترصد أموال طائلة لتمويل أعمال البحث عن مصادر للطاقة البديلة.

و من بين أوجه هذه الطاقات البديلة و المتجددة طاقة الرياح، الطاقة الشمسية، طاقة المياه، طاقة الأرض الجوفية.....الخ، ولكن كل هذه المصادر البديلة تعاني بعض عقبات وحواجز مما جعلها محدودة التطبيق، فهي مكلفة جدا وخاضعة لتقلبات المناخ الجوي، الشيء الذي دفع الباحثين إلى التوجه إلى مصدر آخر بديل و أكثر استقرار، وهو الهيدروجين حيث توصل الباحثين إلى صنع أجهزة تعتمد على الهيدروجين كوقود لها، وتعتبر في الوقت الحالي احد المواضيع النشطة كبديل طاقي، وقد بقي هذا الموضوع لأكثر من قرن خارج الاهتمامات، إلى أن أشاعت ناسا (الإدارة الوطنية للفضاء والطيران) في الستينات استخدام نماذج خفيفة الوزن كمصادر الطاقة في المركبات الفضائية سميت بخلايا الوقود، فتعددت أنواعها وأشكالها وذلك حسب المادة التي يصنع منها الكتروليت باعتباره قلب الخلية.[3]

و دراستنا هذه تأتي ضمن المساهمة في إثراء هذا الجانب من البحث، وبحثنا هو بحث نظري للجانب الترموديناميكي و الكهروكيميائي لخلايا الوقود الهيدروجينية ومحاولة وضع الأسس للظواهر الفيزيائية المتزامنة في الخلية، ليسهل على الدارسين التعمق أكثر ووضع النماذج الرياضية وقد أنطوى بحثنا على ثلاثة فصول :

الفصل الأول تم التطرف بشيء من التفصيل أولا، إلى التعرف على خلايا الوقود الهيدروجينية، ثم توضيح مبدأ عملها وكذلك إلى أنواع وأصناف الخلايا ومحاولة المقارنة بينها.

المقدمة العامة

الفصل الثاني يعتبر مدخل للفصل الثالث حيث تم وضع الجانب الترموديناميكي الفيزيائي وتعريف الدوال الترموديناميكية التي بالاعتماد عليها يمكن وصف خصائص و مميزات خلايا الوقود مثل الجهد والتيار باعتبارهم الناتج المستفاد .

الفصل الثالث وهو الفصل الأخير في هذه الدراسة تطرقنا للظواهر الكهروكيميائية التي تحدث على مستوى الخلية والقوانين والمعادلات التي تضبطها في هذا المجال، وتم إدراج بعض النتائج النظرية من مراجع معتمدة وحديثة ومناقشتها لتفسير سلوك الخلية ومعرفة المقادير الفيزيائية ذات التأثير الايجابي أو السلبي على كفاءة الخلية .

وفي الأخير الخلاصة العامة للدراسة الترموديناميكية و الكهروكيميائية و بعض التوصيات والتنبؤات في هذا المجال .[2]

الفصل الأول

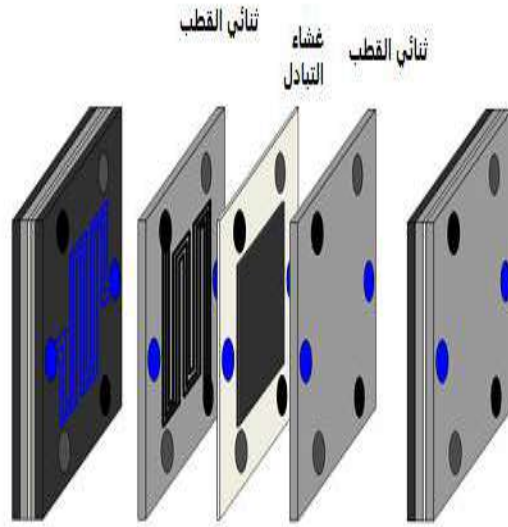
مبدأ وأنواع خلايا الوقود



مكدس من خلايا الوقود



خلية الوقود



مكونات خلية الوقود

ثنائي القطب

غشاء التبادل

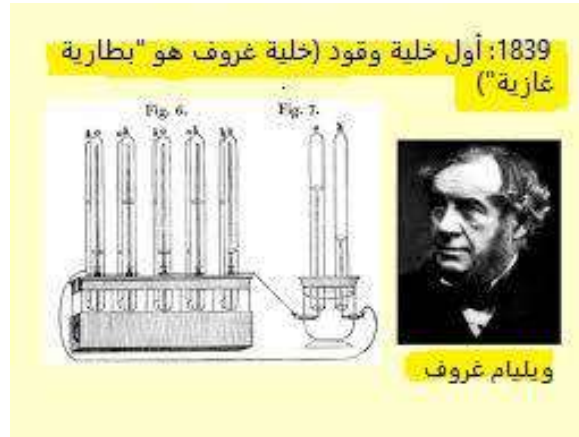
ثنائي القطب

تمهيد:

يعتبر استخدام خلايا الوقود الهيدروجينية أحد أهم مصادر الطاقة المتجددة والتي تبشر بمستقبل واعد خلال القرن الحالي، فمن المعلوم أن الهيدروجين يعتبر مصدر للطاقة حيث لا يتولد عن استخدامه أي نواتج احتراق ذات أثر سلبي على البيئة، وفي دراستنا لهذا الفصل سوف نحاول أن نعطي مفاهيم أساسية لخلية الوقود و المتمثلة في نبذة عن تاريخها، الوقود المستخدم فيها وكيفية إنتاجه، مميزاتها وعيوبها، وكذلك أنواع مختلفة منها . [3]

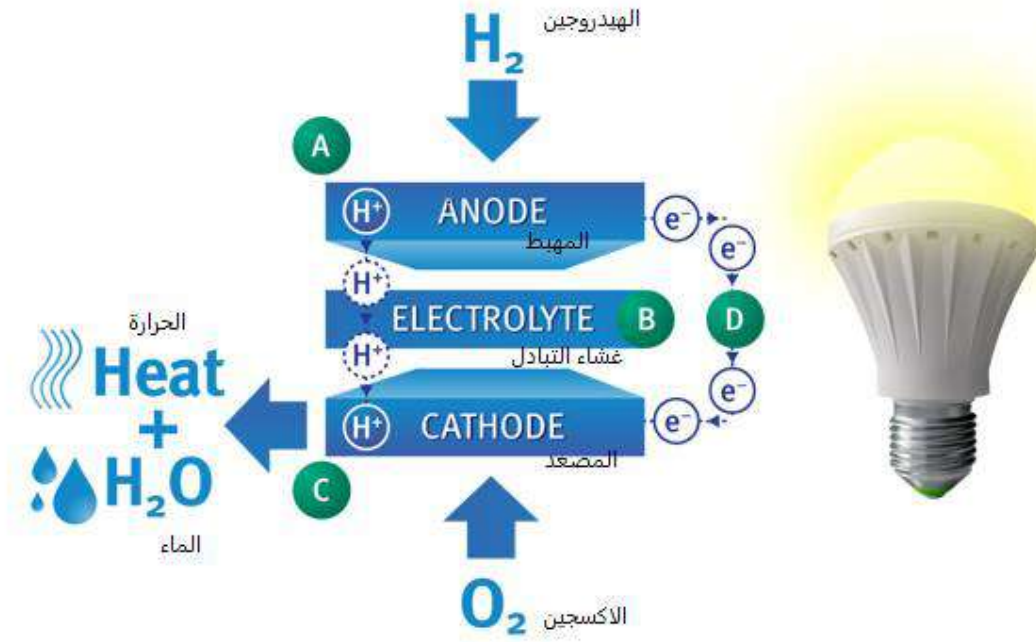
1-1-نبذة عن تطور خلايا الوقود :

في عام 1838 اكتشف لأول مرة مبدأ الخلايا التي تستخدم الأنابيب على شكل حرف U مع اثنين من أقطاب البلاتين على يد الباحث **Christain Friedrich** ، في عام 1839 قام السيد **William Grove** باستغلال هذه الطريقة في صنع خلية الوقود عن طريق غمس قطبي البلاتين في محلول الحامض الكبريتي . [4]



الشكل (1-1): صورة توضح أول خلية وقود لـ "ويليام غروف" [1]

الاستطاعة الناتجة كانت منخفضة جدا في حدود 0.73 KW ، وفي نهاية القرن التاسع عشر (1895) تم تركيب أول خلية وقود ذات استطاعة تقدر بـ (1.5 KW) باستعمال مادة قابلة للانحلال بالكهرباء (KOH) مذابة في درجة حرارة (450 °C) ، وفي عام (1921) اكتشف **Emil Baur** الأهمية من هذه الحركية وقام بتركيب خلية ذات درجة حرارة عالية 1000 °C ، وفي عام (1930) كان **Emil Baur** و **P. Pries** أول من استخدم الشوارد الصلبة من أجل درجة حرارة تشغيل 1000 درجة مئوية [4]



الشكل (2-1): رسم توضيحي لخلية الوقود.....[2]

وقد تم إحداث أهم تطور لخلية وقود من قبل المهندس الانجليزي *Francis. Thomas. Bacon* و قد أجرى *Bacon* التحضيرات الأولية في *Cambridge* عام (1930) على الخلية (هيدروجين/ أوكسجين) في المحلول *KOH* ، وفي عام (1953) تمكن من تركيب أول نموذج ذو استطاعة ملحوظة من اجل كثافة التيار تقدر ب $1A\ cm^{-2}$ لكل $0.8\ V$. [4]

وفي أواخر عام (1980) وبعد اكتشاف غشاء تبادل البروتون (PEM) متنوع (*NAFION*) تم استئناف الأبحاث تطوير خلايا الوقود، وكان أول تطبيق لهذه الخلية في بعثات الفضاء لوكالة ناسا. [4]

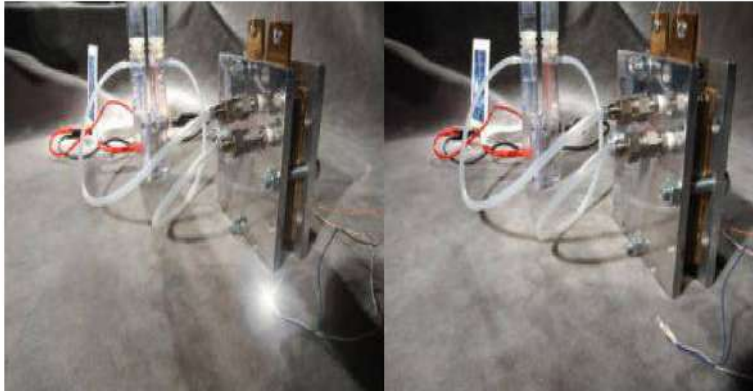
2-1-الوقود المستخدم لخلية الوقود:

كان العالم البريطاني هنري كفنديش *Cavendish Henry* أول من اكتشف الهيدروجين في مداخله في الجمعية الملكية في لندن عام 1776، ثم كتب عنه *جول فيرن Verne Jules* سنة 1874 حيث تنبأ بقدم عهد للهيدروجين: "اعتقد أن الماء سيصبح يوماً وقوداً والهيدروجين والأوكسجين المكونة له ستعمل منفردة أو متحدة وستكون مصدر للحرارة والضوء لا ينضب وبكثافة لا يملكها الفحم... الماء هو فحم المستقبل". [5]

فالهيدروجين هو أبسط عنصر عرفه الإنسان، حيث يتكون من بروتون واحد وإلكترون واحد، ويمثل أكثر من 90% من العناصر المكونة للكون و 30% من كتلة الشمس، وهو ثالث أكثر العناصر توافرا على سطح الأرض، الهيدروجين غاز ليس له لون أو طعم أو رائحة، وهو غير سام، يتكون من جزيء ثنائي الذرة H_2 ولا يوجد منفردا بل مرتبطا دائما مع عنصر آخر، فهو يرتبط بالأكسجين مكونا الماء H_2O ، ويرتبط مع الكربون مكونا مركبات مختلفة مثل الميثان CH_4 والمواد البترولية. [6]

الهيدروجين جزء من دورة أنيقة ونظيفة، ويتم فصل مكونات الماء إلى هيدروجين وأكسجين.

و هذا ما نجح العلماء في مركز الطاقة المتجددة (CDER) Renewable Energy Development Center من تطبيقه، حيث ابتكروا جهازا واحدا يقوم بفصل الهيدروجين من الماء وتحويله في نفس الوقت إلى طاقة كهربائية، باستخدام أكثر من 12.5% من الإشعاع الشمسي، حيث في البداية كانت تحويل فقط من 4% إلى 6% من كثافة الإشعاع الشمسي، ويبقى أمامهم عائق التكلفة، فالجهاز ما زال غير اقتصادي التكلفة، و يستخدم الهيدروجين الناتج لشحن خلية وقود، وهي ما يطلق عليها بالبطارية الهيدروجينية وعند استخدامها يرتبط الهيدروجين بالأكسجين الجوي فينتج طاقة كهربائية وماء، وهو بذلك لا ينتج عنه أي ملوثات بيئية أو غازات سامة. [6]



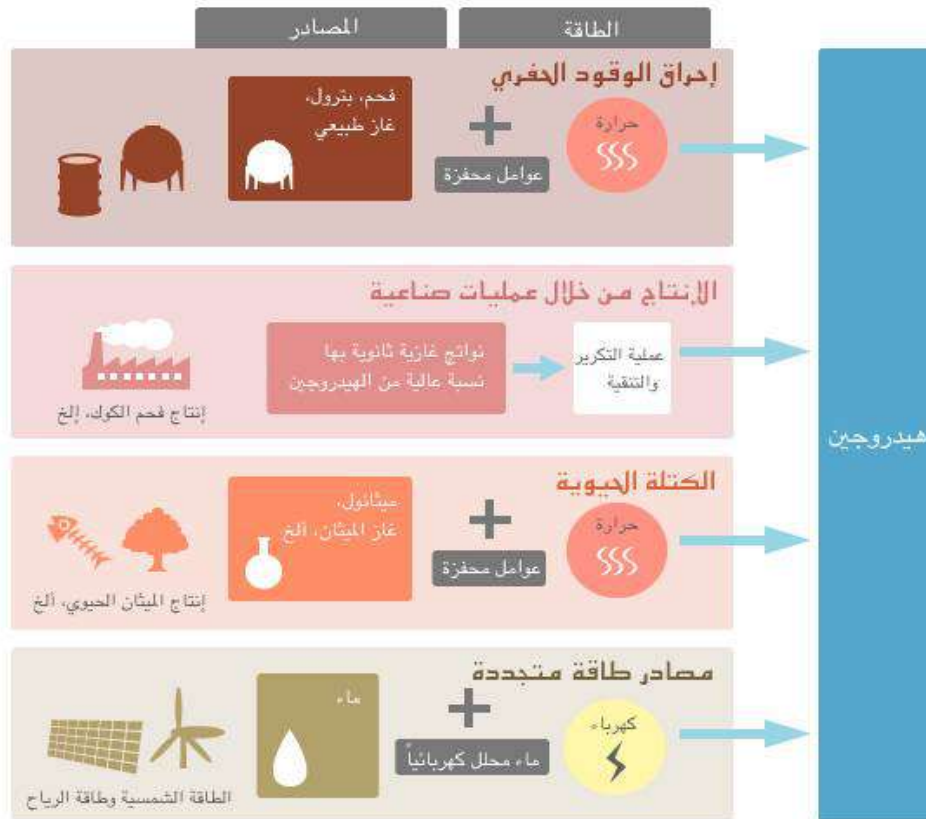
الشكل (1-3): صورة مأخوذة لجهاز فصل الهيدروجين بالإشعاع الشمسي.....[3]

يستخدم الهيدروجين في مجالات متعددة من بينها السيارات حيث يستخدم في هذه الأخيرة إما في صورة هيدروجين نقي وبالتالي لا ينتج أي نسب تلوث و إما تتم إضافته للبتزين أو الديزل، وبالتالي يخفض نسبة الانبعاثات الملوثة من 30% إلى 40%، ويمكن كذلك استعماله وقودا مثاليا للطائرات، فهو ينتج كمية طاقة أكبر من الوقود الحالي، وبالتالي ستحتاج الطائرات إلى كمية وقود أقل، كما أنه يتميز بخفة الوزن و بالتالي ستستطيع الطائرة زيادة حمولتها.

3-1- إنتاج الهيدروجين :

يمكن أن ينتج الهيدروجين طبيعياً، حيث اكتشف العلماء بعض الأنواع من الطحالب والبكتيريا التي تقوم بطرح الهيدروجين كنتاج طبيعي، وتجري الأبحاث حالياً حول هلك الطحالب على إنتاج كميات أكبر من الهيدروجين. [6]

طرق إنتاج الهيدروجين



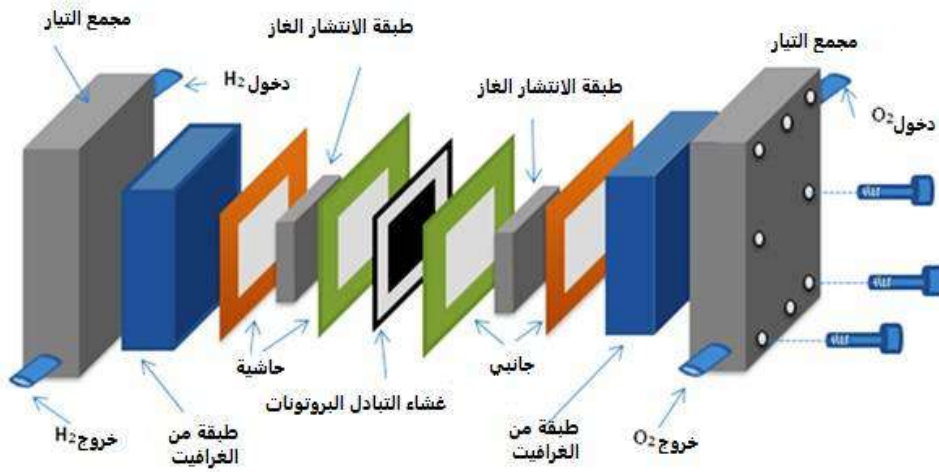
المصدر: الهيئة العامة لتطوير التقنية الصناعية ومصادر جديدة للطاقة، تقرير الكتاب الأبيض عن الطاقة الهيدروجينية، يوليو/ تموز ٢٠١٤.

nippon.com

الشكل (1-4): ملصق يبين مدى توسع طرق استخراج الهيدروجين.....[4]

وفي الأخير يمكن ملاحظة ان معظم الطاقة التي يستخدمها العالم اليوم تأتي من الوقود الأحفوري فقط 7% منها يأتي من مصادر الطاقة المتجددة ، غير أن العالم الآن يحاول زيادة استخدام الطاقات المتجددة فهي نظيفة لا تلوث البيئة، كما أنها لا تنفذ، لكن مثل هذه الطاقات كالطاقة الشمسية وطاقة الرياح تواجه مشكلة عدم التواجد الدائم وعدم القدرة على التخزين لفترات طويلة، وهنا يأتي الهيدروجين ؛ ليحل تلك المشكلة . [6]

4-1- مكونات خلية الوقود :

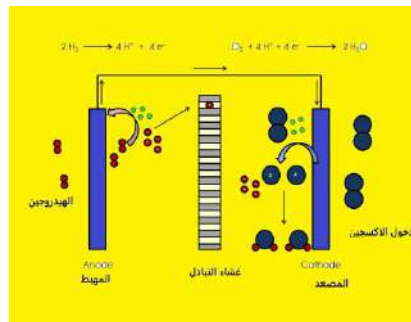
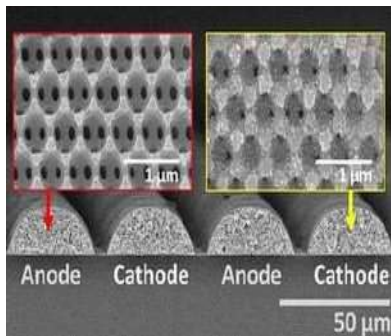


الشكل (5-1): صورة توضح أجزاء خلية الوقود..... [5]

تتكون خلية الوقود من الأجزاء التالية :

1-4-1 المصعد (Anode) : هو القطب السالب لخلية الوقود ويتكون من الكربون على شكل شرائح تسمى (لباد الكربون) ، تطلّى بمعدن البلاتين أو بأحد المعادن النبيلة ، لديها قنوات محفورة تعمل على تشتت غاز الهيدروجين بالتساوي على سطح المحفز. وظيفتها إدارة الالكترونات التي تحررت من جزيئات الهيدروجين بحيث يمكن استخدامها في دارة خارجية. [7 - 8]

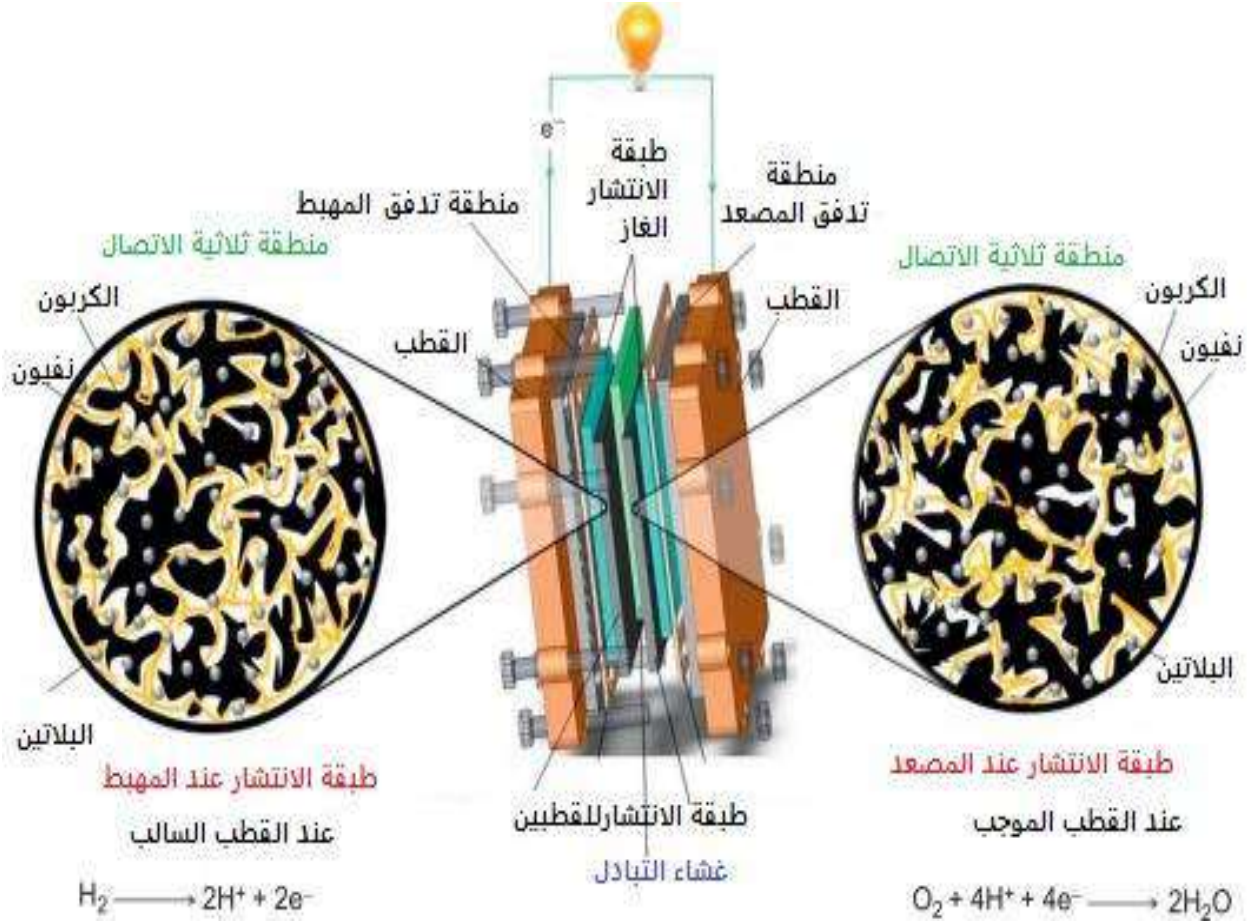
2-4-1 المهبط (Cathode) : هو القطب الموجب للخلية، و له نفس خصائص المصعد حيث يمتلك تجاويف تؤدي إلى تشتت الأكسجين على سطح المحفز. كما يقوم بنقل الالكترونات عبر الدارة الخارجية إلى المحفز لتجتمع الالكترونات بأيوناتها الموجبة مرة أخرى لتشكيل الماء . [8]



الشكل(6-1) : (أ)رسم تخطيطي يوضح عمل قطبي الخلية [6] (ب)صورة بتقنية النانو له [7]

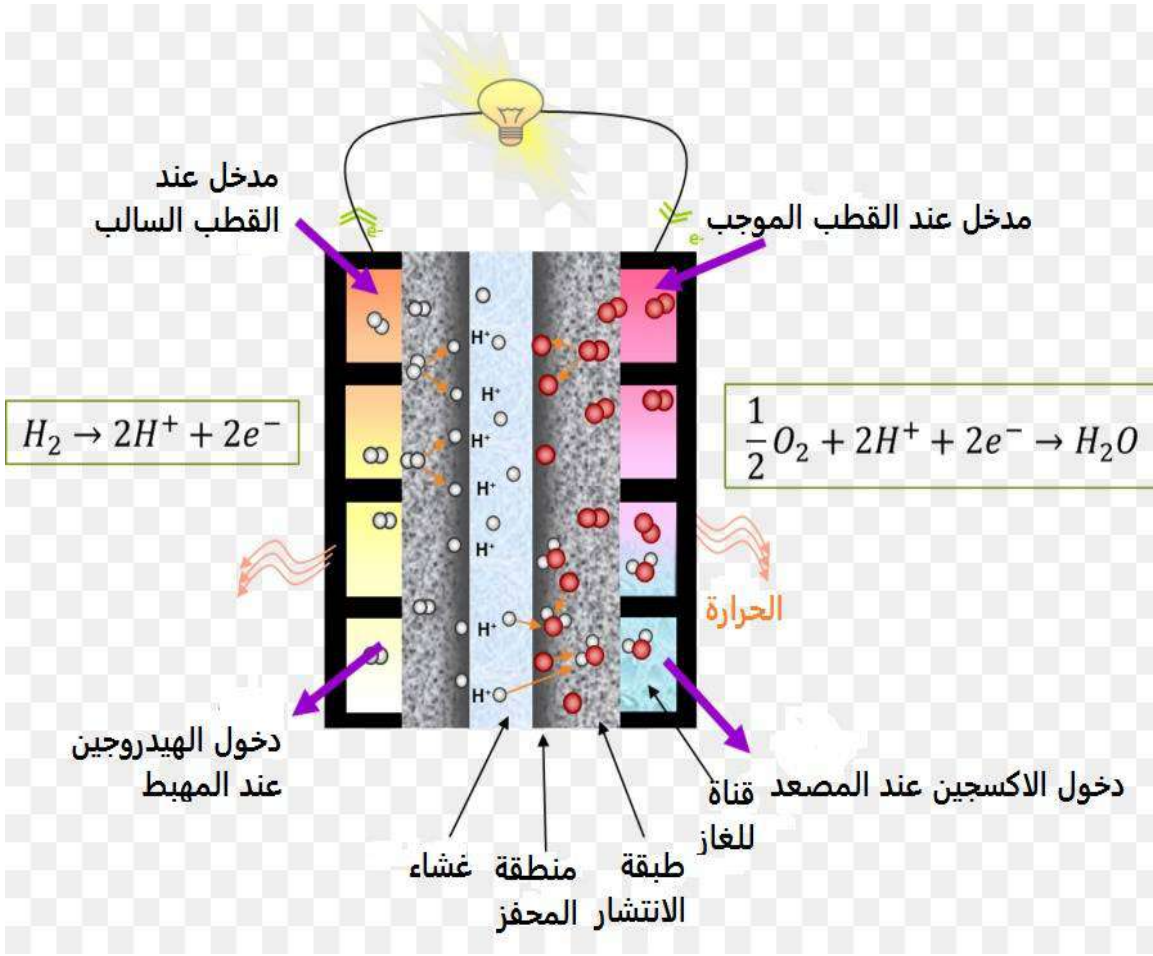
1-4-3 - طبقة الانتشار *diffusion layer* :

هي طبقة خارجية رقيقة سمكها يقدر ب $(0.2 - 0.4)\mu m$ توضع على سطح الإلكترود وتكون جهة انسياب الهيدروجين في القطب الأول و الأكسجين في القطب الثاني . [8]



الشكل (1-7): صورة مأخوذة بتقنية النانو لطبقة انتشار خلية الوقود..... [8]

تصنع عموماً من الكربون ممزوج مع البلاتين أو ما يعرف باللباد الكربوني Carbon felts، ويصنف ضمن المعادن الرغوية *metal foams* ويطلق اسم المواد الرغوية على المواد التي تكون بنيتها عبارة عن بنية مهجنة من البنية الصلبة والطور الغازي قد تكون هذه المواد معدنية (معادن رغوية) أو سيراميكية (سيراميك رغوي) أو بلاستيكية (البلاستيك الرغوي) ، ولتسهيل عملية تصريف أو إفراغ الماء المتجمع في كومة الصفائح يتم معالجة الطبقات بمادة التيفلون *TEFLON* ، هذه المعالجة تقلل من خطر تراكم الماء المتشكل الذي يؤثر سلباً على وصول المتفاعلات إلى الأقطاب [9] و هي تتميز بخصائص فيزيائية تضمن القيام بالوظائف التالية

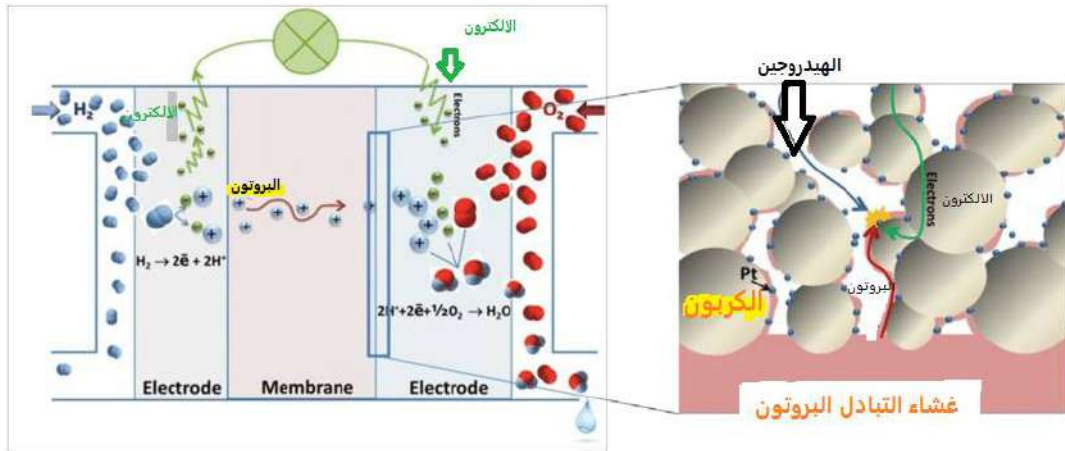


الشكل (8-1) : صورة توضح نشاط طبقة انتشار خلية الوقود.....[9]

- ✓ انتشار الغاز والوصول إلى الطبقة النشطة وتكون هذه التغذية متجانسة على كل سطح الإلكترود .
- ✓ طبيعة المواد المكونة لها تقاوم التلف الذي قد ينجم بفعول ارتفاع درجة الحرارة الناتجة من التفاعلات الكهروكيميائية الطاردة للحرارة .
- ✓ تسمح بانتقال الإلكترونات من الأنود إلى الكاثود عبر الدارة الخارجية أو مجمعات التيار ولأجل أن تقوم هذه الطبقة بمهامها فهي تتميز بميزتين أساسيتين (الناقلية الحرارية والكهربائية الجيدة، ووسطها المسامي لتسهيل اختراقها من قبل الجزيئات).
- ✓ تضمن مرور التيار الناتج إلى الإلكترود وذلك بوجود ناقل من المحفز إلى الطبقة ثنائية الأقطاب
- ✓ تساهم في تصريف الماء المتشكل عند الأقطاب . [8]

4-4-1 - غشاء تبادل البروتون : electrolyte

له عدة تسميات كالغشاء البوليميري نسبة للمركب الكيميائي (البوليمير)، الالكتروليت أو الوسيط الكهربائي، غشاء التبادل البروتوني باعتباره الوسيط الذي يسمح بمرور الشحنات الموجبة، وهو يمثل العنصر الأساسي و العنصر المفتاح لخلية الوقود صنف *PEMFC*، ومن حيث البنية هو عبارة عن ورقة رقيقة قابلة للاختراق، ويتوسط جسم الخلية أو يفصل بين القطبين الأنود *Anode* و الكاثود *Cathode*، ذو سمك في حدود 10 ميكرومتر، يمتلك هذا الغشاء خصائص فيزيائية وكيميائية تسمح له بلعب دور متعدد، أفضلية وكفاءة ومردود الخلية يتعلق بشكل كبير على هذه الخصائص، فهو موصل بروتوني جيد بين الأنود و الكاثود وحاجزا فعالا بين الغازين المتفاعلين الهيدروجين و الأكسجين يصنع الغشاء عادة من مادة نفيون *Nafion*، حيث يرتبط عملها بدرجة الحرارة و المحتوى المائي في الخلية، لأن انخفاض محتوى الماء يقلل من التوصيل الأيوني للغشاء ويزيد من نفاذ الغاز مما يؤدي إلى نقص في الأداء وتورم الغشاء ومرور الغازات عبره، وبهذا لا تمر الإلكترونات عبر الدارة الخارجية، وكذلك هو حاجز فعال بين الوقود و المؤكسد [8-10].



الشكل (1-9): صورة توضح الغشاء البوليميري.....[10]

و بعد محاولات عديدة من الأبحاث العلمية تم التوجه في الأخير إلى استعمال الغشاء البوليميري ذو البنية المشبعة بالفلور من اجل ضمان استقرار كيميائي في وسط الأكسدة و الاختزال، كما يجب الإشارة إلى أن موصلية الغشاء للبروتونات تعتمد كذلك على درجة حرارة التشغيل و تركيز المواد المتفاعلة وحالة الغشاء الرطبة. [9]

ومن جهة أخرى مادة البوليمير لها خاصية وهي احتجاز كمية من الماء لإبقاء الغشاء رطب لأن زيادة كفاءة عمل الغشاء تستوجب بقاءه رطب، و جفاف الغشاء بسبب ارتفاع درجة الحرارة خصوصا يحدث تشققات على مستوى الغشاء و تؤدي هذه الظاهرة إلى مرور الغازات من القطب الأول إلى الثاني، وزيادة على هذا فإن جزئ الهيدروجين صغير الحجم ينساب عبر المسامات و بهذا لا تضطر الالكترونات من المرور عبر الدارة الخارجية. [9]

1-4-5-المحفز (Catalyst) :

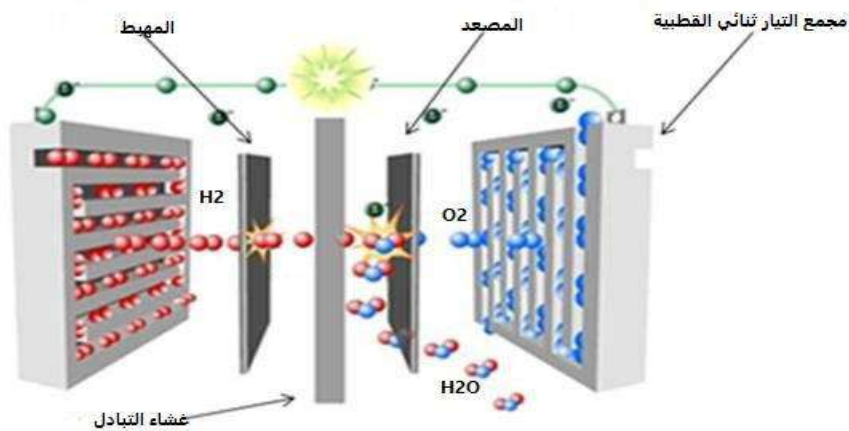
هو مادة خاصة تحت تفاعلات الأكسجين و الهيدروجين، عادة ما تكون مصنوعة من جسيمات البلاتين النانوية المغلفة بشكل جيد على ورق الكربون أو القماش. يكون المحفز صلبا ومساميا بحيث يمكن تعريض المساحة القصوى للبلاتين للهيدروجين أو الأكسجين، الجانب البلاتيني للمحفز يجاور *PEM* ، [13] وتستعمل هذه المادة في الخلية بطلي الأقطاب بطبقة رقيقة وسط خلية الوقود على كل جانب من غشاء التبادل ، وتسمى في هذه الحالة الطبقة النشطة. [14]

وهذه الطبقة ذات تركيب معقد لأنها تقوم بعدة وظائف :

أ- تسمح بمرور البروتونات بين منطقة التفاعلات وغشاء التبادل

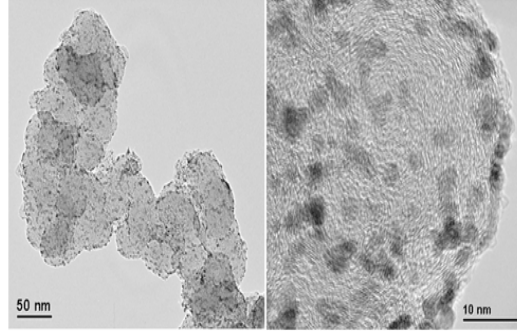
ب- تسمح بمرور الالكترونات عبر الدارة الخارجية للحمل الكهربائي

ج- نفاذ الغاز إلى منطقة التفاعل المسماة بمنطقة الاتصال الثلاثي [9]



الشكل (10-1): رسم توضيحي لعمل المحفز.....[11]

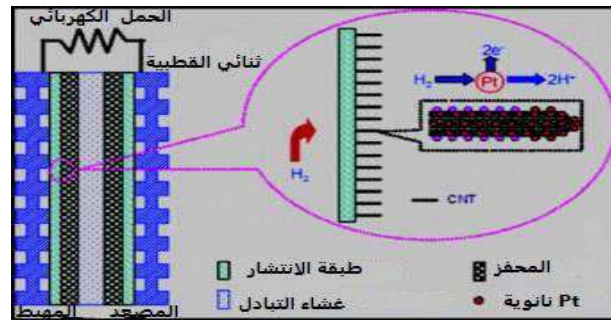
يدخل في تصنيع هذه الطبقة الكربون الأسود والبلاتين *Platinum* والذهب و بعض المعادن النبيلة الأخرى وذلك للخصائص الفيزيائية المستقرة (الخاملة) التي تتمتع بها هذه المعادن التي تساهم مباشرة في كفاءة هذه المنطقة.[9]



الشكل (11-1):صورة توضح جسيمات البلاتين النانوية.....[12]

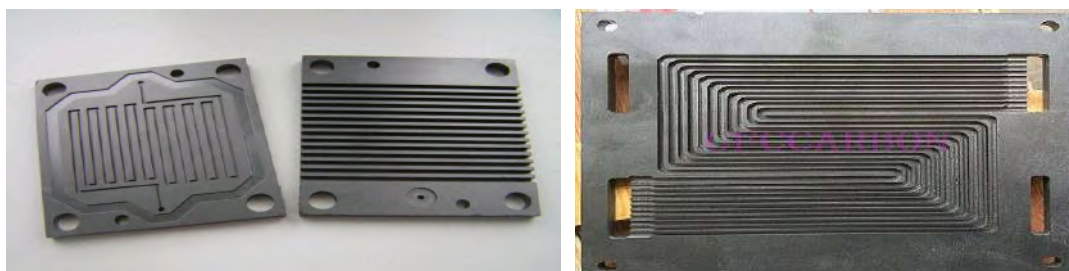
6-4-1- مجمع التيار ثنائي القطبية **Bipolar Plates** :

مجمع التيار أو صفائح القطبين أو الألواح ثنائية الأقطاب، تعمل على تجميع الإلكترونات من الأقطاب وتميرها إلى الدارة الخارجية ، تحوي هذه الطبقة على مجاري تسمى مجاري التغذية تكون منقوشة على سطح الصفائح بأشكال متنوعة تضمن توزيع منتظم للغاز على سطح الخلية، مثل أن تكون مجاري متعامدة الأولى من اجل وصول وتوزيع المتفاعلات بشكل متجانس على طبقة الانتشار . و الثانية تستعمل من أجل مسرى مائع التبريد (الماء، الهواء). [9] تصنع عادة من معادن جد موصلة وذات ناقلية فائقة للإلكترونات مثل مادة الغرافيت الصلب ذو الكثافة العالية، هذه المادة بالإضافة لناقليتها الفائقة للإلكترونات هي كذلك ذات مقاومة جيدة لظاهرة التآكل الذي تسببه مخلفات التأكسد في الخلية ، وتكون مطلية في بعض الحالات بالذهب، وهي الحد الفاصل بين خليتين جزئيتين. صلابتها الميكانيكية المعدنية القوية تجعلها حامل لجسم الخلية أو بقية أجزاء الخلية. [8 - 10]



الشكل (12-1): صورة تبين طبقة ثنائية الأقطاب.....[13]

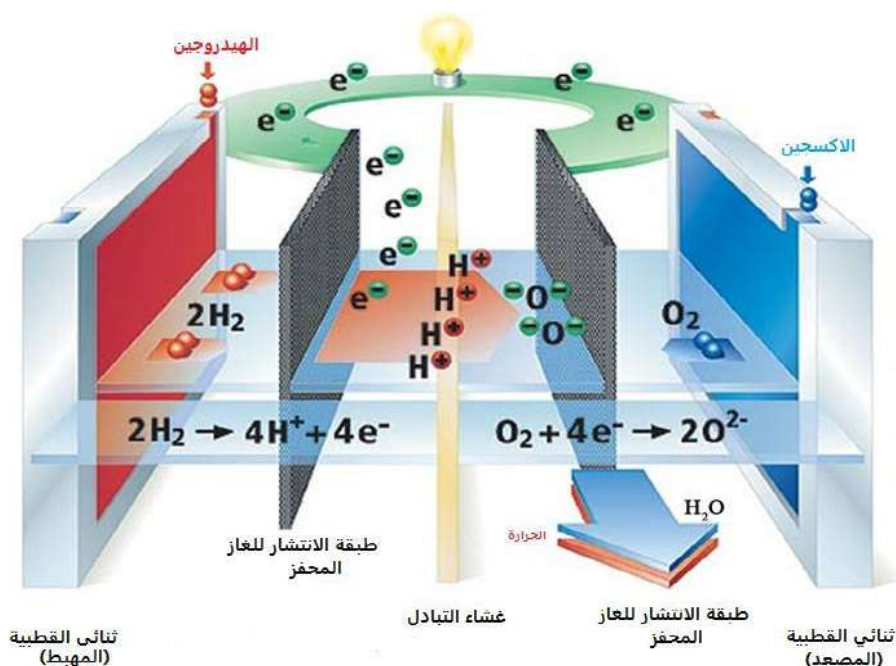
كل هذه الوظائف تجعل الصفائح اكبر سمك بالنسبة لباقي الأجزاء، والأبحاث العلمية متوجهة نحو تحسينها لتكون بأقل وزن وحجم وأحسن أداء. [9]



الشكل (13-1): صورة حقيقية لطبقة ثنائية القطبية.....[14]

5-1- مبدأ عمل خلايا الوقود:

فكرة عمل خلية الوقود تعتمد على وجود غشاء فاصل (Membrane)، سطحه مغطى بمساعد تحفيزي (Catalyst) من البلاتينيوم (Platinum) او احد المعادن النبيلة..... [7]



الشكل (14-1):صورة تبين آلية عمل خلية الوقود.....[15]

عند دخول الهيدروجين H_2 يعمل البلاتينيوم على فصله إلى بروتون ($Proton$) وإلكترون ($Electron$)، ويسمح الغشاء الفاصل بمرور البروتونات، ولا يسمح بمرور الإلكترونات التي لا تجد وسيلة للعبور إلا من خلال سلك حول الغشاء الفاصل، ليتولد فيض من الإلكترونات في السلك،

والحصول على تيار كهربائي مستمر (DC) وفي الناحية المقابلة من الغشاء يتحد الإلكترون مع البروتون مرة أخرى وفي وجود هواء جوي يتكون ماء H_2O وحرارة. [7-17]

1-6- مميزات خلايا الوقود:

- ✓ لا يوجد تلوث أو استهلاك لمصادر الوقود، حيث إن الهيدروجين ينتج من الماء و بالأوكسدة يعود إلى تشكيل الماء مرة أخرى، ولا توجد أي عوادم جانبية ضارة على صحة الإنسان والبيئة
- ✓ تكنولوجيا خلايا الهيدروجين لا تحتوي على أية عناصر تسبب أخطار ممكنة، لذلك فهي آمنة.
- ✓ كفاءتها عالية لأنها تحول الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية بشكل مباشر مما لا يسبب أي فقد في الطاقة.
- ✓ لا يسمع لخلية الوقود أي صوت أثناء عملها، مستوى الضجيج معدوم، هادئة في التشغيل. [11]
- ✓ عمرها أطول وصيانتها أقل.
- ✓ يمكن التحكم في حجمها حسب الطاقة الكهربائية التي تحتاجها للتشغيل.
- ✓ المواد الأساسية الداخلة في التفاعل هي مواد مستدامة من الطبيعة كالهيدروجين و الماء ويمكن الحصول عليها بسهولة ووفرة. [12]

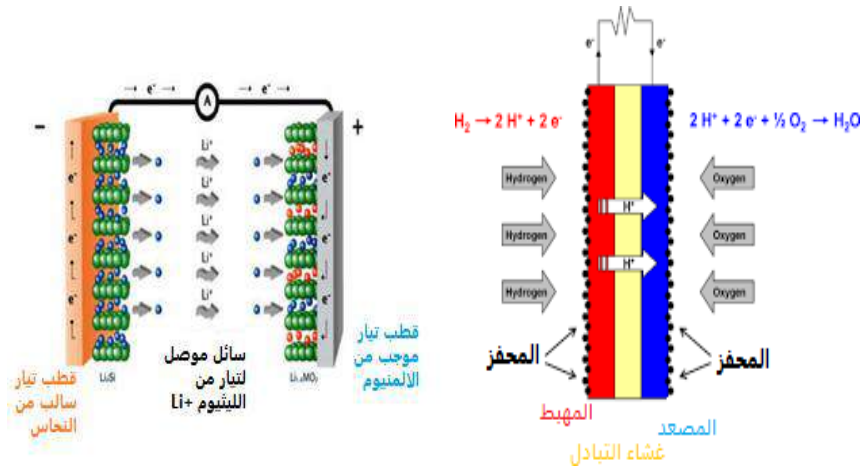
1-7- عيوب وعوائق خلايا الوقود :

- ❖ إنتاج الهيدروجين هو أهم في تبني تقنية خلايا الوقود ، يعتبر اخف الغازات الموجودة في الطبيعة لذلك يحتاج في تخزينه لخزانات كبيرة الحجم وتقنيات صعبة في نقله وتداوله.
- ❖ صعوبة تصنيع و إنتاج مواد فيزيائية تتحمل درجات الحرارة العالية .
- ❖ الملوث الرئيسي لخلايا الوقود هو مركبات الكبريت مثل كبريتات الهيدروجين (H_2S) و كبرونات الكبريت (COS) ,مركبات الكبريت موجودة في الوقود التقليدي بشكل طبيعي وتبقى كميات منها بعد معالجة الوقود المستخرج و يجب أن تزال بالكامل قبل التفاعل في خلية الوقود .
- و يمكن إيجاز ما سبق في كون التكلفة الاقتصادية العالية. [14]

8-1- الفرق بين خلايا الوقود و البطاريات :

تشابه خلايا الوقود والبطاريات في أن كليهما يستخدم تفاعلا كيميائيا للحصول على تيار كهربائي مستمر. وكلاهما يحتوي على قطبين أحدهما أنود والآخر كاثود ويفصلهما وسط كيميائي. والانتان يتم تجميعهما في مجموعات توصل على التوالي للحصول على الجهد المطلوب والقدرة المناسبة، أما من الناحية الأخرى تمتاز خلايا الوقود عن البطاريات التقليدية أنها تعتمد في إنتاجها للكهرباء على اتحاد كل من الأكسجين والهيدروجين، واللذان يتم الحصول عليهما من مصادر خارجية أي لا تنتمي للخلية نفسها، بينما في البطاريات التقليدية يحدث تفاعل كيميائي بين مكونات البطارية نفسها فتنتج طاقة تنتهي بمجرد انتهاء المواد الكيميائية الموجودة فيها إلى أن تتم إعادة شحنها مرة أخرى، على عكس خلايا الوقود والتي لا ينتهي أو يتوقف إنتاجها للكهرباء، لأن عناصرها تأتي من مصادر خارجية .

[18 – 15]



الشكل (15-1): الفرق بين خلية الوقود والبطارية.....[16]

9-1- أنواع خلايا الوقود:

هناك أنواع مختلفة من خلايا الوقود كل منها تستعمل مادة كيميائية مختلفة كوسيط كهربائي ، لذلك فهي تصنف عادة حسب نوع الوسيط الكهربائي *electrolyte* المستعمل . ويمكن إيجازها كالآتي :

أ- خلايا الوقود القلوية (AFC)

ب- خلايا وقود الحمضية الفسفورية (PAFC)

ج- خلايا وقود ذات الكربونات المائعة (مذاب) (MCFC)

د- خلايا وقود ذات الأكسيد الصلب (SOFC)

ن- خلايا وقود الميثانول (DMFC)

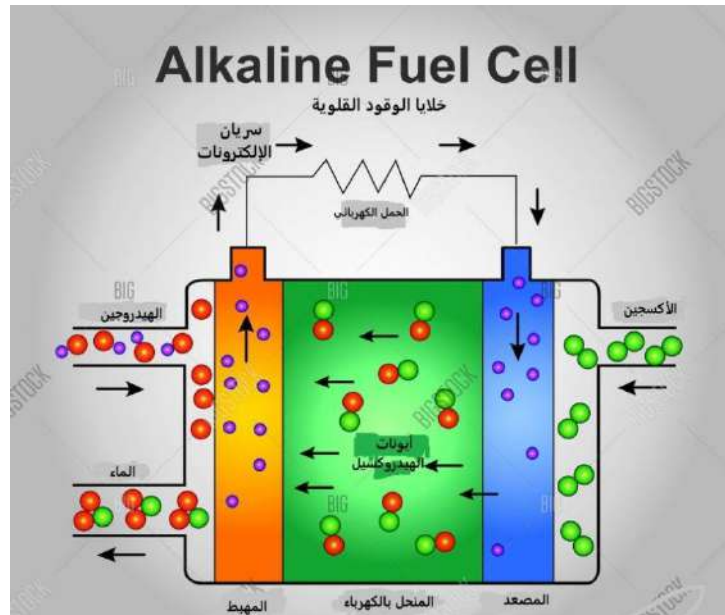
هـ- خلايا وقود هواء الزنك (ZAFc)

و- خلايا الوقود الميكروبية (MFC)

ي- خلايا وقود ذات غشاء تبادل البروتونات (PEMFC)

1-9-1 خلايا الوقود القلوية (AFC) : Alkaline Fuel Cell

خلايا الوقود القلوية هي أحد أكثر الخلايا تطورا و استعملت منذ منتصف الستينات من قبل ناسا في برامج المكوكات الفضائية (أبولو و جيمني)، فهي تؤمن على متن هذه المركبات الفضائية الكهرباء للأنظمة المختلفة على سطح المكوك بالإضافة إلى أنها تؤمن ماء للشرب لرواد الفضاء، تعتبر الكفاءة الكهربائية لخلايا الوقود القلوية كفاءة أعلى من بقية الأنواع الأخرى فمردودها بحدود % 70 . [19]

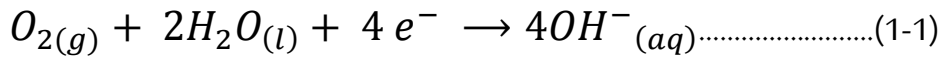


الشكل (16-1): صورة تبين الخلية القلوية..... [17]

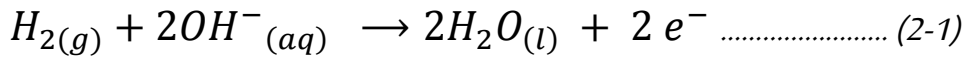
تستخدم خلايا الوقود كوسيط محلول ذو أساس مائي من هيدروكسيد البوتاسيوم محفوظ في مصفوفة مثقبة مستقرة ،تركيز هيدروكسيد البوتاسيوم يمكن أن يتغير بتغير درجة حرارة الخلية حيث تتراوح درجة حرارة التشغيل ما بين 65°C إلى 250°C ، والمجال من 65°C إلى 150°C للتطبيقات الأرضية تحت الضغط الجوي، و المجال 200°C إلى 250°C للتطبيقات الفضائية تحت الضغط 0.5 MPa .

حاملات الشحنة في الخلايا القلوية هي أيونات الهيدروكسيل التي تسري من القطب السالب إلى القطب الموجب حيث تتحد مع الهيدروجين لتنتج ماء والالكترونات، الماء المولد في القطب الموجب يعود للقطب السالب ليعيد توليد أيونات الهيدروكسيل، العمليات الكيميائية في خلية الوقود هذه موضحة بالعلاقات التالية حيث أن هذه التفاعلات تنتج كهرباء مفيد وحرارة .

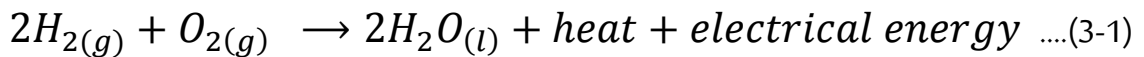
عند المهبط (Cathode) يتم اختزال الأكسجين وفقا لنصف التفاعل:



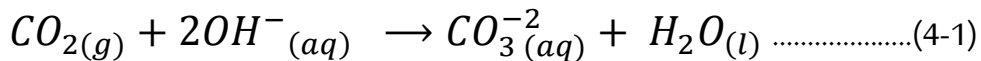
عند المصعد (Anode) تنتقل ايونات الهيدروكسيل (OH^-) من خلال الالكتروليت (l'electrolyte) ويتأكسد الهيدروجين وفقا لنصف التفاعل :



المعادلة العامة للتفاعل:



الماء الذي ينتج في القطب السالب يتم تحريره في الالكتروليت ثم تتم معالجته، كما يمكن للالكتروليت أن يتفاعل مع CO_2 الوارد من الهواء الجوي أو الموجود في الوقود لتشكيل مركب الكربونات CO_3^{2-} ، وفق المعادلة:

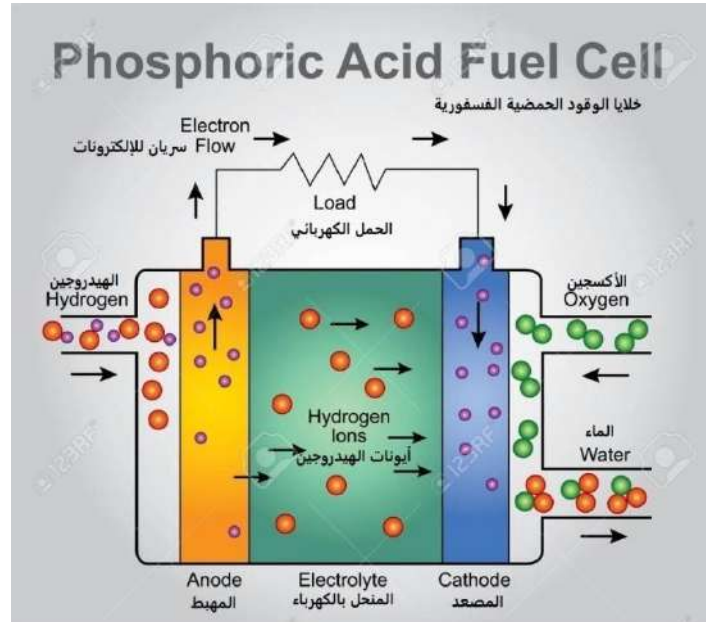


أحد الخصائص لخلايا الوقود القلوية أنها حساسة جدا لغاز ثاني أكسيد الكربون لأنها تتفاعل بسرعة كبيرة مع (l'electrolyte) ويسبب تلوث هذا الأخير مما يخفض من أداء الخلية بشكل كبير، لذا فإن استخدام خلايا الوقود القلوية محدد في بيئات مغلقة مثل الفضاء ووسائل

النقل في داخل البحار، ولا بد أن تزود بهيدروجين وأكسجين نقي، علاوة على ذلك جزيئات أول أكسيد الكربون و الميثان التي تعتبر ملوثة لخلية الوقود القلوية ، في نفس الوقت هي وقود لبعض أنواع خلايا الوقود الأخرى . و بالنظر لمزايا هذا النوع من خلايا الوقود فهي أرخص أنواع خلايا الوقود أو كلفة اقتصادية اقل، هذا لأن المادة المحفزة على الأقطاب يمكن أن تصنع من مجال واسع من المواد التي تعتبر رخيصة نسبيا مقارنة بالمحفزات المستخدمة بخلايا الوقود الأخرى خلايا الوقود القلوية لم تستخدم و تستعمل بوسائل النقل بسبب حساسيتها للمواد الملوثة و حاجتها إلى أكسجين وهيدروجين نقي، و الذي يعتبر عقبة في طريق شمولية استخدامها. بالمقابل تعمل خلايا الوقود القلوية بدرجات حرارة منخفضة نسبيا وذات مردود عالي، هذه الخصائص تجعل الزمن اللازم لبدء عملها قصير، بمعنى يمكن توفير حرارة التشغيل بسرعة. [16]

1-9-2- خلايا الوقود الحمضية الفسفورية (PAFC) :Phosphoric Acid Fuel Cell

خلايا الوقود الحمضية الفسفورية من أول أنواع الخلايا التي توفرت بشكل تجاري، بدأ تطويرها منذ منتصف الستينات وبدأت التجارب العلمية عليها بالسبعينات، لذا فهي متطورة من ناحية أدائها واستقرارها وكلفتها، هذه الخصائص جعلت من الخلايا الحمضية الفسفورية مرشحا جيدا للاستخدام المبكر.

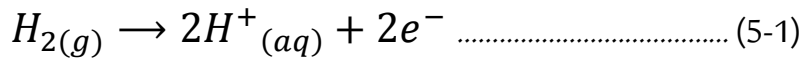


الشكل (1-17): صورة تبين خلية وقود الحمض الفسفوري..... [18]

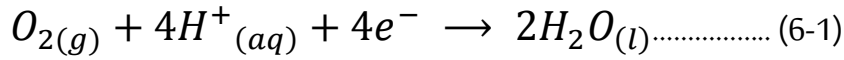
تستخدم هذه الخلية الحمض الفسفوري كوسيط حيث أن التشرذ والتأين لهذا الوسيط هو %100 لكن نسبة التشرذ هذه تنخفض مع انخفاض درجة الحرارة لذا فخلايا الحمض الفسفوري تحتاج لحرارة عالية للعمل بحدود (150°C → 220 °C) تحت ضغط يتغير (0.1 → 0.8)MPa، ويصل الجهد لكل عنصر ما بين (0.5 → 0.8) V .

حاملات الشحنة في هذا النوع من الخلايا الوقود هي أيونات الهيدروجين كما في خلايا الوقود ذات غشاء التبادل البروتونات حيث يتم توصيل الهيدروجين إلى القطب الموجب ويتم فصله لبروتون وإلكترون، تمر البروتونات خلال الوسيط وتندمج مع الأكسجين الذي يكون مصدره غالبا من الهواء في القطب السالب لتكون الماء ، الالكترونات السالبة تتحرك في دائرة كهربائية خارجية هذه العمليات الجارية في خلية الوقود تنتج كهرباء وحرارة. [20]

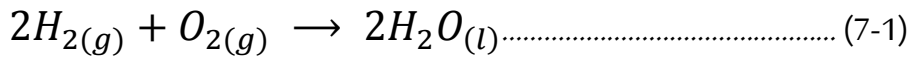
عند المصعد (Anode) القطب السالب يتأكسد الهيدروجين وفقا للمعادلة :



عند المهبط (Cathode) اختزال الأكسجين وفقا لنصف التفاعل:



المعادلة العامة للتفاعل:



المردود الكهربائي لخلايا الوقود الفسفورية بحدود %40، وفي حال عملها بنظام التوليد المشترك يمكن أن يصل المردود الكلي إلى القيمة %85 حيث في هذا نظام بالإضافة إلى توليد الطاقة الكهربائية الاستفادة من الحرارة الضائعة والزائدة عن درجة حرارة عمل الخلية لتسخين المياه أو توليد بخار بالضغط الجوي، المردود العالي لهذا النوع من الخلايا في حال عملها كأنظمة توليد مشترك هو ميزة مهمة لها .

تتميز هذه الخلية بأن ثاني أكسيد الكربون لا يمكن أن يؤثر على أداء الخلية الفسفورية الحمضية أو على وسيطها ، لذا يمكن استخدامها بسهولة مع الوقود التقليدي، من أهم مميزات أيضا البنية البسيطة والاستقرار طويل الأمد وعدم ثبات وسيط التشرذ .

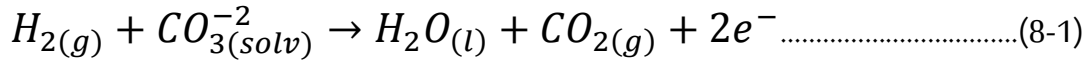
في احد التطبيقات الميدانية تم توليد استطاعة كهربائية مقدرة بـ 75 ميغا وات من خلايا الوقود الحمضية الفسفورية ، حيث تم تركيبها بفنادق وبنيات ومستشفيات كمولدات كهرباء عامة في اليابان وأوروبا والولايات المتحدة الأمريكية . و أحد المشاريع التي تبنتها شركة (CERL) *Construction Engineering Research Laboratory* (مختبر أبحاث هندسة البناء) في مواقع عسكرية كان عبارة عن تركيب 30 خلية وقود حمضية فسفورية يولد المكبس الواحد منها 200 كيلو وات ، الهدف الأساسي من هذا المشروع هو اكتساب خبرة أكبر بألية عمل خلايا الوقود الحمضية الفسفورية . [21]

1-3-9-3 - خلايا الوقود ذات الكربونات المائعة Molten Carbonate Fuel Cell :

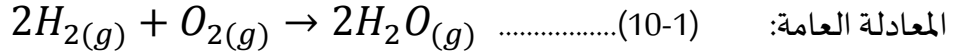
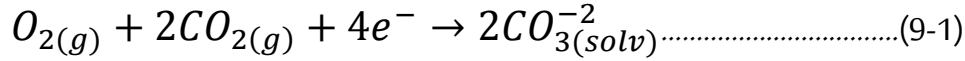
هي من أنواع خلايا الوقود التي تعمل وتشتغل تحت درجة حرارة عالية ومردودها يبلغ حوالي 55% ، درجة حرارة العمل المرتفعة تسمح باستخدام الغاز الطبيعي كوقود مباشرة بدون الحاجة لاستخدام وحدة لمعالجة الغاز ، ويمكن استخدام وقود ذو طاقة حرارية منخفضة من المصانع ومصادر الوقود الأخرى .

طورت خلايا وقود الكربون المذاب بمنتصف الستينات حيث تم تطوير أداؤها ومستوى تحملها. كما تعمل خلايا الوقود *MCFC* بشكل مختلف تماما عن طريقة عمل بقية أنواع الخلايا حيث أنها تستخدم محلول مكون من خليط من الأملاح الكربونية المذابة كوسيط. وخليط الأملاح المستعمل هو : كربونات الليثيوم وكربونات البوتاسيوم أو كربونات الصوديوم لإذابة أملاح الكربونات والحصول على حركة أيونات عالية في المحلول (الوسيط) لا بد أن تعمل خلايا *MCFC* بدرجة حرارة عالية (250°C) مع ضغط يتراوح بين (1 → 0.1) MPa والجهد لكل عنصر (0.75 → 0.9) V. وعند تسخينها لدرجة حرارة (250°C) أو أعلى يذوب الملح ويصبح المحلول ناقلا لأيونات الكربون (CO_3^{2-}) وتتدفق هذه الأيونات من القطب السالب للقطب الموجب حيث تدمج مع الهيدروجين لإعطاء ماء وثاني أكسيد الكربون، والالكترونات تنتقل بدارة خارجية لتعود للقطب السالب مولدة كهرباء وحرارة . [22]

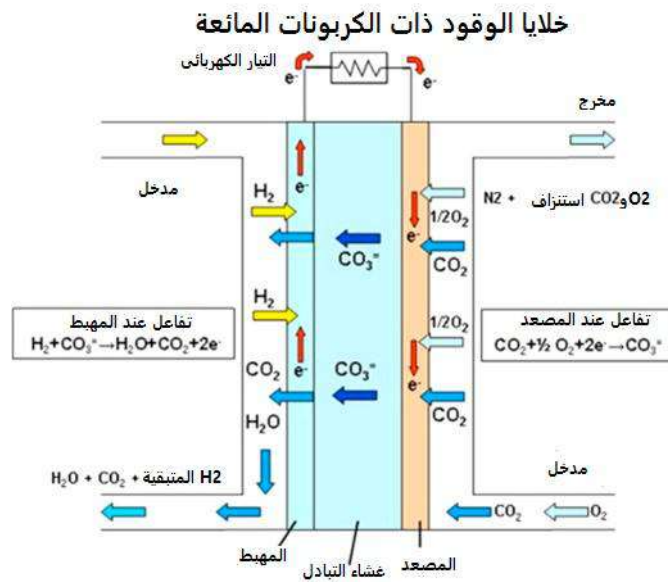
عند المصعد (*Anode*) أي القطب السالب يتأكسد الهيدروجين يتم وفق نصف التفاعل



عند المهبط (Cathode) أي القطب الموجب اختزال الأكسجين يتم وفق نصف التفاعل



درجة حرارة العمل العالية لخلايا الوقود لها مساوئها أيضا، حيث بسببها تتطلب وقت أطول للوصول لظروف التشغيل النظامية وعدم القدرة على تلبية الطلب السريع للكهرباء. هذه الخصائص تجعل من خلية وقود الكربون المذاب أكثر ملائمة لتطبيقات توليد الكهرباء الثابتة، كذلك الوسيط الكربوني لها يمكن أن يسبب تآكل للأقطاب.

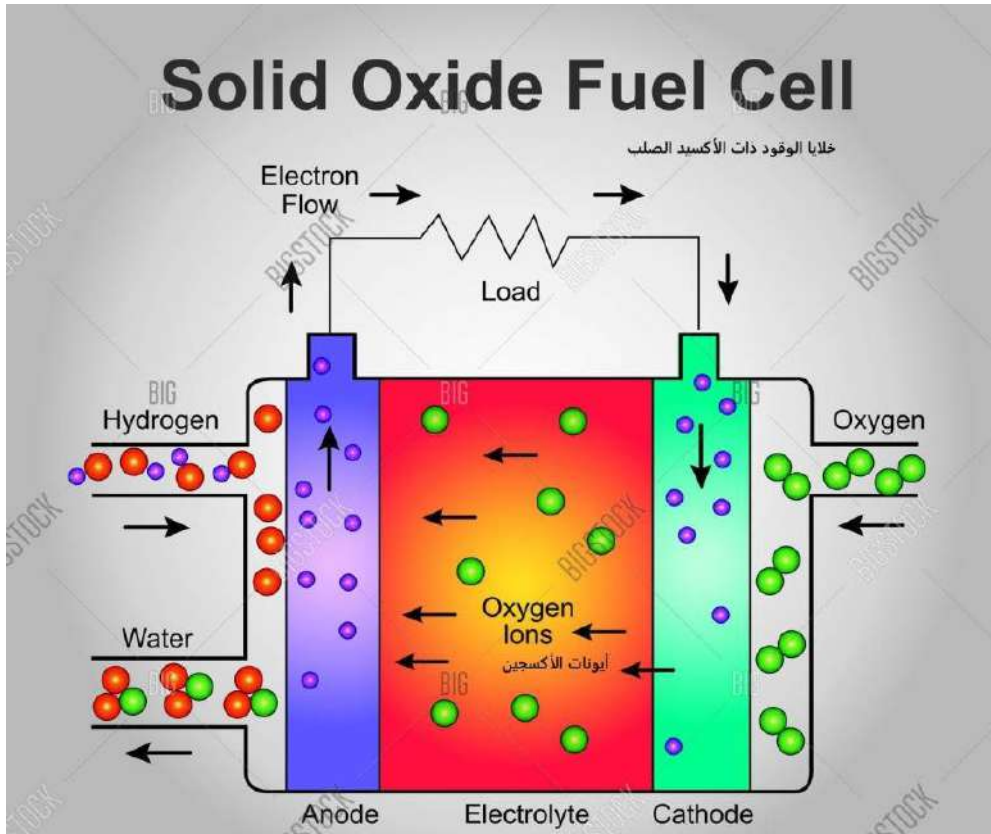


الشكل (18-1):صورة لخلية وقود الكربون المذاب.....[19]

علاوة على ذلك بما أن ثاني أكسيد الكربون يستهلك في القطب الموجب ويمرر للقطب السالب، توفر ثاني أكسيد الكربون والتحكم بكميته في الهواء هو أمر ضروري للوصول إلى الأداء المثالي للخلية وهو أمر غير موجود في خلايا الوقود الأخرى. ومن مزايا هذا النوع القدرة على استعمال مواد قياسية للبناء مثل صفائح ستانلس ستيل (حديد مقاوم للصدأ) ويمكن استخدام سبائك أساسها النيكل كمحفز على الأقطاب، الحرارة التي هي ناتج ثانوي لخلايا الوقود MCFC يمكن استخدامها لتوليد بخار ذو ضغط عالي في التطبيقات الصناعية . [23]

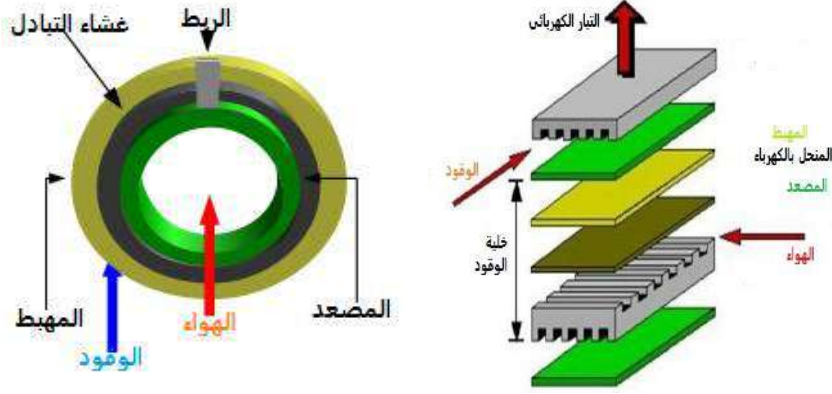
4-9-1- خلايا الوقود ذات الأكسيد الصلب (SOFC) : Solid Oxide Fuel Cell

خلية وقود الأكسيد الصلب (SOFC) هي حاليا خلية الوقود ذات أعلى درجة حرارة تشغيل حيث أنها تعمل بمجال ما بين (1000°C → 200°C) عند الضغط الجوي العادي وتستخدم هذه الخلية أنواع وقود مختلفة، من اجل أن تعمل هذه الأخيرة بدرجة حرارة عالية يجب أن يكون الوسيط فيها عبارة عن مادة مقاومة للحرارة، وقد طورت في نهاية الخمسينيات استعمال مادة خزفية صلبة رقيقة موصلة لأيونات الأكسجين (O^{2-})، هذا النوع من الخلايا يصمم بطريقتين إما بشكل مسطح أو أسطواني، بما أن الوسيط صلب فهو لا يسمح بمرور الغاز بين القطبين لذا فإن المادة تحتوي على مسامات (الفجوات ذرية) فيها لتسمح بمرور الأيونات.



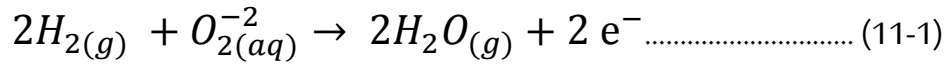
الشكل (19-1): صورة توضح خلية وقود الأكسيد الصلب.....[20]

حاملات الشحنة في خلايا وقود الأكسيد الصلب هو ايونات الأكسجين (O^{2-}). عند القطب السالب تنفصل جزيئات الأكسجين إلى أيونات وأربعة الكترونات. ايونات الأكسجين تعبر الوسيط وتتحد مع الهيدروجين في القطب الموجب، وتحرر أربع الكترونات. حيث تسري هذه الالكترونات بدارة كهربائية خارجية فنحصل على تيار كهربائي وحرارة.

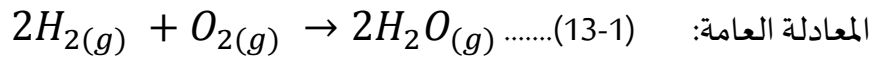
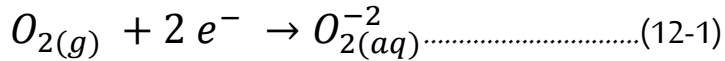


الشكل (1-20) : صورة لمقطع أسطواني ومسطح لهذه الخلية[21]

في (Anode) القطب السالب يتأكسد الهيدروجين وفقا لنصف التفاعل :



في المهبط (Cathode) عند القطب الموجب يختزل الأكسجين وفقا لنصف التفاعل:

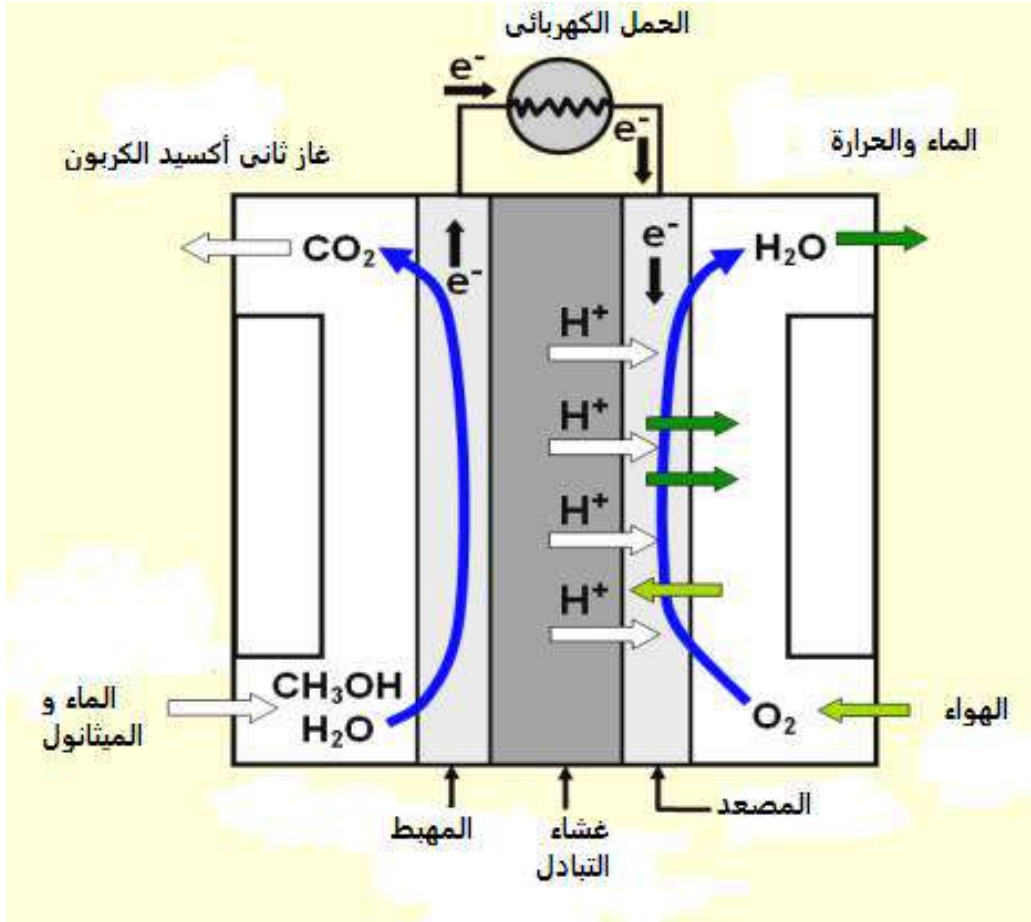


مردود خلية وقود SOFC هو أفضل مردود مقارنة مع خلايا الوقود الأخرى ويكون حوالي 60% ، بالإضافة إلى أن درجة حرارة التشغيل العالية تسمح باستخدام خلايا الوقود هذه كنظام توليد مشترك، حيث يمكن أن تولد بخار ذو درجة حرارة مرتفعة وضغط عالي يمكن أن يستخدم في العديد من التطبيقات، ويجمع خلية وقود ذات درجة تشغيل عالية مع عنفة بنظام هجين، حيث يمكن أن يرفع المردود الكهربائي إلى 80% بينما يتراوح الجهد لكل عنصر ما بين (0.7 → 0.95) V .

عمل خلايا الوقود SOFC عند درجات حرارة العالية في المجال (1000 → 200) °C يؤدي إلى الحاجة إلى وقت طويل للوصول إلى ظروف التشغيل النظامية المثالية، وأيضاً يكون رد فعل الخلية لتغيرات الطلب على الكهرباء بطيء بشكل ملحوظ، لذا فهذا النوع من الخلايا يستخدم للتطبيقات الكبيرة مثل المولدات الكهربائية للمصانع أو كتوليد مركزي واسع النطاق في المؤسسات الكبرى ، كما ان درجة حرارة العالية لخلايا الوقود ذات الأكسيد الصلب لها مزاياها وسيئاتها فالحرارة العالية تسمح للخلايا بتحمل الوقود الملوث نسبياً (غير النقي)، مثل الغاز المولد من الفحم أو الغازات المولدة في المصانع أو من مصادر أخرى ، لكن هذه الحرارة العالية تتطلب مواد أغلى لتصنيعها .

5-9-1- خلايا وقود الميثانول المباشر (DMFC): Direct Methanol Fuel Cell

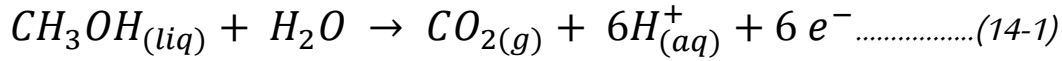
التقنية المستخدمة في خلايا الميثانول (DMFC) لا زالت بمراحل مبكرة من التطور، لكنها مرشحة للاستخدام بتغذية الهواتف النقالة و الكمبيوترات المحمولة بالسنوات المقبلة.



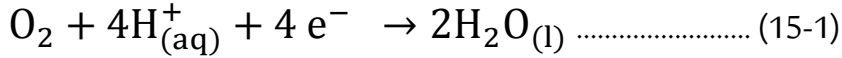
الشكل (1-21): صورة لخلية وقود الميثانول المباشر.....[22]

خلايا الميثانول مشابهة لخلايا الوقود ذات غشاء التبادل البروتوني، لأن لها وسيط بوليمري وحاملات الشحنة هي أيونات الهيدروجين (البروتونات)، لكن الميثانول السائل (CH_3OH) يؤكسد بوجود الماء في القطب الموجب ويولد ثاني أكسيد الكربون CO_2 وايونات الهيدروجين الالكترونات التي تسري بالدارة الخارجية تعطي تيار كهربائي، ايونات الهيدروجين تعبر خلال الوسيط وتتفاعل مع الأكسجين الجوي ومع الالكترونات القادمة عبر الدارة الخارجية وتشكل في الأخير ماء عند القطب السالب.

على مستوى (Anode): القطب السالب يتأكسد عنده الميثانول السائل (CH_3OH) المذاب في الماء إلى ثاني أكسيد الكربون CO_2 ، وفق معادلة نصف التفاعل الآتية:



في المهبط (Cathode) عند القطب الموجب ينخفض الأكسجين وفقا لنصف التفاعل



التفاعل الإجمالي:



طورت هذه الخلايا في أوائل التسعينات لكنها لم تستخدم بسبب ضعف كفاءتها وانخفاض كثافة الكهرباء لها وبعض المشاكل الأخرى ، ومن خلال التحسينات التي أجريت على المحفزات زادت الكثافة الكهربائية 20 ضعف ما كانت عليه، وبالنسبة للمردود قد يصل في النهاية إلى 40%، اختبرت هذه الخلايا بدرجات حرارة ما بين (50 → 120)°C، درجة حرارة العمل المنخفضة وعدم الحاجة لمولد وقود جعلت من خلايا الميثانول مرشح جيد للتطبيقات الصغيرة والمتوسطة، مثل الهواتف الخلوية والحواسيب المحمولة بالإضافة إلى وسائل النقل .

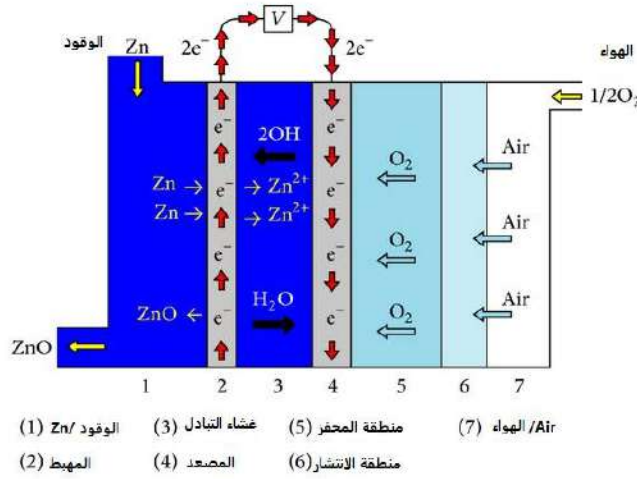
أحد العوائق التقنية هي أن عملية الأكسدة للميثانول بدرجة الحرارة المنخفضة لإنتاج أيونات الهيدروجين وأكسيد الكربون تحتاج إلى محفز أكثر نشاطا، والذي يعني أننا نحتاج إلى المزيد من محفز البلاتينيوم غالي السعر مقارنة بخلايا الوقود ذات الغشاء البروتوني. هذه كلها تعتبر كلفة زائدة ، سبب آخر لتأخر تطوير هذا النوع من خلايا الوقود الكحولية هو أن الميثانول مادة سامة، لذا تقوم بعض الشركات بتطوير خلية وقود الميثانول المباشر (DEFC) ، أداء خلايا الوقود هذه هو حاليا نصف ما تقدمه خلايا وقود الميثانول لكن هذا الأمر قيد التطوير ويتوقع أن تقلص الفجوة بين أداء هاتين الخليتين في المستقبل. [24]



الشكل (22-1): أجهزة الكترونية تعمل بخلية الوقود.....[23]

6-9-1- خلايا وقود هواء الزنك (Zn _ Air Fuel Cell (Z AFC) :

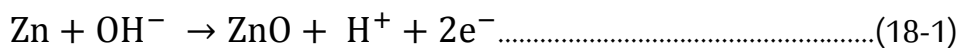
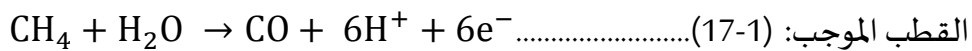
خلايا الوقود (Z AFC) تشترك بخصائصها مع عدد من خلايا الوقود الأخرى بالإضافة لبعض خصائص البطاريات .



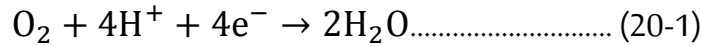
الشكل (23-1): صورة لخلية وقود هواء الزنك.....[24]

الوسيط في خلية هواء- زنك هو خزف صلب (سيراميك) ويكون فيه ايون الهيدروكسيل OH^- هو حامل الشحنة للوصول إلى المردود الكهربائي العالي للخلية بالوقود الهيدروكربوني *fuel hydrocarbon* و الناقلية العالية للوسيط، حيث تعمل هذه الخلايا بدرجة حرارة تشغيل تقدر $700C^\circ$. القطب الموجب مكون من الزنك حيث يزود بالهيدروجين أو بالهيدروكربون، والقطب السالب منفصل عن المنبع الهوائي بواسطة قطب ناشر للغاز *gas diffusion electrode (GDE)* وهو غشاء نافذ يسمح بمرور واختراقه من قبل الأوكسجين المتواجد في الجو، في القطب السالب يتفاعل الأوكسجين مع الهيدروجين ليشكل ماء وايونات الهيدروكسيل.

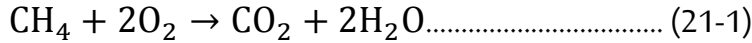
التفاعلات على مستوى الخلية :



التفاعلات في القطب السالب :



التفاعل النهائي:

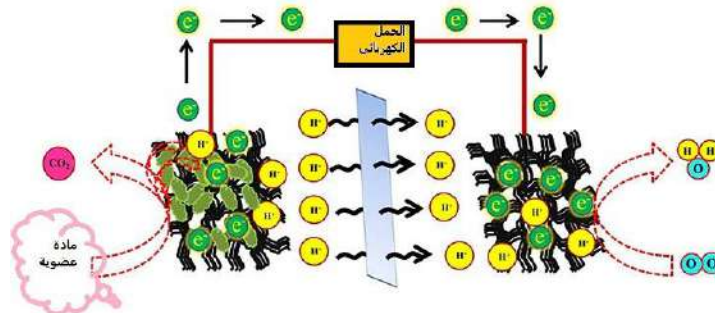


حرارة التشغيل العالية لخلايا هواء-الزنك تسمح بالتشكيل الداخلي للهيدروكربون، وتلغي الحاجة لمولد خارجي لتوليد الهيدروجين، وميزة أخرى لحرارة العمل العالية هو أن الحرارة الناتجة عن العملية يمكن استخدامها لتوليد بخار ذو ضغط عالي يستفاد منه في العديد من التطبيقات الصناعية والتجارية .

الوسيط في هذا النوع من الخلايا له أيضا خصائص جيدة مقارنة ببقية الأصناف فهو لا يحتاج لأن يكون مشبع بالمياه كما بالغشاء البوليميري لخلية الوقود ذات غشاء تبادل الإلكترونات PEMFC لأجل أن يقوم بوظيفته بكفاءة عالية لان جفافه له انعكاس سلبي ، هذه الخاصية تقلل الحاجة لمراقبة الخلية الدائم ويسهل السيطرة على نسبة رطوبة القطب الموجب والسالب . إضافة إلى ذلك بما أن الوسيط صلب أي أنه لا يعاني من مشاكل التسريب كما في الأوساط السائلة. لكن بسبب استهلاك قطب الزنك (ZINC) الموجب فلا بد من استبداله بعد فترة من الاستعمال.

7-9-1- خلايا الوقود الميكروبية *Microbial fuel cells (MFC)* :

تعد خلية الوقود ميكروبية (MFC) أحد أنواع خلايا الوقود (FC) ، ويستخدم فيها كائن حيوي (بكتيريا) كمحفز حيوي في حجرة الأنود اللاهوائية لإنتاج الطاقة .



الشكل (24-1) : صورة توضح الخلية الميكروبية.....[25]

تعمل خلايا الوقود الميكروبية عن طريق السماح للبكتيريا بالقيام بتفاعلات الأكسدة والاختزال، مما يؤدي إلى أكسدة الجزيئات العضوية وتقليلها، حيث إن التنفس البكتيري هو في الأساس تفاعل أكسدة كبير يجري فيه تحريك الإلكترونات حولها، ومعلوم أنه كلما كانت ثمة حركة للإلكترونات أدت إلى وجود قوى كهربائية يمكن الاستفادة منها في عمل مفيد.

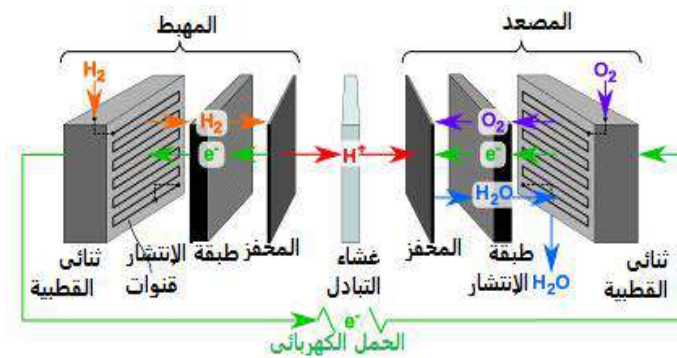
تتكون خلية الوقود الحيوية من غرف الأنود و الكاثود مفصولين بغشاء تبادل البروتونات، وتعمل الميكروبات على الأكسدة لإنتاج البروتونات والتي تمر عبر الغشاء إلى الكاثود ، و الإلكترونات تسري عبر دائرة خارجية لتوليد تيار كهربائي، وفكرتها الرئيسية هي تجميع الإلكترونات المنتجة من قبل البكتيريا أثناء التنفس ، واستخدامها في إنتاج التيار الكهربائي .

وتستخدم خلايا الوقود الميكروبية في (توليد الطاقة الحيوية، إنتاج الهيدروجين الحيوي، معالجة مياه الصرف الصحي). و لهذه الخلايا عدة عقبات ومع ذلك تعد خلايا الوقود الميكروبية واحدة من أحدث التقنيات لإنتاج الطاقة من مصادر مختلفة ، بسبب قدرتها على توليد الطاقة المستدامة من ركائز مختلفة مثل : النفايات العضوية..... لهذا كثفت الأبحاث في هذا المجال في السنوات القليلة الماضية خصوصا في البرازيل .[25]

9-9-1- خلايا الوقود ذات غشاء تبادل

البروتون Proton exchange Membrane Fuel Cell :

خلايا الوقود ذات غشاء التبادل البروتوني (PEMFC) هي من أفضل أنواع خلايا الوقود، كمرشح للاستخدام كمصدر كهربائي لتغذية كبديل لمحركات الاحتراق الداخلي التي تستخدم الوقود التقليدي .

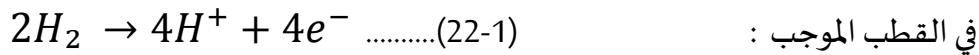


الشكل (1-25): صورة لخلية وقود ذات غشاء تبادل البروتونات[26]

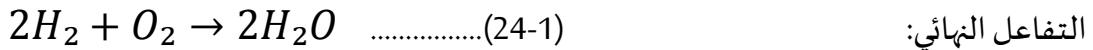
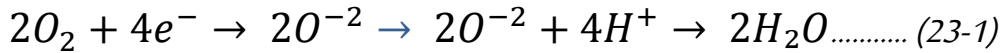
أول استخدام لهذه الخلايا كان من قبل وكالة ناسا بداية الستينات، ويتم حالياً تطوير خلايا وقود غشاء التبادل البروتوني وتعمل في أنظمة باستطاعة من 1W إلى 2KW .

تستخدم هذه الخلايا غشاء صلب بوليميري (غشاء بلاستيكي رقيق) كوسيط، هذا البوليمير نافذ للبروتونات المشبعة بالماء ولا يسمح بمرور الشحنات السالبة (الالكترونات) بسبب الطبيعة الكهربائية والبنية الكيميائية له. الوقود المستخدم في خلايا غشاء التبادل الالكتروني هو الهيدروجين النقي وحاملات الشحنة هي أيونات الهيدروجين الموجبة (البروتونات). [26]

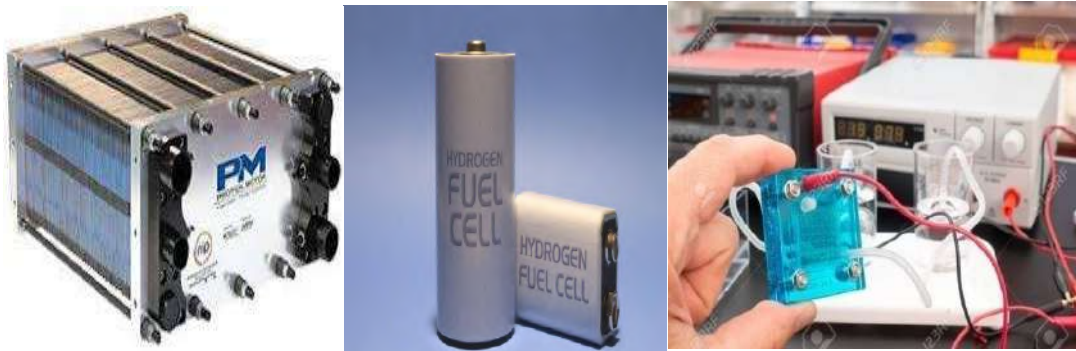
في القطب الموجب يتأكسد الهيدروجين فيحرر أيونات الهيدروجين (بروتونات) والكترونات . تعبر أيونات الهيدروجين الوسيط البوليميري إلى القطب السالب بينما تسري الالكترونات عبر مجمعات التيار إلى الدارة خارجية لتغذية الحمل . الأكسجين المستمد من الهواء يندمج مع الكترولونات و ايونات الهيدروجين مكونا الماء ، التفاعلات الكيميائية عند الأقطاب هي :



في القطب السالب :



مقارنة مع الأنواع الأخرى من خلايا الوقود فإن خلايا غشاء التبادل البروتوني تتميز بكثافة الكهربائية العالية أي شدة التيار لوحدة المساحة أكبر وهذا يمكننا من توليد طاقة أكبر لحجم أقل .

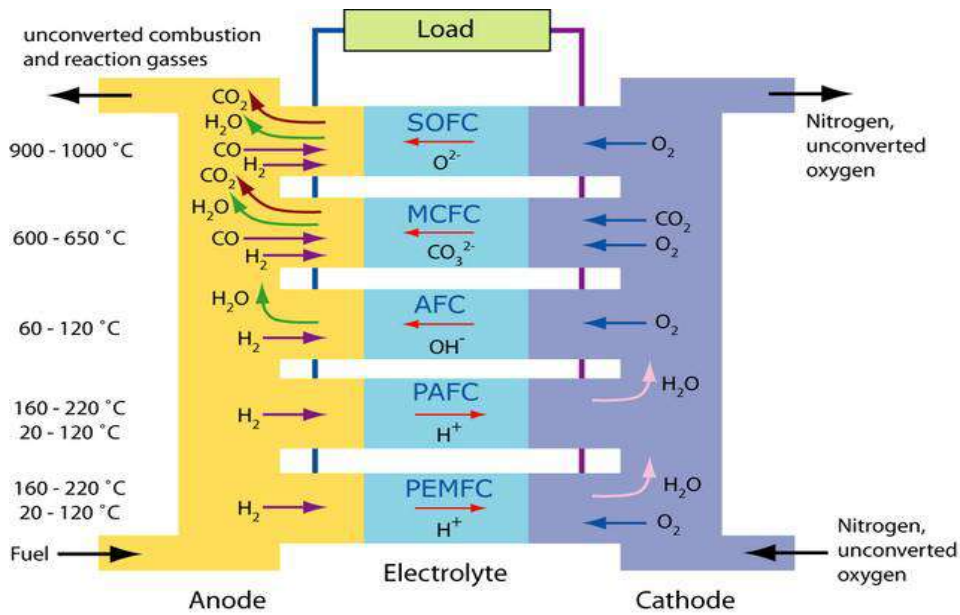


الشكل (1-26): صورة توضح استعمالات خلية PEMFC [27]

بالإضافة إلى ذلك فإن هذا الصنف من الخلايا الوقود يعمل تحت درجة حرارة أقل من 100°C أي أن وصولها إلى درجة حرارة التشغيل المثالية يكون في زمن أقل من بقية الأنواع ، هذه الميزات والاستجابة السريعة تجعلها المرشح الأكبر للاستخدام في الآليات الكهربائية المختلفة .

الوسيط البوليميري الصلب مقارنة بالوسيط السائل يسهل عملية بناء الخلايا خصوصا من حيث توصيل عناصر الخلية مع الوسيط . لذا فإن تكلفت تصنيع أقل . كذلك الوسيط الصلب محصن أكثر ضد المشاكل المختلفة التي تتعرض لها خلية وعلى رأسها التآكل، و بالتالي فإن الميزة الأهم للوسيط الصلب مقارنة بالأنواع الأخرى لخلايا الوقود هو زيادة عمر هذه خلية.

من جهة أخرى درجة حرارة التشغيل المنخفضة لها مساوئها أيضا فهي ليست عالية لتكفي لتشكيل الوقود ذاتيا ، أيضا من مساوئها انه لا بد أن يكون الوسيط مشبع بالماء حتى يعمل بشكل نظامي، أي لا بد من التحكم والسيطرة بشكل كامل و بحذر على درجة رطوبة القطبين الموجب و السالب لها . [27]



الشكل (1-27): صورة لمختلف أنواع خلايا الوقود.....[28]

10-1- تطبيقات خلايا الوقود :

أول تطبيق لخلايا الوقود كان في التجارب الفضائية ثم بدأت تنتشر أكثر خصوصا في المجالات و الأبحاث العسكرية، تم تسجيل و اعتبار خلايا الوقود كمصدر حديث للطاقة بسبب كفاءتها العالية . حاليا تسوق السيارات و الحافلات والقطارات وكذلك الطائرات الجديدة الهجينة التي

تستخدم خلايا الوقود . انتشرت كذلك خلايا الوقود في التطبيقات الصغيرة كالهواتف الخلوية *cellular Phones* و الحواسيب النقالة (*laptop computers*) وغيرها .

1-10-1- التطبيقات الثابتة :

تم تركيب نظام خلايا وقود في مناطق مختلفة من العالم و في المؤسسات حيوية مثل المستشفيات والفنادق والمكاتب والمدارس بالإضافة إلى استخدامها كمحطات كهربائية موصولة مع شبكة الكهرباء لتأمين الدعم خصوصا المناطق التي يصعب الوصول إليها .



الشكل (1-28): صورة توضح تركيب خلية الوقود في التطبيقات الثابتة[29]

1-10-1-1- في مجال الاتصالات: Telecommunications :

مع زيادة استعمال الحواسيب وشبكات الاتصالات أضحت الحاجة لمصادر إضافية للتغذية الكهربائية، والتي حازت بها خلايا الوقود لأنها تزودنا بصمت وأمان باستطاعة تصل إلى 5KW و أمكن استعاضة المدخرات بها ، وهي تستخدم حاليا كمصدر طاقة رئيسي لدعم أبراج الاتصالات *Towers cell* ، ونقاط التحويل *nodes switch telecom* .

1-10-1-2- في مجال المواصلات : Transportation :

1-10-1-2-1- السيارات والحافلات : جميع مصانع السيارات اليوم تعمل على تطوير مركبات جديدة هجينة، حيث يتم تغذيتها بخلايا الوقود مع وقود تقليدي، و قد طرح في الأسواق التجارية حاليا سيارات تتغذى بخلايا الوقود. حيث ننوه هنا أن شركات مثل جنرال موتورز *General motors* و تويوتا (*Toyota*) و دايمر كريسلر *Chrysler Daimler* والتي

تشكل في مجملها نسبة 40% من مجموع الاستثمارات في مجال السيارات في العالم تقوم هذه الأخيرة بدعم أبحاث تطوير خلايا الوقود حتى تكون الاختيار الصديق للبيئة بدلا من محركات الاحتراق الداخلي ومن نتائج البحث أن طرحت شركة (دايمر) سيارات من فئة *Class – A* المزودة بخلايا الوقود، وكذلك قدمت شركة تويوتا سيارتين صغيرتين تعملان أيضا بخلايا الوقود بالإضافة إلى إنتاج شركة سيمنز (*siemens*) لناقلة صغيرة (*Truck*) تستخدم التكنولوجيا نفسها، هذا الذي شجع شركة فولكس فاجن (*VW*) لدعم الأبحاث في هذا المجال . وتتوقع شركة تويوتا تدخل منتجاتها بهذه التقنية إلى الأسواق بشكل تجاري . كذلك خلال الفترة الماضية استخدام أكثر من 50 حافلة تعمل على خلايا الوقود في أوروبا وأمريكا الشمالية والجنوبية وشرق آسيا وأستراليا.

1-10-2-2-1-10-1-2 الدراجات : بالرغم من حجمها الصغير تعتبر الدراجات ملوثة للهواء وذلك لعددتها و كثافتها الكبيرة ، فهي تنتج أول أكسيد الكربون *Carbon monoxide* وهيدروكربون *hydro Carbons* بكميات تقارب ما تنتجه شاحنة الديزل. لذا تعتبر الدراجات التي تعمل على خلايا الوقود حلا مناسباً لبعض الدول آسيا خصوصا .

1-10-2- الوحدات المساعدة (**Auxiliary Power Units APUS**) :

الشاحنات المتطورة تحمل على متنها العديد من الأجهزة الكهربائية مثل المدافئ و المكيفات والحواسيب والهواتف والثلاجات ... الخ، ولا يمكن تشغيل المحرك عندما تكون الشاحنة متوقفة لتزويد هذه العناصر بالطاقة الكهربائية، و قامت وزارة الطاقة الأمريكية (*DOE*) *The Department of Energy* بقياس الوقود السنوي وتكاليف الصيانة لشاحنة ثقيلة بحدود \$1800 و عند استعمال خلية وقود كوحدة كهرباء مساعدة *uel Cell APUS* يوفر 670 مليون غالون من وقود الديزل في السنة و مليون طن من ثاني أكسيد الكربون المقذوف إلى الجو .

1-10-3- التجهيزات المحمولة **Portable power** :

الوقود بالطاقة حيث لا تكون الشبكة الكهربائية متوفرة، و تستخدم في حالات الطوارئ وفي التطبيقات العسكرية فهي أكثر كفاءة من البطاريات وتعمل لفترة أطول .

1-10-4- التجهيزات الصغيرة **Micro Power** :

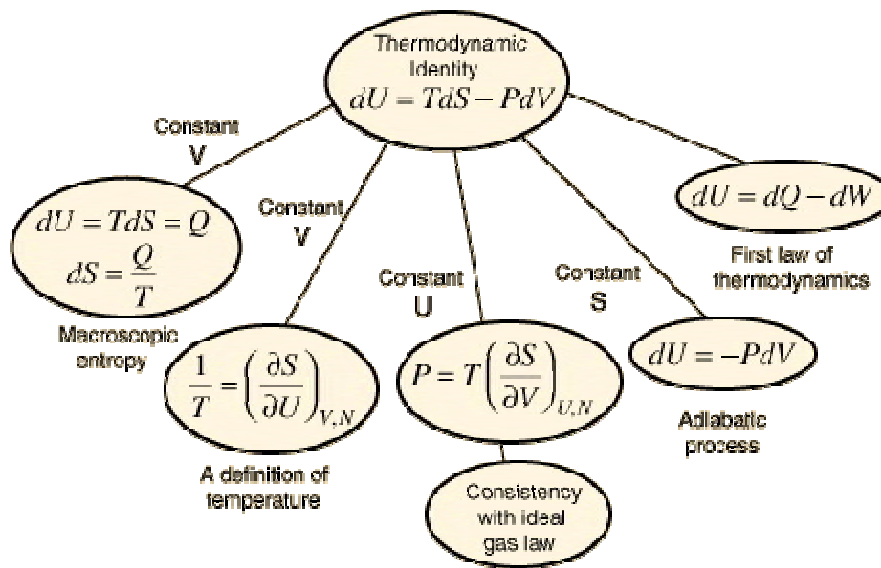
الطاقة بالنسبة للأجهزة الإلكترونية الصغيرة نظرا لصغر حجمها وقدرتها على توليد كمية كبيرة من الطاقة الكهربائية مقارنة بحجمها الصغير، حيث تستخدم حاليا في الهواتف الخلوية

والحواسيب النقالة والساعات وغيرها من التطبيقات الصغيرة . فأجهزة الشحن المعروضة في السوق الآن ، التي تعمل بهذه التقنية يمكن أن تشحن الحاسب عشرين ساعة تقريبا و الهاتف الخليوي لثلاثين يوم ، ويمكن استخدامها في تغذية أجهزة كشف الدخان في المؤسسات وكذلك أجهزة الإنذار وكاميرات المراقبة . العديد من هذه التجهيزات تعرض سنويا في معرض خلايا الوقود *EXPO FC* الذي يقام سنويا في طوكيو ، حيث طرحت شركة سوني العام الماضي شاحن متنقل هو عبارة عن جهاز هجين بين خلية وقود ومدخرة ليثيوم ، وقد طرحت شركة (TOSHIBA) من خلال معرض "هانوفر" للتجارة (Industrial trade fair) جهاز الكمبيوتر المتنقل (Notebook) المزود بخلية الوقود المصغرة ، وهي تسمح للجهاز بالعمل لمدة أسبوع كامل دون توقف من غير مساعدة أو توصيلات بأي مصدر طاقة آخر.

1-4-10-1- التوربينات الغازية : يمكن للتوربينات الغازية إعطاء طاقة على شكل حركة دورانية اللازمة لدوران المولد (Generator) وبالتالي توليد الكهرباء، وقد تم إكتشاف أنه بتزويد التوربينات الغازية بمجموعة مضغوطة من خلايا الوقود فإن ذلك يساعد على توليد كهرباء بجهد مرتفع نسبيا ، وبالتالي تحسين كفاءة الكهرباء المولدة. وفي دراسة نشرها مركز تسويق التكنولوجيا التابع لهيئة الإذاعة البريطانية *BBC technology/marketing* أكدت أن مبيعات خلايا الوقود في عام 2003 قد وصلت إلى 1.3 بليون دولار ، في حين أنها حققت 355 مليون دولار عام 1998 وذلك بزيادة 30% وهذا الذي يثبت الاتجاه العالمي لاستخدام خلايا الوقود في التطبيقات المختلفة . ويبقى التحدي الأكبر هو تخفيض سعر هذه الخلايا، فالمطلوب هو اقتصادية الخلايا و تخفيض كلفتها عما هي عليه الآن . ولهذا فإن الأبحاث تتجه في الحصول على مواد جديدة يمكن استخدامها بدلا من المواد عالية التكلفة ومازال العمل قائما على تطوير الخلايا، وتقليل سعرها ووزنها وحجمها وزيادة كفاءتها وطاقاتها مما يجعلها مناسبة للعديد من التطبيقات العملية الأخرى . وفي المستقبل تطمح أن تعمل سيارات المستقبل بتكنولوجيا خلايا الوقود، وقد اقترحت أن تحمل هذه السيارات ذات علامة (ZEV) *Zero.Emission.Vehicule* أي أنها سيارات عديمة الانبعاثات الضارة . [27]

الفصل الثاني

الجانب الترموديناميكي لخلايا الوقود



تمهيد :

قام المهندس الفيزيائي الفرنسي **سادي كارنو** عام 1824 بدراسة كمية الحرارة التي تعمل بها آلة بخارية. وتبين له أن البخار الساخن يمكن أن يسخن ماء بارد وأن يقوم بإنتاج عمل ميكانيكي في نفس الوقت. واعتقد **كارنو** أنه خلال تلك العملية لا يحدث فقدا في الطاقة. كما وصف "**كارنو**" العمليات الجارية في الآلة البخارية بأنها عملية دورية، أي أنها دورة تتكرر مرارا. واستطاع العالم **كلايرون** بعد ذلك بصياغة تلك الدورة في صياغة رياضية وسميت تلك الطريقة **دورة كارنو**.

ثم جاء الطبيب الألماني "**يوليوس ماير**" عام 1841 وقدم الافتراض أن في نظام مغلق تكون ثابتة المقدار. فلا يمكن أن تفتى الطاقة، وإنما تتحول من صورة إلى أخرى. هذا الافتراض أصبح معروفا بقانون بقاء الطاقة، وقام "**ماير**" بحسابات في تحويل الحرارة إلى طاقة حركة ميكانيكية. و بحساب كمية الطاقة اللازمة لرفع درجة حرارة 1g من الماء 1 درجة مئوية، وكم تبلغ تلك الطاقة عندما تتحول إلى طاقة ميكانيكية. وأتم ماير الحساب واتضح له أن تلك الكمية من الحرارة تكفي لرفع 426 متر إلى الأعلى. وشكلت تلك الحسابات أساسا للقانون الأول للديناميكا الحرارية عن الحركة الحرارية (الترموديناميكا). ثم عين **جيمس جول** عام 1844 المكافئ الميكانيكي الحراري بدقة كبيرة.

وفي عام 1840 قدم العالم الكيميائي الألماني السويسري **هيرمان هاينريش هس** مقالة علمية تحت عنوان: "فحوصات حرارية كيميائية" تتعلق بظاهرة حفظ الطاقة في الجزيئات بمشاهداته الحرارة الناتجة من تفاعلات كيميائية.

وبينما كان تصور "**كارنو**" أن كمية الطاقة تبقى كاملة لا تتغير أثناء عمل آلة بخارية، أخذ "**ماير**" في الحساب إمكانية تحول الطاقة من صورة إلى أخرى مثل تحولها إلى طاقة حركة عند تشغيل آلة. ثم جاء العالم الفيزيائي الألماني **رودولف كلاوسسيوس** عام 1854 وربط بين الفكرتين فكرة كارنو وفكرة ماير، وبين أن الآلة البخارية تعمل عندما تسري حرارة من وسط ساخن إلى وسط بارد داخل الآلة، وأيد بذلك فكرة كارنو في أن الطاقة لا تفتى وإنما يمكن أن يتحول جزء منها إلى شغل، أي طاقة ميكانيكية (طاقة حركة). أي أن الطاقة الحرارية لا تبقى بأكملها على صورتها الحرارية كما كان كارنو يعتقد مقدما، وإنما يتحول جزء منها إلى شغل ميكانيكي ويتسرب الباقي إلى الجو المحيط مع العادم. واتضح **لكلاوسسيوس** أن الطاقة الحرارية في آلة (آلة بخارية)

تتحول جزئياً إلى شغل ميكانيكي ، والباقي يتسرب في الجو. وتحدد الكفاءة الآلة النسبة بين الشغل الميكانيكي الناتج إلى كمية الحرارة المزودة بها الآلة. تلك المعلومة التي توصل إليها **كلاوس سيوس** شكلت صيغة القانون الثاني للديناميكا الحرارية: " لا توجد آلة تعمل دورياً و ينقصر عملها فقط في تحويل الحرارة (كلها) إلى شغل ميكانيكي، وكمية الحرارة التي لم تنتج شغلاً ميكانيكياً أثناء الدورة فهي، تغطي إلى الوسط المحيط. تلك الكمية من الحرارة (طاقة) الغير مستفاد منها ربطها كلاوس سيوس بدرجة الحرارة وصاغ منها دالة جديدة أسماها أنتروبيا .

جميع العمليات التي تسير طبيعياً تحتوي على جزء من الأنتروبيا الغير عكوسة ، ووظيفتها تصريف الحرارة الغير مستفاد منها إلى الوسط المحيط .

بعد ذلك صاغ **بولتزمان** الأنتروبيا بطريقة يسهل تصورها بأنها مقياس لعدم الانتظام (مقياس للهرجلة في نظام) ، وأنه في نظام مغلق (منعزل عن الوسط المحيط) ويحدث فيه تغير عكوسي للحالة فإن فرق الإنتروبيا بين الحالة الابتدائية والحالة النهائية يكون مساوياً للصفر.

ثم جاء العالم الكيميائي الفرنسي "**مارسلين برتلوت**" في عام 1862 وبين أن القوة الدافعة وراء تفاعل كيميائي تكمن في الحرارة التي تنتج من التفاعل .

ربط هيرمان هلمهولتز الألماني الطاقة الكهربائية لبطارية بالطاقة الكيميائية والطاقة الحرارية ، وتوصل في رسالته العلمية المسماة: " عن حفظ القوة " إلى قانون حفظ القانون ، بدون علمه عن أعمال "**ماير**".

ثم تفرغ "**هلمهولتز**" خلال السنوات التالية لدراسة التفاعلات الكيميائية ، وأيد أعمال "**برتلوت**" من حيث نشأة حرارة من تفاعلات كيميائية كثيرة ، مع أنه وجد أيضاً أن بعضها يبرد أثناء التفاعل. وقال **هلمهولتز** في رسالته العلمية تحت عنوان: " ترموديناميكية العمليات الكيميائية" بأن الطاقة تتحول خلال تفاعل كيميائي إلى طاقة حرة وطاقة داخلية تبقى مرتبطة بالنظام. وربط "**هلمهولتز**" الطاقة الداخلية و الطاقة الحرة بالطاقة بحاصل ضرب الإنتروبيا ودرجة الحرارة .

طبقاً ل**هلمهولتز** يكون التفاعل الكيميائي ممكناً فقط عندما تنخفض الطاقة الحرارية. كذلك توصل العالم الفيزيائي الكيميائي الأمريكي **ويلارد غيبس** بين الأعوام 1878 - 1875 إلى نفس النتائج التي توصل إليها **هلمهولتز**. وسميت العلاقة معادلة **جيبس** - **هلمهولتز** تكريماً لهذين

العالمين . وبواسطتها يمكن للكيميائي معرفة إمكانية سير تفاعل وتكوين جزيئات جديدة. كما يمكنه معرفة درجة الحرارة وتركيز المواد الداخلة في التفاعل والخارجة منه .

بالإضافة ابتكرت الترموديناميكا الكلاسيكية نظرية الحركة الحرارية . و طبقا لهذه النظرية يتكون الغاز من جسيمات (ذرات وجزيئات) تتحرك حرة عشوائية وتتصادم ببعضها البعض في فراغ بينها. وعند ارتفاع درجة الحرارة تزداد سرعة حركة الجسيمات وتكثر اصطداماتها وكذلك اصطداماتها بجدار الوعاء وتمارس عليه ضغطا.

بجانب الترموديناميكا الكلاسيكية فقد تطورت نظرية الحركة الحرارية للغازات . ويتكون الغاز من جسيمات مثل الذرات أو الجزيئات تتحرك عشوائيا في فراغ وتحدث بينها اصطدامات. وعندما نرفع درجة حرارة الغاز تتحرك الجسيمات بسرعات أكبر ويزيد معدل اصطدامها ببعضها البعض ، كما تمارس ضغطا على جدار الوعاء الموجودة فيه. من العلماء الذين ساهموا في صياغة تلك النظرية **رودولف كلاوسويوس ، وجيمس ماكسويل ، ولودفيغ بولتزمان** ، واستخدم كل من **بولتزمان و ماكسويل** طرق حساب الاحتمالات (الطرق الإحصائية) بغرض تفسير الكميات الترموديناميكية التي نراها ونقيسها معمليا واعتمادها على خصائص الجزيئات .

قام الفيزيائي "**إليوت ليب**" عام 1999 بتقديم منظومة للترموديناميكا محاولا تفسير الإنتروبيا بطريقة جديدة ، ولكن محاولته هذه لا تغير من نتائج الترموديناميكا الكلاسيكية. ونظرا للتاريخ الطويل والمراحل العديدة التي تطورت فيها الترموديناميكا واتساع تطبيقاتها في وصف " الحركة الحرارية التقنية " ، (مثل وصف عمل محرك الاحتراق الداخلي أو عمل الثلجة) ، الترموديناميكا الكيميائية (مثل وصف سرعة التفاعلات الكيميائية) ، و "الترموديناميكا الإحصائية" (التي تصف مستويات الطاقة الكمومية في الجوامد) نظرا لهذا التاريخ الطويل فكل من تلك الفروع له طريقته في صياغة المعادلات ، ومن فروع الديناميكا الحرارية :

1- الديناميكا الحرارية كلاسيكية :

في الديناميكا الحرارية الكلاسيكية نقوم بوصف حالة نظام خصوصا في حالة التوازن وعمليات الأنظمة الحركية الحرارية ("أنظمة ترموديناميكية"). ويبنى الوصف على استخدام الخواص العينية للنظام التي يسهل قياسها كالحرارة و الضغط و الحجم ، وكذلك وصفها عن طريق صياغة معادلات

مناسبة توافق النتائج التجريبية. وفي هذا الإطار تقوم الترموديناميكا الكلاسيكية بدراسة تغيرات الطاقة والشغل و الحرارة و تغير المادة على أساس قوانينها .

2- الديناميكا الحرارية إحصائية :

تسمى الديناميكا الحرارية الإحصائية أيضا الميكانيكا الإحصائية ، وقد نشأت بتقديم معرفتنا الدقيقة عن النظرية الذرية ، خلال النصف الثاني من القرن التاسع عشر ومطلع القرن العشرين . زودت تلك المعرفة الدقيقة الترموديناميكا بتفسيرات مبنية على التفاعل بين الذرات والجزيئات وكذلك على الحالات الكمومية في النظام وتوزيع الذرات و الجزيئات إحصائيا . فلذلك يهتم هذا الفرع بالربط بين الخواص المجهرية للنظام وخواصه الشمولية العينية (التي يمكن مشاهدتها معمليا) . وتم تفسير الحركية الحرارية كنتيجة طبيعية الميكانيكا الإحصائية و نظرية الكم . يعود الفضل الأكبر في تفسيرها إلى عالم الفيزياء النمساوي **لودفيغ بولتزمان** .

3- الديناميكا الحرارية كيميائية (Chemical Thermodynamica) :

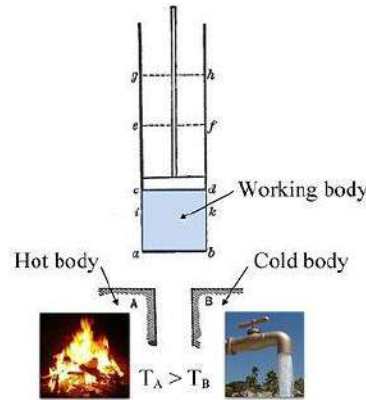
الديناميكا الحرارية الكيميائية أو الحركية الحرارية الكيميائية هو أحد فروع علم الحركة الحرارية التي تهتم بدراسة الحركة الحرارية في الأجسام والأنظمة الفيزيائية. وتهتم الترموديناميكا الكيميائية بدراسة علاقة الحرارة والشغل بالتفاعلات الكيميائية و علاقتهما بالتغيرات الفيزيائية لحالة نظام معين , و تتضمن الترموديناميكا الكيميائية القياس المعلمي للمتغيرات المختلفة وكذلك تطبيق الطرق الرياضية في دراسة هذه التفاعلات .

وبناء على قوانين الديناميكا الحرارية الأولى و الثاني تم صياغة أربعة معادلات تسمى " **معادلات جيبس الأساسية** " . وبعد ذلك تم اشتقاق من المعادلات السابقة عددا من المعادلات تختص بوصف دقيق للحركة الحرارية في النظام . ويعود الفضل الكبير في تطور الجانب الرياضي للترموديناميكا الحرارية الكيميائية إلى اكتشافات **ويلارد غيبس** 1876 . [28]

2-2 - الديناميكا الحرارية :

الديناميكا الحرارية أو التحريك الحراري أو الترموديناميكا (*thermodynamique*) وهي كلمة تتكون من جزأين (*thermo*) تعني الحرارة و(*dynamique*) تعني الحركة و بالتالي هي علم يدرس التغيرات و تبادلات الطاقة التي تصاحب التحويلات الفيزيائية و الكيميائية الحادثة بين نظام فيزيائي و الوسط الخارجي، وهو احد فروع الميكانيكا الإحصائية الذي يدرس خواص انتقال الشكل الحراري للطاقة وتحولاته إلى أوجه أخرى منها، مثل تحول الطاقة الحرارية إلى طاقة ميكانيكية كما في محرك الاحتراق الداخلي والآلة البخارية ، أو تحول الطاقة الحرارية إلى طاقة كهربائية مثل محطات الطاقة ، و تحول طاقة حركية إلى طاقة كهربائية كما في توليد الكهرباء من السدود والأنهار. و يعتبر علم الديناميكا الحرارية أحد فروع العلوم الأساسية التي لها تطبيقات في مجالات صناعية وبحثية مختلفة .

وقد تطورت أساسيات علم الترموديناميكا بدراسة تغيرات الحجم والضغط ودرجة الحرارة في الآلة البخارية ، معظم هذه الدراسات تعتمد على فكرة أن أي نظام معزول في أي مكان من الكون يحتوي على كمية فيزيائية قابلة للقياس تسمى الطاقة الداخلية للنظام ويرمز لها بالرمز (U). و هي تمثل مجموع كل أشكال الطاقة للنظام، الطاقة الكيميائية المخزنة و الطاقة النووية وبرز هذا العلم بوضوح مع اختراع الآلة البخارية و الذي بني على قوانين كثيرة تخضع لها جميع أنواع الآلات، وبصفة خاصة تلك التي تحول الطاقة الحرارية إلى شغل ميكانيكي ويفرق هذا العلم بين الأنظمة المفتوحة والمغلقة والمعزولة .



الشكل (2-1): شكل يوضح صورة الأصلية لآلة كارنو عام 1824.....[30]

الديناميكا الحرارية تصف حالة الأنظمة الفيزيائية بالاعتماد على دوال رياضية مثل الطاقة الداخلية U و أنتروبيا S ، الانتالي H، تنقسم هذه الدوال الى قسمين دوال حالة ودوال تصف الظواهر العابرة وكل هذه الدوال بدلالة متغيرات مثل درجة الحرارة T والضغط P ، وكثافة الجسيمات n ، والجهد الكيميائي μ ، والحجم V وعدد الجسيمات N ، والتي بدورها تصنف إلى صنفين كميات تركيزية وكميات امتدادية، يعتمد مفهوم الكميات التكتيفية أنها لا تتغير بتضخيم النظام (إضافة جزء جديد) مثل الكثافة والحرارة النوعية، أما الكميات الشمولية فهي تزداد بتضخيم النظام مثل عدد الجسيمات، والطاقة الداخلية (المحتوي الحراري في النظام). وينبني علم الديناميكا الحرارية على ثلاثة قوانين. [30]

2-2-1- القانون الصفري للديناميكا الحرارية:

إذا كانت حرارة الجسم (أ) تساوي حرارة الجسم (ب) وحرارة (ب) تساوي حرارة (ج) فإن حرارة (أ) تساوي حرارة (ج). وهي الفكرة التي خلقت المحرار (الترمومتر). باعتباره هو الجسم (ج). [31]

2-2-2- القانون الأول للديناميكا الحرارية :

ينص على أن الطاقة الداخلية للنظام تساوي العمل المبذول (المضاف أو المنتزع) يضاف إليها الطاقة (المضافة أو المنتزعة).

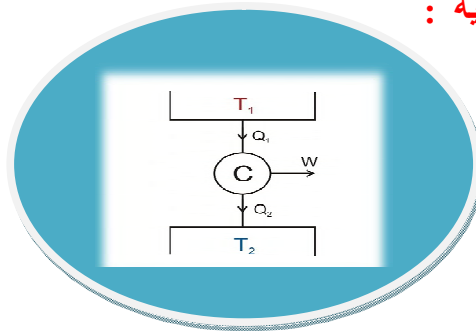
$$dU = dQ + dW \quad \text{.....(1-2)}$$

حيث (δQ) هي كمية الحرارة التي تخرج من أو تنتقل إلى النظام.

و (ΔU) هو التغير في الطاقة الداخلية للنظام (و تعتمد على درجة الحرارة) .

و (δW) هو الشغل المبذول على أو من النظام.

توازن الطاقة في الدورات الحرارية :



الشكل (2-2): الشكل يوضح مفهوم القانون الأول لدورة كارنو.....[31]

و بالإعتماد على الشكل يمكن كتابة معادلة التوازن حيث W الشغل المكتسب من النظام أو المفقود من النظام :

$$w = \int \delta q \dots\dots\dots (2-2)$$

توضح هذه المعادلة جميع التيارات الحرارية في الدارة مساوية للعمل المتبادل .

ويمكن ان تكتب هذه المعادلة أيضا كدالة لمقادير الحرارة :

$$w = Q_h - |Q_l| \dots\dots\dots (3-2)$$

حيث توضح الحرارة المفقودة من النظام والتي اكتسبها الوسط المحيط. وعليه يمكننا استنتاج الطاقة الحرارية للآلة:

$$\eta_{th} = \frac{Q_h - |Q_l|}{Q_h} \dots\dots\dots (4-2).$$

2-2-3 - القانون الثاني للديناميكا الحرارية:

يتعلق القانون الثاني بمفهوم الأنتروبية وهي دالة تعطي معلومة عن استقرار النظام لأن كل التفاعلات في الطبيعة تتجه نحو الزيادة في الأنتروبي وعلى هذا فإن إشارة الفرق في الأنتروبي هو الذي يحدد إمكانية حدوث أو عدم حدوث هذا التفاعل .

صاغ العالم الألماني **رودولف كلاوسيويس** القانون الثاني أثناء محاضراته أمام الجمعية الفلسفية في زيورخ في 24 أبريل 1865 قائلا : " تميل الأنتروبية في الكون إلى نهاية عظمى."

يتضمن هذا الوصف للقانون تعريف واسع حيث يشمل الكون كله من دون أي تحديد لحالته، سواء كان الكون مفتوح أو مغلق أو معزول، ويتصور كثير من الناس أن الصيغة الجديدة التي تحمل المعنى الحراري يمكن ان تنطبق على كل شيء يمكن تصوره . ولكن هذا ليس صحيحا فالصيغة الجديدة ماهي إلا تبسيط أو حالة خاصة لكون أعقد من ذلك .

يمكن كتابة الصيغة الرياضية للقانون الثاني للديناميكا الحرارية في حالة نظام

$$\text{معزول يخضع لتحويلات أو تفاعلات تلقائية بالشكل التالي } S / \frac{ds}{dt} \geq 0 \text{ الأنتروبي (entropy) ،}$$

t الزمن

2-2-4 - القانون الثالث للديناميكا الحرارية :

"من المستحيل تبريد نظام إلى درجة الصفر المطلق".

هذا القانون يحدد درجة الصفر المطلق كحد طبيعي لا يمكن تعديلها إلى أقل منها. لكن مع سيرورة البحث العلمي والتجارب المخبرية تمكن العلماء من الاقتراب من هذه الدرجة والتي تعرف على أنها الدرجة التي ينعدم عندها ضغط الغاز المثالي أو هي درجة الصفر على سلم كلفن وقد سجلت الدرجة $0.0026K$ أثناء دراسة الميوعة الفائقة للهيليوم-3.

وتعطي الديناميكا الحرارية وصفا شاملا للعمليات والظواهر التي تحدث في الطبيعة بصفة عامة ، وتفسر لنا التفاعلات الكيميائية وهي هامة جدا في مجالات الصناعات الكيماوية وتكرير البترول ومحطات الطاقة وإنتاج البطاريات وكفاءة المحركات وإنتاج البخار وتعيين خواص الغازات ، كما تدرس الديناميكا الحرارية العلاقة بين الحرارة و التفاعلات الكيميائية. و تطبيقاتها تجمع بين اختراع البطاريات والمركبات ، و علاقة الحرارة بالكهرباء حيث تساعدنا على تحسين توليد الطاقة الكهربائية من عدة وسائل مثل محطات الفحم أو القوى المائية أو الطاقة النووية. [29-32]

2-3- العمل والحرارة :

العمل والحرارة من مفاهيم المهمة للديناميكا الحرارية . وهما عبارة عن ظواهر عابرة لحدود النظام عند الانتقال من حالة حرارية إلى أخرى ، والعمل والحرارة مقدرين فيزيائيين مترافقين أو متزامنين ومفهومهما متداخل إلى حد ما، الا أنهما يعبران عن وجه من وجوه الطاقة ، ويبرز مفهومهما بشكل واضح في الديناميكا الحرارية لميكانيكا السيارات والآلات ...

2-3-1- العمل (w) :

العمل هو تبادل ماكروسكوبي للطاقة على شكل ميكانيكي ، إذا كان التبادل في الطاقة ينجم عنه تغير في المتغيرات الترموديناميكية ماعدا درجة الحرارة فإننا نقول أن هنالك تبادل عمل بوحدة الجول ، ويعبر عنه في حالة الانضغاط و التمدد للجمل المغلقة بدلالة الحجم و الضغط ودرجة الحرارة في العلاقة التالية :

$$\delta w = Pdv.....(5-2)$$

وفي حالة الجمل المفتوحة مع شرط ($s = cte$) أو كظومة بها مدخل واحد ومخرج واحد يعبر عنه بالعلاقة التالية :

$$\Delta U = \delta w + \delta Q \Rightarrow \Delta U = \delta W + TdS \Rightarrow \Delta U = \delta W$$

$$\delta w = vdp(6-2)$$

2-3-2- الحرارة Q :

تبادل ميكروسكوبي للطاقة على شكل حرارة ، إذا كان التبادل في الطاقة ينجم عنه تغير في درجة الحرارة فقط مع ثبوت قيم باقي المتغيرات الترموديناميكية فإننا نقول ان هنالك تبادل لكمية حرارة وحدتها الأساسية الجول ، ويعبر عنها بالعلاقة التالية: [29]

$$\delta Q = C dT.....(7-2)$$

2-3-3-الفرق بين كمية الحرارة والعمل

- ☒ الحرارة هي حركة عشوائية للجزيئات، في حين أن العمل هو حركة أمر في اتجاه واحد.
- ☒ العمل يمكن تحويله إلى حرارة بشكل تام ، ولكن العكس غير صحيح .
- ☒ الحرارة هي شكل من أشكال الطاقة، في حين أن العمل هو وسيلة لنقل الطاقة. [33]

2-4- الكيمياء الكهربائية:

تمهيد :

كانت بحوث تشریح الضفدعة للعالم الإيطالي **لويجي جلفاني** هي المؤدية إلى اكتشاف ظاهرة الكيمياء الكهربائية تتقلص عضلات رجل الضفدعة عندما تتلامس أسلاك من معدنين مختلفين ملامسين لرجل الضفدعة. بعد ذلك استطاع **أليساندرو فولتا** في عام 1799 اختراع أول بطارية ، فكانت البطارية هي أول مصدر - قبل اختراع توليد الكهرباء بواسطة مولد للتيار الكهربائي ، ساعدت فيما بعد على اكتشافات عظيمة ، وكذلك اكتشاف وتحضير الصوديوم والبوتاسيوم الباريوم سترونشيوم والكالسيوم المغنسيوم خلال السنوات 1807 / 1808 عن طريق العالم "**همفري ديفي**". تمكن العالم الألماني "**يوهان فيلهيلم ريتز**" خلال القرن الثامن عشر

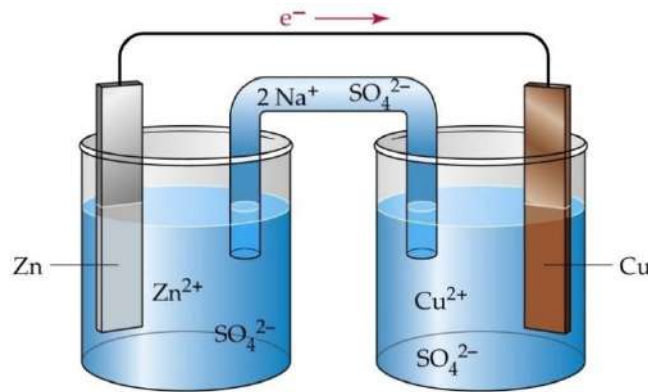
من القيام ببحوث عن الجلفانية واخترع أول مركب، ثم جاء ميشيل فاراداي وأدخل الاصطلاحات قطب *Electrod*، وكهرل *electrolyte*، ومصعد *Anode* ومهبط *Cathode* وأنيون واكتشف فاراداي عام 1832 قوانين خاصة بالتحليل الكهربائي .

حصل العالم **ياروسلاف هيروفيسكي** عام 1959 على جائزة نوبل في الكيمياء لاكتشافه طريقة تحليل كهروكيميائية ، التصوير القطبي .

خلال الأعوام 1887/1894 تنبأ "**فلهيلم أوستفالد**" الألماني أن الخلية الكهربائية لها مستقبلا كبيرا. وقد تحقق ذلك بحيث ان من ضمن انجازات القرن العشرين كانت خلية الوقود ، وبالفعل هي جهازا مهم ، وتم تطبيقه في غزو الفضاء .

2-4-1-الكيمياء الكهربائية:

الكيمياء الكهربية أو الكهربائية أحد فروع الكيمياء التي تدرس التفاعلات الحادثة على سطوح الموصلات الكهربائية مثل الإلكترودات وهذه الأخيرة تصنع عادة من المعادن ، أو على سطوح أشباه الموصلات (مثل الغرافيت)، أو في المحاليل الشاردية (مثل الكهارل..). وهذه التفاعلات هي في حقيقتها دراسة لظواهر الأكسدة(عملية فقد المادة للإلكترونات)والاختزال(عملية اكتساب المادة للإلكترونات) التي تحدث على مستوى القطبين. لتوضح التحول المتبادل بين الطاقة الكيميائية والكهربائية ، وتحدث تفاعلات أكسدة -اختزال عموما على السطح الفاصل بين إلكترود و الكتروليت لذلك فهي تسمى بالعمليات التي تحدث على السطوح الفاصلة بين الأطوار المختلفة.



الشكل (2-3): صورة توضح الخلية الكهروكيميائية.....[32]

إذا استطاع تفاعل كيميائي أن يتم بتحفيز جهد كهربائي أو استطاع التفاعل أن يولد جهد كهربائي

كما في حالة البطاريات، ويسمى في هذه الحالة تفاعل إلكتروكيميائي، وبشكل عام تتم الكيمياء الكهربائية عن طريق تفاعلات كيميائية من نوع تفاعل أكسدة-اختزال، وتكون هذه التفاعلات على شكل معادلات نصفية منفصلة، تفصل بينهما مسافة معينة يتم خلالها انتقال للإلكترونات مما يتيح فرصة لخلق جهد وتيار كهربائي. أما انتقال الشحنة المباشر من جزيء إلى آخر فلا يدخل في نطاق الكيمياء الكهربائية. [34]

2-5-5- دوال الحالة المستخدمة في الدراسة:

2-5-5-1- الطاقة الداخلية :

تعرف الطاقة الداخلية U لنظام في الديناميكا الحرارية بأنها إحدى خصائص النظام، والتغير في الطاقة الداخلية ΔU يساوي مجموع كمية الحرارة (δQ) والعمل (δW) المتبادلين مع المحيط، ونكتب الصيغة التالية :

$$\Delta U = \delta Q + \delta W \dots\dots\dots(8-2)$$

وحدة الطاقة الداخلية مثل وحدات الطاقة جميعا وهي الجول ، وقد تستعمل وحدات أخرى مثل (MeV) و (keV) و (eV) أو ($Kilocalorie$) و ($Calorie$) عند تعاملهم مع الذرة والجسيمات الأولية تحت الذرية ، وهي وحدات طاقة أصغر كثير جدا من السعرة الحرارية . [29]

2-5-5-2- الأنثالي :

الأنثالي أو المحتوى الحراري وهو الطاقة المخزنة في مول من المادة ، و نرسم لها (H) وهي خاصية مميزة للنظام تملأ كالكتلة والحجم ، فكل نظام له كمية محددة من الإنثالية . وتعتمد مقدار الأنثالي على كمية المادة باعتبارها مقدار إمتدادي .

تحدث معظم التغيرات الكيميائية والفيزيائية تحت شرط ثبوت الضغط هو الضغط الجوي . ويعبر الكيميائيون عن كمية الحرارة التي تمتص أو تنبعث بواسطة عمليات عند الضغط الثابت بالأنثالي (H) حيث أن أنثالي التفاعل يساوي الفرق بين الأنثالي ΔH للنواتج و الأنثالي للمتفاعلات.

$$\Delta H = H_f - H_i \dots\dots\dots (9-2)$$

حيث : قيمة الأنثالي الابتدائية H_i ، قيمة الأنثالي النهائية H_f

والتغير في الأنثالي عند الإجراء ثابت ضغط يساوي كمية الحرارة المتبادلة خلال العملية أي:

$$\delta Q_p = \Delta H \dots\dots\dots (10-2)$$

حيث Q_p : كمية الحرارة المتبادلة عند ضغط ثابت.

2-5-3- تغيرات الأنثالي القياسية *Standard Enthalpy Change*

تعرف الحالة القياسية للمادة بأنها الحالة الفيزيائية (صلبة، سائلة، غازية) التي توجد عندها المادة بشكل تكون فيه أكثر استقرارا عند ضغط جوي (1atm) ودرجة حرارة (25°C) أو (298K) وهي تمثل درجة حرارة الغرفة تقريبا، ويرمز لتغير الأنثالي القياسي بالرمز ΔH° أو اختصارا ΔH° . وعادة ما تعطى قيم ΔH° عند درجة حرارة (298K) ما لم ينص على خلاف ذلك.

2-5-4- الأنتروبي :

الأنتروبي (*entropy*) هي كلمة إغريقية تعني التحول، لكنها فيزيائيا تعني درجة الاضطراب في النظام أو حالة اللانظام و الفوضى . وهو اصطلاح علمي معتمد ، طرح من قبل علماء الكيمياء الحرارية الذين أسسوا علم الترموديناميكا و أشهرهم **لورد كلفن ووليم تومسن و رودولف كلاوسيويس**، وقد ادخلوا هذا المصطلح في القانون الثاني في الترموديناميكا الذي ينص على ان الأنتروبية في النظام الكيميائي المغلق تزداد مع الزمن .

أول من قدم فكرة الإنتروبي هو **كلاوسيويس Clausius** في عام 1985 و عرفها بالوصف التالي الأنتروبي = كمية الحرارة في المنظومة / درجة حرارة المنظومة ، وفي هذا الوقت لم يؤخذ بعين الاعتبار أن الغاز يتكون من جزيئات دقيقة و أن درجة الحرارة تمثل متوسط الطاقة الحركية لهذه الجزيئات، و اعتبر أن كمية الحرارة محفوظة تنتقل من منظومة إلى أخرى. وكمية الحرارة التي قصدها كلاوسيويس في وصفه نسميه اليوم بالطاقة الحرارية الداخلية *Internal Heat Energy* ، وإظهار درجة الحرارة في وصف **كلاوسيويس** كبند محدد يعني أن المنظومة يجب أن تكون في حالة اتزان. و الهدف الذي أرادته معرفة إمكانية حدوث التفاعل عند شروط معينة ، وعبر عنه في حالة

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \dots\dots\dots (11-2)$$

2-5-5-5-السعة الحرارية :

السعة الحرارية أو التحميل الحراري مصطلح من علم الديناميكا الحرارية يرمز له عادة بـ C ، وهي قيمة تبين مدى قابلية جسم ما لتخزين الطاقة الحرارية حيث ترمز C لقيمة الطاقة الحرارية Q التي يجب إمداد جسم أو نظام ما بها لرفع درجة حرارته درجة مئوية واحدة. وعلى هذا الأساس فإن وحدة التحميل الحراري هي الجول لكل كلفن بالنسبة للمواد الصلبة والسوائل لا تتغير السعة الحرارية بشكل ملحوظ عند إجراء ثابت الضغط أو ثابت الحجم للغازات فنميز بين السعة الحرارية عند ضغط ثابت، والسعة الحرارية عند حجم ثابت، حيث تتمدد الغازات كثيرا بالحرارة .

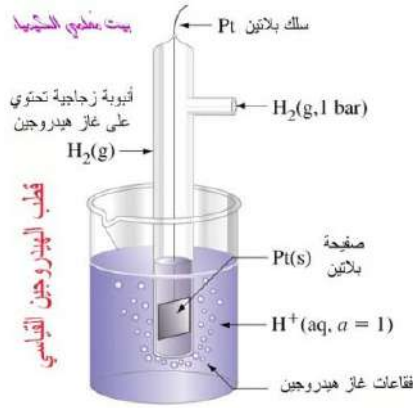
$$\left\{ \begin{array}{l} v = cte \Rightarrow \Delta U = \delta Q = C_v \Delta T \Rightarrow C_v = \frac{\Delta U}{\Delta T} \text{ (السعة الحرارية تحت حجم ثابت)} \\ P = cte \Rightarrow \Delta H = \delta Q = C_p \Delta T \Rightarrow C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} \text{ (السعة الحرارية تحت ضغط ثابت)} \end{array} \right.$$

نسبة السعات تعطى كالتالي: $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ ($\gamma = 1.4$ للغاز المثالي، $\gamma = 2.9$ للهواء)

حيث تعني U الطاقة الداخلية للنظام، أما في حالة ثبات الضغط فتعني H أنثالي النظام (وهي طاقة أعم من الطاقة الداخلية). وطبقا لهذا التعريف تكون السعة الحرارية هي معدل تغير الطاقة الداخلية للنظام بتغير درجة الحرارة، أو معدل تغير أنثالي النظام بتغير درجة الحرارة. [29-35]

2-6-الكمون القياسي أو كمون القطب القياسي الهيدروجيني:

يتكون قطب الهيدروجين من قطعة من البلاتين على هيئة صفيحة مكسوة ببلاتين ومغمورة في محلول يحتوي على أيونات الهيدروجين (H^+) مثل محلول حمض الكلور (HCl) ، ويمرر غاز الهيدروجين تحت شروط نظامية لأن الكمون الكهربائي يتعلق بدرجة الحرارة و الضغط ، وكذلك بتغير تركيز الكتروليت ، ويوصف في هذه الحالة على أنه القطب القياسي للهيدروجين standard electrode ، ويكون ضغط الغاز يساوي ضغط جوي واحد P_{atm} عند $T = 25^\circ C$ وفعالية أيونات الهيدروجين تساوي مولا واحداً وذلك عند جميع درجات الحرارة. ولقد اتفق على أن يعطى جهد الإختزال القياسي له قيمة تساوي صفراً، ويرمز له بالرمز E° .



الشكل (2-4): صورة توضح كمون القطب القياسي للهيدروجين.....[33]

من اجل معرفة الكمون القياسي لأي عنصر يتم توصيل هذا العنصر بقطب الهيدروجين وتسجيل فرق الجهد وتمثل هذه القيمة الكمون القياسي لهذا العنصر ،وتدون هذه القيم في جداول مرجعية تسمى قائمة الجهود القياسية أو قائمة الجهود الكهروكيميائية القياسية (*standard electrode potentials table*) ويستعان بهذه الأخيرة في بناء الخلايا الكهروكيميائية مثل الخلية الجلفانية . وبالرغم أنه يمكننا قياس الكمون الكلي لخلية كهروكيميائية، إلا أن طريقة قياس فرق الكمون على السطح بين القطب المعدني و الكتروليت تبقى صعبة. [36]

خلاصة:

في هذا الفصل إمكانية معرفتنا بقائمة الجهود الكهروكيميائية القياسية تسمح لنا بحساب الجهد الأقصى لبطارية أو مركم . و تعطي الجهود اللازمة في عمليات التحليل الكهربائي وكذلك الجهود اللازمة لشحن المركمات . بالإضافة إلى ذلك فهي تحدد اتجاه تفاعل كيميائي وشدته. فإذا خلطنا مادتين في تفاعل أكسدة-اختزال في محلول فإن المادة ذات جهد كهروكيميائي عالي سوف تختزل بينما تتأكسد المادة ذات جهد كيميائي منخفض ،وفي نفس الوقت تشكل قائمة الجهود القياسية تدريجا لنباله للمعادن: "معدن نبيل جدا"، "معدن نبيل"، "معدن أقل نباله"، "معدن غير نبيل" وذلك بالنسبة إلى ميل المعدن للتأكسد في حمض، فالمعدن النبيل يقاوم الحمض. ونجد أن الجهد القياسي لمعدن نبيل تكون إشارته موجبة ، بينما تتميز المعادن غير النبيلة بإشارة سالبة للجهد. لذلك تذوب المعادن غير النبيلة في الأحماض بسبب وجود أيونات الهيدروجين H^+ . بينما تذوب المعادن النبيلة في الأحماض المؤكسدة فقط. زيادة عن ذلك نلاحظ أن الجهد القياسي للهيدروجين مساويا للصفر، ذلك طبقا لتعريف العلماء له عند اختيارهم له كمرجع لمعايرة باقي المواد. فنرى كل المواد التي تسبق الهيدروجين لها جهد قياسي موجب، بينما جميع المواد في القائمة

التي تأتي بعد الهيدروجين فهي ذات جهد قياسي سالب.

جدول 1: جهود الإرجاع القياسية في محلول مائي عند درجة الحرارة 25°C

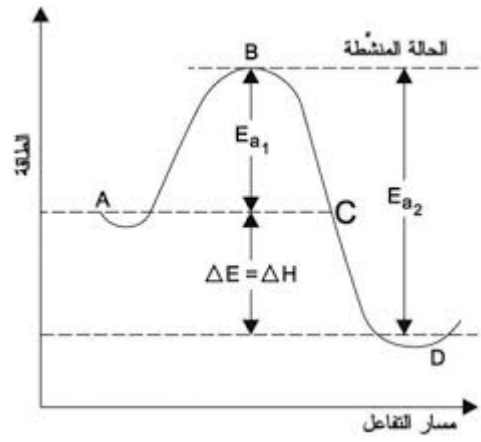
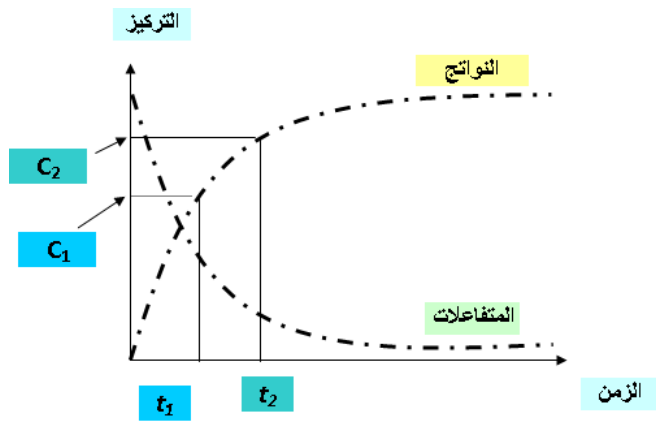
الجهد القياسي (فولت) E°	نصف التفاعل عند الكاثود (الإرجاع)
-3.04	$\text{Li(aq)} + \text{e} \rightarrow \text{Li}^{-}(\text{s})$
-2.92	$\text{K}^{+}(\text{aq}) + \text{e} \rightarrow \text{K}(\text{s})$
-2.76	$\text{Ca}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{e} \rightarrow \text{Ca}(\text{s})$
-2.71	$\text{Na}(\text{aq}) + \text{e} \rightarrow \text{Na}(\text{s})$
-2.38	$\text{Mg}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{e} \rightarrow \text{Mg}(\text{s})$
-1.66	$3\text{AP}^{+}(\text{aq}) + 3\text{e} \rightarrow \text{AP}(\text{s})$
-0.83	$2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^{-}(\text{aq})$
-0.76	$\text{Zn}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$
-0.74	$\text{Cr}^{+3}(\text{aq}) + 3\text{e} \rightarrow \text{Cr}(\text{s})$
-0.41	$\text{Fe}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$
-0.40	$\text{Cd}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{e} \rightarrow \text{Cd}(\text{s})$
-0.23	$\text{Ni}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{e} \rightarrow \text{Ni}(\text{s})$
-0.14	$\text{Sn}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{e} \rightarrow \text{Sn}(\text{s})$
-0.13	$\text{Pb}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}(\text{s})$
-0.04	$\text{Fe}^{+3}(\text{aq}) + 3\text{e} \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$
0.00	$2\text{H}^{+}(\text{aq}) + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$
0.34	$\text{Cu}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$
0.54	$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e} \rightarrow 2\text{I}^{-}(\text{aq})$
0.80	$\text{Ag}^{+}(\text{aq}) + \text{e} \rightarrow \text{Ag}(\text{s})$
0.85	$\text{Hg}^{+2}(\text{aq}) + 2\text{e} \rightarrow \text{Hg}(\text{l})$
1.07	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Br}^{-}(\text{aq})$
1.23	$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^{+}(\text{aq}) + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
1.36	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Cl}^{-}(\text{aq})$
2.87	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e} \rightarrow 2\text{F}^{-}(\text{aq})$

الشكل (1-1): جدول يبين جهود الإرجاع القياسية

أما جهد الاختزال في الكيمياء الكهربائية لنظام كهروكيميائي هو جهد اختزال أحد المواد مقاسا في الظروف القياسية بالمقارنة بنصف خلية قياسية. في الأنظمة الحيوية (البيولوجية) يعرف جهد الاختزال القياسي عند قيمة (pH = 7,0) ويقاس بالمقارنة لقطب قياسي للهيدروجين وضغط جزئي للهيدروجين قدره 1 ضغط جوي. (القيمة pH = 7 تسمى بالعربية أس هيدروجيني أو باهاء، وعندما يكون "الأس الهيدروجيني" مساويا 7 يكون الماء نقيا متعادلا (أي لا حمضي، ولا قلوي). [37]

الفصل الثالث

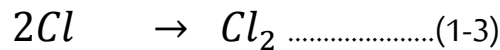
الجانِب الكهروكيميائي لخلية الوقود



تمهيد :

لدراسة الجانب الرياضي لخلايا الوقود كان لزاما علينا دراسة بعض فروع الكيمياء الفيزيائية مثل ما سبق الديناميكا الحرارية ، ولعل من الفروع التي تنبني عليها هذه الدراسة الكيمياء الحركية وهي فرع من فروع الكيمياء الفيزيائية تختص بدراسة سرعة التفاعلات الكيميائية وآلياتها . و تختلف عن الديناميكا الحرارية بأنها تهتم فقط بالحالة الابتدائية والنهائية لأي نظام، ودراسة علاقات الطاقة بين المواد المتفاعلة و النواتج و لا تختص بميكانيكية التحول أو الزمن اللازم لذلك. في حين تعتبر مكمل للديناميكا الحرارية .

ومع أهميتها البالغة في الدراسة ، إلا أن القوانين التي تحكم هذا الفرع ليست صالحة التطبيق على كل التفاعلات الكيميائية فهناك بعض التفاعلات التي تتميز بسرعة فائقة جدا لا يمكن قياسها ، لذلك لابد من إتباع طرق أخرى (التفاعلات الأيونية أو التفاعلات اللحظية – الانفجار.....) في حين ان التفاعلات البطيئة التي تتطلب أيام و شهور أو أعوام ليتغير فيها احد المعاملات (المتغيرات) ، في هذا النوع يكون الحساب فيها سهل جدا ، وكمثال على ذلك تفاعل الأكسجين مع الهيدروجين لإعطاء الماء دون تدخل مساعد. لا يمكن التنبؤ بسرعة التفاعل في هذه الحالة من الجهة النظرية لهذا يجب تعيين سرعة التفاعلات الكيميائية عمليا وغالبا ما تكون التفاعلات معقدة فمعظمها يكون سلسلة من التفاعلات الكيميائية الأولية البسيطة التي تكون في مجموعها تفاعل تام .



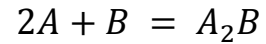
تؤخذ هذه الخطوات في مجموعها لأي تفاعل (ميكانيكية التفاعل)

1-3 - سرعة التفاعل:

يعبر عن سرعة التفاعل :

1- معرفة تراكيز احد المواد المتفاعلة والنااتجة من التفاعل العام.

2- المعدل الزمني للتغير في تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة. مثل



سرعة التفاعل بالمعدل الزمني لاختفاء المادة A كمايلي : $\frac{-dC_A}{dt}$

سرعة التفاعل بالمعدل الزمني باختفاء المادة B : $\frac{-dC_B}{dt}$

الإشارة السالبة تعني أن التركيز يتناقص مع الزمن

كما يمكن التعبير عن السرعة الناتج (A_2B) : $\frac{dC_{A_2B}}{dt}$

الإشارة الموجبة تعني أن تركيز A_2B يزيد مع الزمن، من مثال السابق نلاحظ أن

السرعة التفاعلات الكيميائية 1,2,3 غير متساوية لان سرعة اختفاء A ضعف سرعة اختفاء B وضعف سرعة تكوين الناتج A_2B .

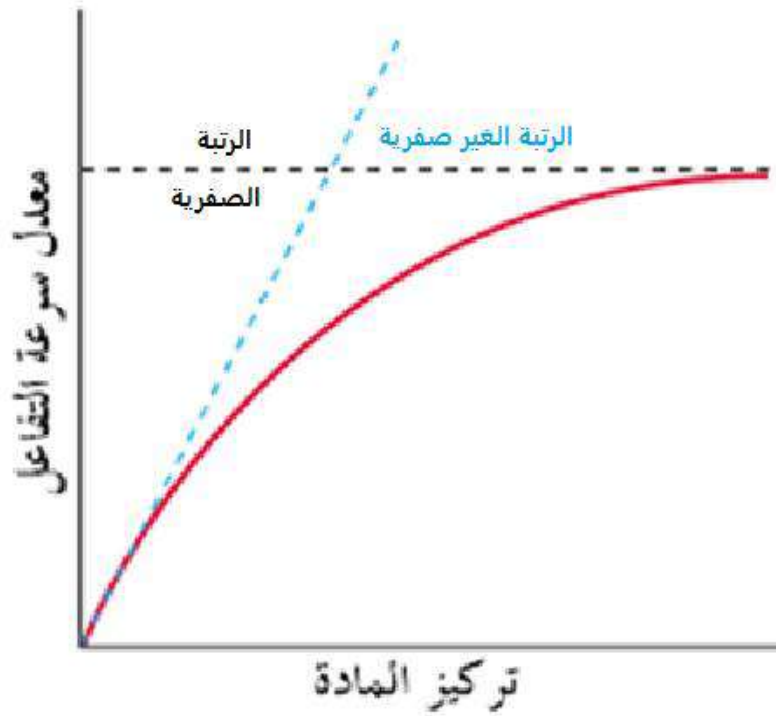
$$\frac{-dcA}{dt} = \frac{-2dcB}{dt} = \frac{2 dcA_2B}{dt} \dots\dots\dots(3-3)$$

لهذا من المهم أن تحدد المادة التي تؤخذ في الاعتبار عند التعبير عن سرعة التفاعل. ويستحسن استعمال وحدات تركيز المكافئ بدلالة التركيز الجزيئات جرامي.

في التعبير عن السرعة (إذا كانت x عدد المكافئات في اللتر التي تتفاعل في t فإن $\frac{dx}{dt}$ هو التعبير الأنسب)، بالموازات مع التغيير في التركيز فان هنالك متغيرات أخرى يمكن استعمالها في التعبير عن السرعة مثل الضغط في حالة التفاعلات الغازية و الدوران الضوئي في حالة التفاعلات التي تتضمن مواد نشطة ضوئيا و تعتمد هذه المتغيرات دائما على تركيز المواد المتفاعلة اعتمادا خطيا في العادة، ولهذا يمكن أن تعامل كأنها مكافئة للتركيز.

بافتراض أن العلاقة بين تركيز المواد المتفاعلة و الناتجة مع الزمن علاقة خطية بالنسبة لتفاعل ما $A \rightarrow B$ فان سرعة التفاعل بالمعدل الزمني للتغير في تركيز المواد المتفاعلة والناتجة هو $\left[\frac{-dCA}{dt}, \frac{+dCB}{dt} \right]$ تكون من التفاعلات ذات الرتبة الصفر لأنها تفاعلات لا تعتمد سرعتها على تركيز المواد المتفاعلة حيث (n=0) بالتعويض في المعادلة السابقة نحصل على المعادلة $\frac{dx}{dt} = K$

أما التفاعلات ليست من رتبة الصفر هي التفاعلات التي يكون هنالك علاقة بين التركيز و الزمن علاقة خطية ويكون الميل المنحني يساوي السرعة .



الشكل (3-13): منحنى يوضح معدل سرعة التفاعل بدلالة تركيز المادة.....[34]

2-3-2- العوامل التي تؤثر على سرعة التفاعل :

تعتمد سرعة التفاعلات على عدة عوامل أهمها:

1-2-3- طبيعة المواد المتفاعلة: تتغير سرعة التفاعل تبعا لطبيعة وطور المواد المتفاعلة (غاز-سائل-صلب) ونوعها (أيون - جزيء متعادل- شق حر) أيضا لتركيبها الكيميائي .

2-2-3- درجة الحرارة: تعتبر درجة الحرارة عامل ذو تأثير بالغ الأهمية في كل العمليات والتفاعلات الفيزيائية والكيميائية، لذلك فعلاقة سرعة التفاعل بدرجة الحرارة علاقة طردية بحيث أنها أحيانا تتضاعف مرتين أو ثلاث مرات لكل زيادة في درجة الحرارة قدرها 10°C .

3-2-3- التركيز: تكون سرعة التفاعل الكيميائي دالة لتركيز بعض أو كل المواد المشتركة في التفاعل وعادة تكون المواد المتفاعلة فقط. والزيادة في تركيز المواد المتفاعلة يزيد غالبا من سرعة التفاعل وتكون أعلى ما يمكن في البداية ثم تقل تدريجيا مع الزمن كلما استهلكت المواد المتفاعلة وتحتاج إلى وقت لا نهائي لكي تصل نظريا إلى الصفر ، أما عمليا تصبح السرعة أقل ما يمكن بعد فترة معينة ويصبح من المستحيل قياس سرعة التفاعل .

4-2-3-الضغط و الحجم : عند دراسة التفاعلات الغازية يلزم تثبيت حجم النظام أو ضغطه وابطسها تثبيت النظام الغازي في الوعاء الحاوي ثم تدرس الزيادة في الضغط مع الزمن وغالبا ما تكون دالة للتغير في التركيز مع الزمن أما التفاعلات التي تتم في الأنظمة السائلة والصلبة يسهل التحكم في الضغط .

5-2-3-العوامل المساعدة: تتأثر الكثير من التفاعلات بمواد صغيرة لها القدرة على إسراع أو إبطاء سرعة هذه التفاعلات ويطلق عليها بالعوامل المساعدة كما تعرف التفاعلات التي تتأثر بها بالتفاعلات المحفزة ويطلق على هذه الظاهرة اسم الحفز أو التحفيز، و المحفز هو المادة التي تستعمل أثناء تفاعل كيميائي وتسترد في نهاية التفاعل بدون أي تغير، وإذا سبب هذا العامل زيادة في سرعة التفاعل يسمى عامل مساعد موجب أما العكس يعرف بالعامل المساعد السالب.

6-2-3-وسط التفاعل : يكون للوسط الذي تتم فيه التفاعلات تأثير كبير على السرعة باعتباره عامل مساعد أو وسط حاوي للتفاعلات .

7-2-3-سطح التلامس : يعد سطح التلامس عامل مهم في التفاعلات الكهروكيميائية سواء من ناحية مساحة السطح أو من جهة دور العوامل البيئية المحيطة بالمتفاعلات خصوصا في حالة احد السطحين يكون عبارة عن سائل.

8-2-3 - قانون السرعة : تسمى العلاقة الأساسية القائمة بين السرعة والتركيز بقانون السرعة أو بالمعادلة الحركية وعموما لا يمكن التنبؤ بقانون السرعة بمجرد معرفة المعادلة الكيميائية الموزونة وهذا راجع لميكانيكية التفاعل، فمثلا تفاعل الهيدروجين مع اليود عبارة عن تصادمات ثنائية بين جزيء واحد، في حين الهيدروجين و البروم يكون بصورة معقدة تتضمن تفكك جزيئات البروم إلى ذرات يتبعها تفاعل بين هذه الذرات و الجزيئات .

3-3- الطرق العملية لقياس سرعة التفاعل :

يمكن تعيين سرعة التفاعل بدراسة التركيز كدالة للزمن عند درجة حرارة ثابتة وذلك بأخذ مخلوط التفاعل بتركيزات ابتدائية معينة ويوضع في حمام ذو درجة حرارة ثابتة وتقاس زيادة تركيز المواد الناتجة والنقص للمواد المتفاعلة مع الزمن، ومن هذه النتائج يمكن استنتاج السلوك الحركي

للتفاعل وكذلك قانون السرعة ، وتتعلق السرعة بصفة مباشرة على درجة الحرارة وهناك طريقتين لتوضيح هذه العلاقة (الطريقة الكيميائية والطريقة الطبيعية).

4-3-4 الدراسة الترموديناميكية لخلايا الوقود الهيدروجينية :

تعني دراسة آلية التفاعلات الكهروكيميائية والحرارية والكهربائية لبيان الأداء وكفاءة خلايا الوقود-
1-4-3 الطاقة الحرة (جيبس) :

هي الطاقة الفعلية لإنتاج عمل خارجي من خلية الوقود، دون التطرق إلى ما يصرف من هذه الطاقة لتغيير الضغط والحجم، وهي عبارة عن طاقة الالكترونات الجارية في الدارة الخارجية وتقاس بـ (kJ/mol) ، كما تعرف على أنها طاقة التفاعل الكيميائي الكلي للأنتالبي ΔH_f ناقص المفايد الأنتروبية ΔS ، وتكتب على الشكل الآتي:

$$\Delta G_f = \Delta G_f(products) - \Delta G_f(reactant).....(4-3)$$

حيث الطاقة الحرة الناتجة عن الطاقة الكيميائية الكلية المتحررة في التفاعل تمثل المحتوى الحراري ΔH_f ، الطاقة الحرة التي تتحول إلى طاقة كهربائية ممثلة بطاقة جيبس الحرة ΔG_f .

إذا تفاعل واحد مول من الهيدروجين ونفرض أن ذرات هذا المول كلها تفاعلت عند القطب المصعد هو ثابت فاراداي إذا $N \times e$ عدد أفوقادرو، N من الالكترونات $(N \times 2e)$ فإننا نحصل على

$$[F] = \frac{J}{v.mole}$$

اختلاف التوتر بين المهبط والمصعد هو فرق الجهد E سيكون لدينا:

$$\text{التوتر} \times \text{التيار} = \text{العمل الكهربائي} / \text{العمل الكهربائي هو } (-2EF)$$

من جهة أخرى العمل الكهربائي هو الفرق في الطاقة الحرة الناتجة عن التفاعلات التي حدثت في الخلية:

$$\Delta G_f = -2F\Delta E \Rightarrow E = -\frac{\Delta G_f}{2F}.....(5-3)$$

2-4-3- طاقة جيبس الحرة والخلية الكهروكيميائية :

خلال تشغيل خلية كهروكيميائية تتحول الطاقة الكيميائية المخزنة إلى طاقة كهربائية ونحسبها بحاصل ضرب القوة الدافعة الكهربائية في كمية الشحنة الكهربائية المارة خارج الخلية

$$\text{Electrical energy} = E_{cell} \cdot C_{trans} \dots\dots\dots (6-3)$$

E_{cell} جهد الخلية بالفولت ✓

C_{trans} التيار المار خارج الخلية عبر الزمن ونقيسه بالكولوم. كما يمكن تعيينه بحاصل ضرب عدد الالكترونات ب المول التي مرت خلال الفترة الزمنية مضروباً في ثابت فاراداي F. ✓

القوة الدافعة الكهربائية (emf) للخلية نظريا هي عبارة عن المجموع الجبري للجهود القياسية للقطبين أما عمليا فتمثل الجهد الأقصى بين القطبين عند عدم مرور التيار الكهربائي (جهد الدارة المفتوحة) ويمكن منها حساب أقصى طاقة كهربائية متحصل عليها من تفاعل كهروكيميائي. وتسمى هذه الطاقة "الشغل الكهربائي" ويعبر عنه بالمعادلة الآتية:

$$W_{max} = W_{electrical} = -nFE_{cell} \dots\dots\dots (7-3)$$

حيث الشغل معرف هنا كشغل موجب الإشارة، أي شغل مؤدى على النظام. وقد اتفق العلماء على أن يكون الشغل ذو إشارة موجبة إذا كان الشغل ناتجا من النظام (كما هو الحال في معادلتنا هنا)، يمكننا الاستفادة بالشغل الناتج في تغذية حمل كهربائي، ونظرا لكون طاقة جيبس الحرة هي أقصى كمية شغل يمكن الحصول عليها من نظام، فيمكننا كتابة المعادلة على النحو التالي:

$$\Delta G = -nFE_{cell} \dots\dots\dots (8-3) \quad n \text{ يساوي عدد المولات من الالكترونات.}$$

ينتج جهد موجب الإشارة تغيرا سالبا في طاقة جيبس الحرة، و عندما يكون جهد الخلية موجب الشحنة يكون مقترنا بتيار كهربائي من المهبط إلى المصعد خلال السلك خارج الخلية. وفي حالة التغلب على تيار الخلية عن طريق توصيلها بمصدر جهد أكبر خارجي، فيمر فيها تيار كهربائي في عكس الاتجاه، عندئذ نكون قد أدينا شغلا في الخلية، وتحدث في تلك الحالة عن عملية "التحليل الكهربائي"، ويمكن بواسطة تفاعل كيميائي كهربائي ذاتي (وهو تغير في طاقة جيبس الحرة أقل من الصفر) توليد تيار كهربائي في خلية كهر وكيميائية. وهذا هو مبدأ جميع البطاريات وخلايا الوقود.

ومثلا يمكن اتحاد غاز الأوكسجين O_2 وغاز الهيدروجين H_2 في خلية وقود فيتكون ماء وتنتشر طاقة عن هذا التفاعل (تفاعل ناشر للحرارة) ، وهو مثال ينتج طاقة كهربائية وطاقة حرارية في نفس الوقت، وعلى العكس بالنسبة إلى تفاعل كهروكيميائي غير ذاتي، فيمكن تسييره عن طريق توصيله بمصدر كهربائي ذو جهد كهربائي أعلى. فيحدث تحليل كهربائي للماء، وينفصل غاز الأوكسجين عن غاز الهيدروجين . علاقة ثابت التوازن K و طاقة جيبس الحرة لخلية كهروكيميائية هي كالآتي:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K) = -nFE_{cell}^\circ \dots\dots\dots(9-3)$$

$$E_{cell}^\circ = \frac{RT}{nF} \ln(K) \dots\dots\dots(10-3)$$

3-4-3 - العلاقة بين طاقة جيبس وجهد الخلية:

$$\Delta G = -zE_{electrode}F \dots\dots\dots (11-3)$$

$$\Delta G = -zE_{cell}F \dots\dots\dots (12-3)$$

حيث: Z عدد الالكترونات المنتقلة (المشاركة) في تفاعل الخلية الموزونة

F: ثابت فاراداي يساوي (96500)

E: جهد القطب أو الخلية ويحسب من معادلة نرنست

$$E = E^\circ - RT \ln Q \dots\dots\dots(13-3)$$

العبارة ($\Delta G = -zEF$) تمثل العلاقة بين الكيمياء الكهربائية والديناميكا الحرارية، وبالاعتماد

عليها يمكن تعيين بعض القيم الحرارية من قيمة القوة الدافعة الكهربائية المقاسة وفي الظروف

القياسية ($a = 1, P = 1atm, T = 25C^\circ$)

$$\Delta G = -zEF \Rightarrow \Delta G^\circ = -zE_{electrode}^\circ F \dots\dots\dots (14-3) \text{ نكتب}$$

$$\Delta G^\circ = -zE_{cell}^\circ F \dots\dots\dots(15-3)$$

$$E_{cell}^\circ = E_{cathode}^\circ - E_{anode}^\circ \dots\dots\dots(16-3)$$

إذا كان التفاعل يتم تلقائيا يكون مصحوبا بنقص في الطاقة الحرة $-\Delta G$

إذا كان التفاعل يتم بشكل غير تلقائي يكون مصحوبا بزيادة في الطاقة الحرة ΔG +

إذا كان التفاعل في حالة اتزان لا يكون تغير في الطاقة الحرة $\Delta G = 0$ [40]

جدول 2 : علاقة بين طاقة جيبس وجهد الخلية ومعرفة نوع التفاعل

نوع التفاعل	
تلقائي	-
غير تلقائي	+
في حالة توازن	0

3-5- العلاقة بين القوة الدافعة الكهربائية و خواص الديناميكا الحرارية :

(التغير في المحتوى الحراري ΔH ، التغير في الإنتروبيا ΔS)

من الديناميكا الحرارية فان العلاقة بين التغير في الطاقة الحرة (ΔG) لاي عملية ما والتغير

في المحتوى الحراري (ΔH) لهذه العملية يحدد من معادلة جيبس -هلمهولتز

(Gibbs . Helmholtz Equation) عند نفس درجة الحرارة :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \dots\dots\dots(17-3)$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \dots\dots\dots(18-3)$$

علما ان التغير في الأنتروبي (ΔS) يساوي :

$$\Delta S = ZF \left(\frac{dE}{dT} \right) \dots\dots\dots(19-3)$$

المعامل الحراري للخلية ويسمى بالمعامل الحراري للقوة الدافعة الكهربائية $\left(\frac{dE}{dT} \right)$:

$$\left(\frac{dE}{dT} \right) \Rightarrow \begin{cases} \left(\frac{dE}{dT} \right) \geq 0 \text{ (الخلية تمتص طاقة حرارية من المحيط)} \\ \wedge \\ \left(\frac{dE}{dT} \right) \leq 0 \text{ (الخلية تطرد طاقة حرارية من المحيط)} \end{cases}$$

نعوض المعادلة: $\Delta S = ZF \left(\frac{dE}{dT} \right)$ في المعادلة $\Delta H = \Delta G + T\Delta S$

$$\Delta H = \Delta G + T \left[ZF \left(\frac{dE}{dT} \right) \right] \dots \dots \dots (20-3)$$

مما سبق فان العلاقة بين القوة الدافعة الكهربية (E) لخلية ما ، والتغير في الطاقة الحرة (ΔG) لهذه الخلية :

$$\Delta G = -ZEF \dots \dots \dots (21-3)$$

بالتعويض معادلتين (21-3) في (20-3) نجد

$$\begin{cases} \Delta H = \Delta G + T \left[ZF \left(\frac{dE}{dT} \right) \right] \\ \Delta G = -ZEF \end{cases} \wedge$$

بتعويض عن قيمة ΔG من المعادلة الثانية في المعادلة الاولى :

$$\Delta H = -ZEF + T \left[ZF \left(\frac{dE}{dT} \right) \right] \Rightarrow \Delta H = -ZEF + ZFT \left[\left(\frac{dE}{dT} \right) \right]$$

وبترتيب العلاقة الأخيرة نتحصل على صور مختلفة لها كما يلي :

$$\Delta H = \Delta G + ZFT \left(\frac{dE}{dT} \right)$$

$$\Delta H = -ZEF + ZFT \left(\frac{dE}{dT} \right)$$

$$\Delta H = -ZF \left[E - T \left(\frac{dE}{dT} \right) \right]$$

$$\Delta H = ZF \left[-E + T \left(\frac{dE}{dT} \right) \right]$$

$$\Delta H = ZF \left[T \left(\frac{dE}{dT} \right) - E \right] \dots\dots\dots (22-3)$$

و بناء على ذلك فإنه باستخدام أي من الصور السابقة فإنه يمكن تعيين التغير في المحتوى الحراري الأنتالبي (ΔH) لتفاعل ما بمعرفة القوة الدافعة الكهربية (E) للخلية ومعامل تأثير درجة الحرارة $\left(\frac{dE}{dT} \right)$ على القوة الدافعة الكهربية.

وإذا عبر عن (E) بالفولت، (F) بالفاراداي، فإن (ΔH) تكون بالجول

ومن العلاقتين السابقتين نناقش تغير معدل القوة الدافعة الكهربية .

$$\Delta H = \Delta G + ZFT \left(\frac{dE}{dT} \right) \dots\dots\dots (23-3)$$

$$\Delta S = ZF \left(\frac{dE}{dT} \right) \dots\dots\dots (24-3)$$

فإن $\left(\frac{dE}{dT} \right)$ يعبر عن معدل التغير في القوة الدافعة الكهربية بالنسبة لدرجة الحرارة، وهذا يعني ان التغير في جهد الخلية يتغير تبعاً لدرجة الحرارة، وناتج هذا التغير يكون واضح عند حساب كل من التغير في الأنتالبي والتغير في الأنتروبي .

وفي حالة $\left(\frac{dE}{dT} \right) = 0$ فإن :

$$\left(\frac{dE}{dT} \right) = 0 \Rightarrow E(T) = cte$$

$$\Delta H = \Delta G + ZFT \left(\frac{dE}{dT} \right) \Rightarrow \begin{cases} \left(\frac{dE}{dT} \right) = 0 \\ \wedge \\ \Delta H = \Delta G \end{cases}$$

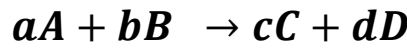
بناء على هذه النتيجة $\Delta H = \Delta G$ مع العلم ان درجة الحرارة متغيرة واذا تم تفسير هذه النتيجة بإسقاطها على عمل الخلية فإنه يمكن استنتاج انه هناك ضياع مجهول في الطاقة .

❖ ومن خلال الدراسة السابقة في هذا الجزء يمكننا حساب $(\Delta H, \Delta G, \Delta S)$ لتفاعل خلية كهروكيميائية بالاعتماد على قياسات القوة الدافعة الكهربية كذلك المعامل الحراري للقوة الدافعة الكهربية $\left(\frac{dE}{dT}\right)$ ، ونظرا لان هذه الطريقة تكون دائما أكثر ملاءمة للحصول على هذه الخواص الديناميكية الحرارية من طريقة القياسات السعيرية المباشرة ، أمكن الحصول على كثير من المعلومات الديناميكية الحرارية لأنظمة تتضمن ايونات في محاليل مائية.

3-5-1- معادلة نرنست:

تعتبر هذه المعادلة ربط بين الجانب الكهربائي والجانب الحراري للخلية ، لذلك يمكن بالإعتماد عليها استنتاج معادلة جهد القطب بواسطة الخواص الديناميكية الحرارية ، فجهود الأقطاب الفردية والخلايا الكهروكيميائية تعتمد على طبيعة ونوعية الأقطاب بالإضافة إلى ذلك تعتمد على درجة حرارة و نشاط المحاليل الكهربية المستخدمة في الخلايا . وبناءا عليها يمكن استنتاج القوة الدافعة الكهربية .

تغير الطاقة الحرة للتفاعلات الكهروكيميائية بدلالة نشاط المواد الناتجة و المتفاعلة يصف بالمعادلة التالية :



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \dots\dots\dots (25-3)$$

$$\Delta G = -n E F \quad \text{و من جهة أخرى نعلم أن:}$$

$$\Delta G^\circ = -n E^\circ F \quad \text{وفي الحالة القياسية:}$$

وبالتعويض في المعادلة :

$$-n E F = -n E^\circ F + RT \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \dots\dots\dots (26-3)$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \left[\ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \right] \dots\dots\dots (27-3)$$

حسب خواص دوال اللوغاريتم يمكن كتابة العلاقة الاتية :

$$\log_{10} \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \frac{\text{Ln} \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}}{\ln 10} \Rightarrow$$

$$\text{Ln} \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \ln 10 \cdot \log_{10} \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \Rightarrow$$

$$\text{Ln} \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = 2.30258 \log_{10} \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

بالتعويض في علاقة الجهد :

$$E = E^\circ - \frac{2.303}{nF} \left[\log_{10} \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \right] \dots \dots \dots (28-3)$$

نلاحظ أن المعامل $\left(\frac{2.303 RT}{F} \right)$ يكون ثابتا عند ثبوت درجة الحرارة المطلوبة للتفاعل:

$$\left(\frac{2.303 RT}{F} \right) = (2.303 \times \left(\frac{8.315}{96500} \right) T = 1.9841 \cdot 10^{-4} T$$

وتوجد جداول معتمدة في كتب الديناميكا الحرارية تعطي هذا المعامل لمتفاعلات مختلفة ولمجال تجريبي من درجات الحرارة.

3-6- تطبيق معادلة نرنست لحساب جهد القطب :

معادلة نرنست تبين العلاقة بين توتر الدارة المفتوحة أو القوة الدافعة الكهربائية (E°) في الشروط النظامية $(T = 25^\circ\text{C}, P = 1\text{atm}, a = 1)$ ، وفي حالة اختلال الشروط النظامية فان نفس المعادلة تصبح تصف سلوك توتر العمل لخلية الوقود (E) في درجات حرارة وضغوط مختلفة . ويمكن كتابة طاقة التفاعل الكيميائي (Q) لخلية الوقود حسب نرنست كالآتي:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \dots \dots \dots (29-3)$$

حيث ان n : عدد الالكترونات المتحركة (المشاركة) في تفاعل الخلية الموزون

F : ثابت فاراداي يساوي (96500 C/mo)

E : جهد القطب أو الخلية ويحسب من معادلة نرنست

R : ثابت الغازات المثالية 8.31 J/K.mol

$$2.3 \frac{RT}{F} = 0.059 \cong 0.06 \Rightarrow E = E^\circ - \frac{0.06}{n} \log Q \dots\dots\dots(30-3)$$

لأجل فهم تغير الجهد يجدر بنا مناقشة رياضية لمعادلة نرنست حيث يتضح لنا تأثير قيمة درجة الحرارة على قيمة جهد الخلية.

$$\Delta G^\circ = -zE^\circ F \rightarrow E^\circ = -\Delta G^\circ / zF \dots\dots\dots(31-3)$$

3-6-1 تطبيق معادلة نرنست لإيجاد العلاقة بين الجهد والتركيز:

لدينا جهد الخلية يعبر عليه بالعلاقة التالية :

$$E_{cell} = E_{cathode} - E_{anode} \dots\dots\dots(32-3)$$

جهد الخلية لحظة التوصيل او الجهد العملي تحدده معادلة نرنست:

$$E_{cell} = E_{cell}^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q \dots\dots\dots(33-3)$$

E° يعبر عن جهد الخلية القياسي

تمكننا معادلة نرنست من توضيح جهد أي قطب أو جهد أي خلية يعتمد على درجة الحرارة وكذلك على فعالية المحاليل المستخدمة، والطاقة الحرة للخلية تحدد وفق العلاقة الاتية والتي تسمى معادلة فانت هوف:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \dots\dots\dots(34-3)$$

عند التوازن حيث يتساوى التيار والتيار العكسي أو بصورة أخرى تتساوى السرعة الأمامية وهي سرعة المتفاعلات والسرعة العكسية (الخلفية) وهي سرعة النواتج، في هذه الحالة يكون التيار الصافي معدوم وبناءا على هذا الاستنتاج يمكن كذلك استنتاج:

$$\Delta G = 0 , E = 0 , Q = K \dots\dots\dots (35-3)$$

حيث في هذه الحالة K يسمى ثابت التوازن

Q ثابت التركيز

بالاستعانة بالمعادلتين (35-3 و 33-3) نكتب :

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q \Rightarrow E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln K = 0 \\ \wedge \\ \Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q \Rightarrow \Delta G^{\circ} + RT \ln K = 0 \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln K = 0 \Rightarrow E_{cell}^{\circ} = \frac{RT}{zF} \ln K \\ \wedge \\ \Delta G^{\circ} + RT \ln K = 0 \Rightarrow \Delta G^{\circ} = -RT \ln K \end{array} \right.$$

مما سبق أخذنا العلاقة بين طاقة جيبس الحرة وجهد الخلية:

$$\Delta G^{\circ} = -zE^{\circ}F \dots\dots\dots(35-3)$$

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K \dots\dots\dots(36-3)$$

$$\Rightarrow (36 - 3) = (35 - 3) \Rightarrow -zE^{\circ}F = -RT \ln K$$

$$\Rightarrow \ln K = \frac{zF}{RT} E^\circ \Rightarrow K = e^{\frac{zF}{RT} E^\circ} \dots\dots\dots(37-3)$$

معادلة كيرشهورف (Kirchhoff equation):

ينبني هذا القانون على قانون حفظ الطاقة ، وينص على انه في مسار مغلق ، أي الابتداء من نقطة و العودة إليها فإن مجموع فرق الجهد يساوي صفرا ، سواء أكان الجهد على مقاومة باستخدام قانون أوم (قانون القوة الدافعة الكهربائية) ، ومع الأخذ بعين الاعتبار اتجاه سير التيار .

$$\sum E = \sum IR \quad \wedge \quad \sum_{n=1}^N V_n = 0$$

حيث E تمثل القوة الدافعة الكهربائية .

$$\Delta H = \Delta U + T\Delta S$$

$$\Delta H = V\Delta P + T\Delta S$$

عند ثبوت الضغط ($P = cte$)

$$\Delta P = 0 \Rightarrow P = cte$$

$$\Delta H = T\Delta S \Rightarrow C_p\Delta T$$

$$\Delta H = \Delta H_1 - \Delta H_2 = C_p\Delta T$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \Delta C_p(T_2 - T_1)$$

$$\Delta C_p = \sum C_p(products) - \sum C_p(reactants)$$

أما بالنسبة لتغير الانتروبي (ΔS) نكتب :

$$T\Delta S \Rightarrow C_p\Delta T \Rightarrow \Delta S = \frac{C_p\Delta T}{T}$$

$$\Delta S = \frac{C_p\Delta T}{T} \Rightarrow \Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \Delta Cp \ln \frac{T_2}{T_1} \dots\dots\dots(38-3)$$

3-7- جهود الأقطاب القياسية و ثوابت الاتزان :

إن جهود الأقطاب القياسية والقوة الدافعة الكهربائية للخلايا تستخدم للحصول على ثوابت الاتزان. ومما سبق نجد أن ΔG° لأي تفاعل كهر وكيميائي يعطى بالمعادلة $\Delta G^\circ = n E^\circ F$ و ΔG° مرتبطة مع ثابت الاتزان للتفاعل الكهروكيميائي طبقا للمعادلة الآتية :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_a$$

ومن المعادلتين السابقتين ينتج:

$$\Delta G^\circ = n E^\circ F^\circ = -RT \ln K_a$$

$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K_a$$

$$K_a = e^{\frac{RT}{nF} E^\circ} \dots\dots\dots(39-3)$$

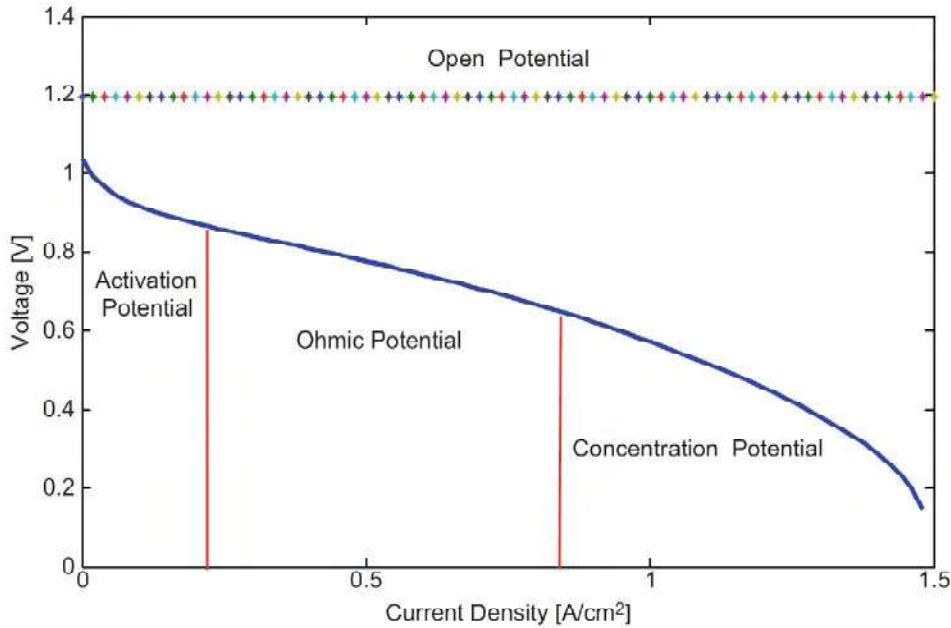
الخلايا الكهروكيميائية تحتوي على أنواع مختلفة من الأقطاب ، تختلف هذه الأخيرة على حسب الغرض المستعمل وتنقسم إلى سبعة أنواع، في حين دراستنا تركز على نوعين من الأقطاب ، أقطاب الأكسدة والاختزال و الأقطاب المعدنية المغموسة في محلول من أيوناتها، ومن خلال ما سبق يمكن حساب القوة الدافعة الكهربائية القياسية للخلية عند معرفة ثابت الاتزان، كما يمكن حساب ثابت الاتزان للتفاعل الكهروكيميائي عند معرفة قيمة E° للخلية بإتباع الخطوات الآتية :

- يقسم التفاعل الذي يحدث في الخلية إلى أكسدة واختزال بحيث يكون عدد الالكترونات المحررة من الأكسدة مساويا إلى المكتسبة في الاختزال.
- التفاعل العام للخلية يساوي المجموع الجبري لتفاعل الأكسدة والاختزال.
- الجهد القياسي للخلية يساوي المجموع الجبري لجهود الأقطاب القياسية المكونة لها.

[38]

8-3- المنحنى المميز لخلية الوقود:

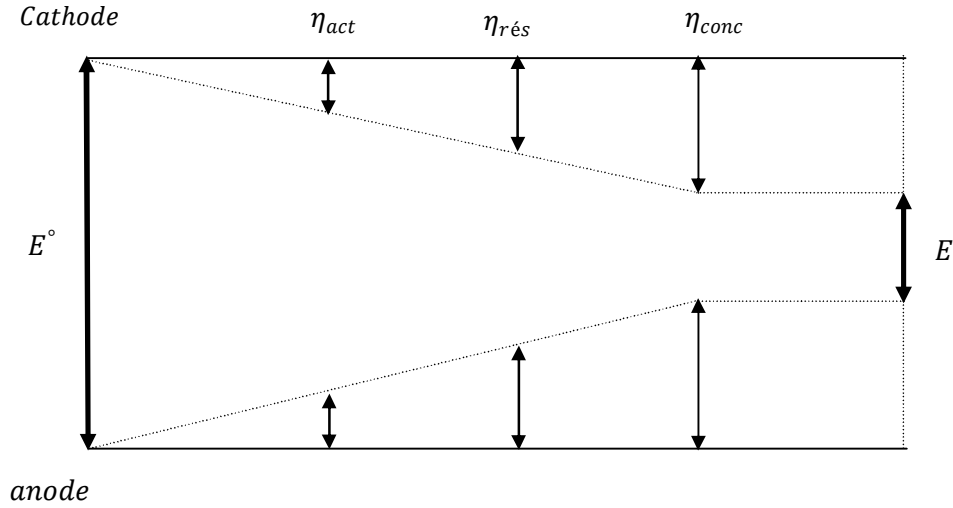
لتحسين كفاءة الخلية و المتمثل في الجهد المتولد يجب معالجة بعض الظواهر الفيزيائية أو الكيميائية التي تؤثر سلبا على هذا الجهد، وبرز هذه الظواهر ظاهرة التآكل حيث تعتبر عائق في طريق تحقيق هذه الكفاءة و هو تلف المعدن نتيجة التفاعل الكهروكيميائي مع المحيط خصوصا المعادن الأقل استقرارا بسبب حدوث تفاعلات الأكسدة و الاختزال (Redox). لذا يعتبر أكثر العوامل السلبية التي يجب علينا التصدي لها من خلال تغطية المعادن بطبقة معدنية أكثر نبالة من السابقة أو باستعمال مانعات ومثبطات التآكل ، بالإضافة إلى ذلك طاقة التنشيط وهي قدرة المواد للدخول في التفاعل وانجازه أو هي بئر كمون يتطلب من التفاعلات أن تمتلك أدنى حد من الطاقة لتجاوزه، فهذه الطاقة تتحكم في عمليات التأين أو تعادل الايونات حتى تكون عمليات الانتشار وبلوغ الذرات للمهبط سريعة. والمنحنى النظري المميز لخلايا الوقود يوضح سلوك الجهد الناتج من الخلية بدلالة كثافة التيار.



الشكل (2-3): منحنى المميز لخلية الوقود.....[35]

الشكل هو عبارة عن منحنى فرق الجهد بدلالة كثافة التيار، و يتم الاعتماد غالبا على منحنى (تيار- توتر) لمقارنة كفاءة خلايا الوقود مع غيرها من الأنظمة الكهربائية. يظهر على هذا المنحنى ثلاث مناطق متميزة في انحدار جهد الخلية (منطقة ١، منطقة ٢، منطقة ٣) وهذا بسبب

ضباعات الحمولة و الطاقة على مستوى الخلية والتي تتعدد أسبابها مثل ظروف التشغيل ، درجة الحرارة، الرطوبة، الحمل المطبق، ونسبة تدفق الوقود والمؤكسد. إلا أن الدراسات العملية والنظرية أعزت هذه الضباعات إلى ظواهر الاستقطاب الثلاث [47]



الشكل(3-3):صورة توضح منحني المميز لخلية الوقود على مستوى الأقطاب.....[35]

3-9-9- مفهوم ظاهرة الاستقطاب :

الاستقطاب هو ظاهرة فيزيائية تمثل انفصال الشحنات الموجبة والسالبة للمادة عن بعضها البعض داخل الخلية. وذلك عند ربط الخلية بحمل كهربائي يهبط توتر العمل من 60% إلى 70% من توتر الدارة المفتوحة وتسمى هذه الظاهرة بالضباعات للجهد لان القوة الدافعة الكهربائية للخلية هي فرق الجهد بين التفاعلين المصعدي و المهبطي ،وحالما يبدأ التيار الالكتروني للخلية بالسريان تقع بعض الظواهر العكسية بالقرب من القطبين حيث تعمل على مقاومة اتجاه سريان التيار وتعرف هذه الظاهرة باستقطاب القطبين وتعمل على جعل جهد المصعد أكثر مهبطية (أكثر ايجابية) وجعل جهد المهبط أكثر مصعدية (أكثر سالبية) .ونتيجة لذلك يأخذ فرق الجهد الكهربائي بين القطبين بالتلاشي وينقص مقدار التيار في الدارة المغلقة. [47]

3-9-1- استقطاب التفعيل (η_{act}):

هذا الاستقطاب ممثل على المنحني بالمنطقة (١) ، حيث يهبط التوتر بشكل مفاجئ ثم يتغير معدل الانحدار هذا إلى ميل اقل بسبب انتهاء مجال هذا الاستقطاب كمرحلة من مراحل

تشغيل الخلية، ويفسر هذا الاستقطاب بطاقة التنشيط التي تعتبر حاجز أمام بدء التفاعلات الكهروكيميائية بحيث يلزم طاقة ابتدائية لهذه العملية، وللتغلب أو التقليل من هذا الضياع يجب وضع تحسينات لخفض مستوى طاقة التنشيط، وقبة هذه التحسينات استعمال محفزات للتفاعل فالمحفز يسرع ولا يدخل في التفاعل مثل المعادن النبيلة والتي بدورها تعمل عدة ادوار تطرقنا إليها سابقا، وبالإضافة إلى هذا يمكن زيادة سرعة المتفاعلات بالطاقة الحركية العالية تزيد من قوة التصادم بين الذرات وهذا بحد ذاته محفز للتفاعلات وطاقة إضافية لخفض طاقة التنشيط يثبت بسبب الطاقة اللازمة لبداية التفاعل بين الغازات يرتبط مقدار الهبوط بنوع المحفزات وكثافة الهيدروجين و الأكسجين على سطح المحفزات وتعطى بمعادلة التالية: [47]

$$\eta_{act} = -0.9514 + T.0.00312 + T.7,4 \cdot 10^{-5} [\ln(C_{O_2}^*)] - 0.000187 \ln i$$

$$C_{O_2}^* = \frac{P_{O_2}}{5.08 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-498}{T}\right)}$$

$C_{O_2}^*$: تمثل كثافة الهيدروجين

i : تمثل التيار

3-9-2- الاستقطاب الأومي (η_{ohm}):

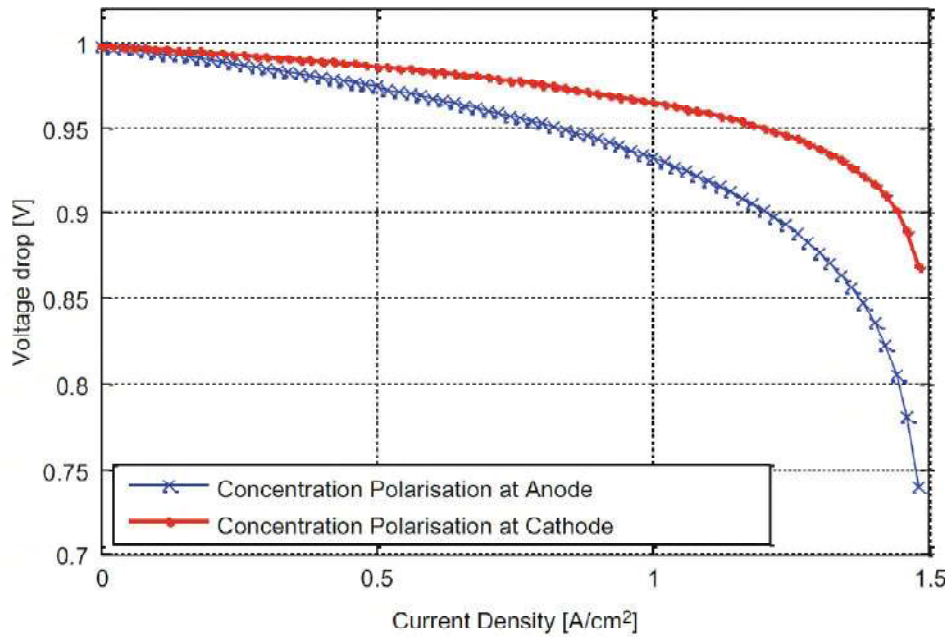
الاستقطاب الأومي أو الضياع بسبب المقاومة الأومية للالكتروليت ممثل على المنحني المميز بالمنطقة رقم (2)، وينشأ هذا الضياع بسبب هجرة الجسيمات المشحونة للالكتروليت الناتجة من تفاعلات الأكسدة والاختزال على القطبين، أثناء عبور هذه الجسيمات لهذا الوسط وكما هو معلوم فالالكتروليت وسط كهربائي فإنها تتعرض لمقاومة كهربائية حسب قوانين جول، هذه المقاومة تبطن من سرعة التفاعلات وتستهلك طاقة إضافية من طاقة الخلية وكل هذا يخلق هبوط في الجهد الكهربائي، وهذا الهبوط يكون خطيا يوافق العلاقة المعروفة بين الجهد والتيار [47]

$$\eta_{ohm} = -iR^{internal}$$

$$R^{internal} = 0.01605 - 3.5 \cdot 10^{-5}T + 8 \cdot 10^{-5}i$$

3-9-3- استقطاب التركيز (η_{con}):

هذا النوع من الاستقطاب ممثل في المنطقة الأخيرة (3) ، و غالبا يحدث عند كثافة التيار العالية، و يحدث بسبب عدم وصول غازات التفاعل إلى الأقطاب بشكل كاف والذي بدوره يرجع إلى عدة أسباب أبرزها زيادة نسبة احد المتفاعلات أو كلاهما على الحد المسموح به و الذي تضبطه المعادلة الكهروكيميائية



الشكل(3-4):منحنى علاقة الجهد بكثافة التيار.....[35]

فتصميم الخلية يسمح بخروج أو انسياب الغاز غير المتفاعل إلى خارج جسم الخلية رغم هذا فان جزء من هذا الغاز يبقى داخل طبقة الانتشار وهذا يؤدي إلى انسداد في مجاري التوزيع ويحدث ما يسمى باستقطاب التركيز ، ويحدث كذلك بوجود شوائب في الغازات والتي لها نفس الأثر بسد المجاري وكل هذا يؤدي إلى هبوط في جهد الخلية .

$$\eta_{con} = -\beta \ln \left(\ln 1 - \frac{I}{I_{max}} \right)$$

حيث: $\beta = 0.016V$ و $I_{max} = 1.5 \left(\frac{A}{cm^2} \right)$

وفي الأخير فان الجهد العملي أو جهد التشغيل يعبر عن الجهد الصافي بين الجهد النظري والضياعات في الجهد بسبب ظواهر الاستقطاب ويمكن صياغته وفق المعادلة النهائية لتوتر الخلية

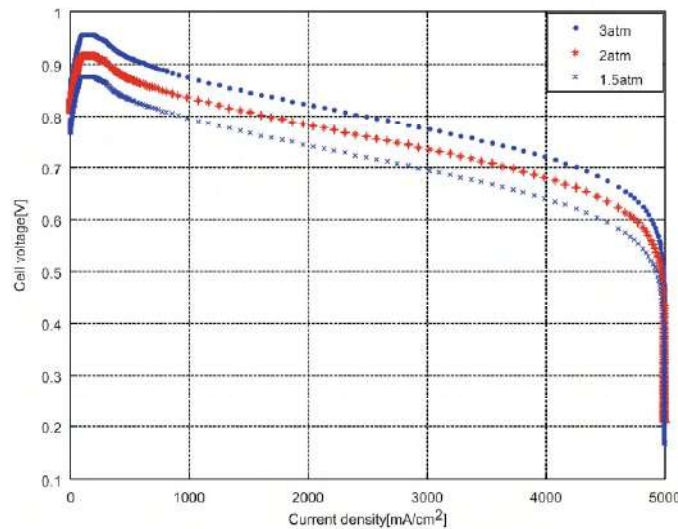
$$V = E + \eta_{ohm} + \eta_{act} + \eta_{con} \quad [42] \text{ على الشكل: [47]}$$

3-10- أثر الضغط ودرجة الحرارة على أداء خلايا الوقود:

تتأثر خلايا الوقود عامة بشكل كبير بظروف التشغيل المحيطة مثل الضغط pressure ودرجة الحرارة temperature ونسبة الرطوبة في الجو relative humidity، وحتى نستطيع الوصول إلى حالة التشغيل الأفضل والأقرب للمثالية لا بد أن ندرس تأثير هذه العوامل على أداء الخلية. و اثر هذه العوامل لازال قيد الدراسة والمناقشة، وفي دراسة أجراها معهد خلايا الوقود في فانكوفر كندا على خلية غشاء التبادل البروتوني PEMFC ذات مساحة فعالة بحدود 46 cm^2 عند درجة حرارة 70°C ونسبة رطوبة 100 % وعند ضغط متغير من 1 الى 3 ضغط جوي. حيث تم تغذية الخلية بهيدروجين نقي وهواء عبر نظام تحكم بالتدفق. كانت النتائج كما هي موضحة بالمنحنيات التجريبية الآتية [47]

أثر الضغط على جهد خلايا الوقود

الدراسات التجريبية لتأثير ضغط المتفاعلات أو الغازات على جهد خلية الوقود صنف PEMFC أعطت منحي يبرز أداء خلية الوقود عند قيم مختلفة للضغط ،

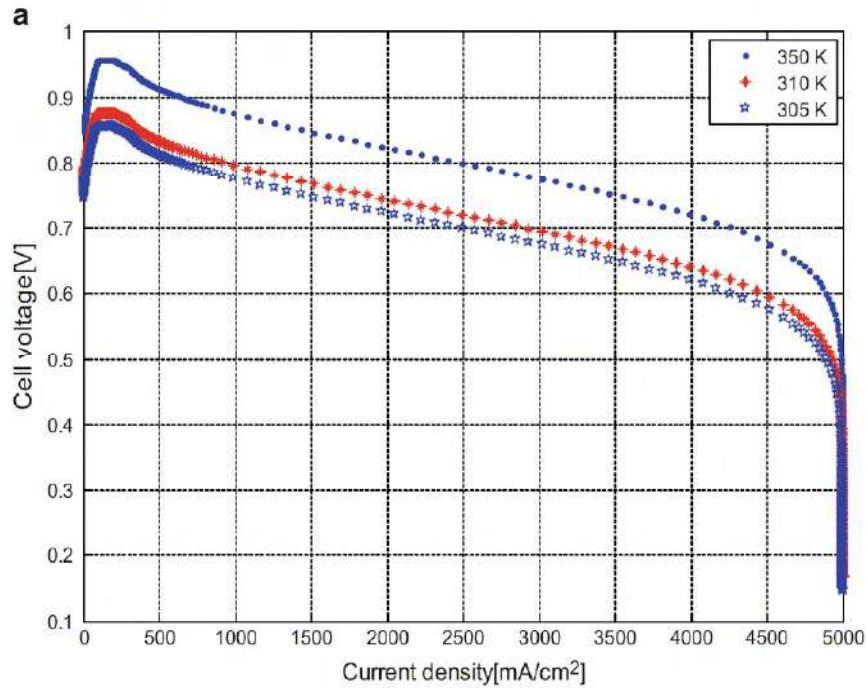


الشكل (3-5): منحنى الضغوط ودرجة الحرارة المختلفة.....[35]

حيث يوضح سلوك جهد الخلية عند ثلاث قيم مختلفة للضغط والملاحظ أن هناك زيادة في جهد الدارة أو بصورة أخرى التقليل من الفارق بين الجهد النظري للدارة المفتوحة والجهد العملي أو خفض ظاهرة الاستقطاب ، وهذا يعتبر تحسین في هذا الجانب من الضياع ، إلا أن رفع قيم الضغط يجب أن يكون وفق الخصائص الفيزيائية وكذا الصناعية لخلية الوقود، فالقيم المرتفعة للضغط قد تؤدي إلى تلف بعض أجزاء الخلية. [47]

أثر درجة الحرارة على جهد خلايا الوقود

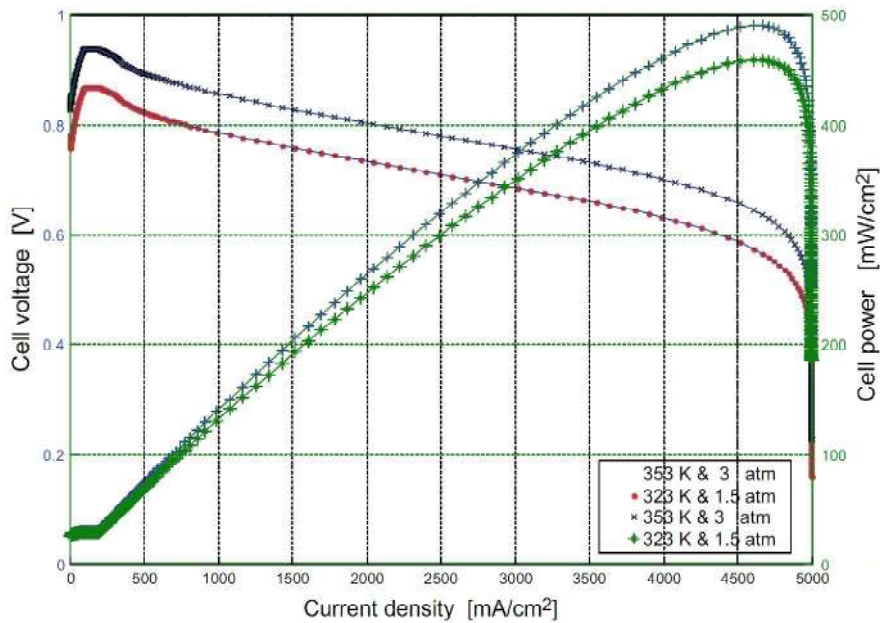
في دراسة أجرتها جامعة Chiang Mai عن أثر درجة الحرارة على أداء خلية الوقود ذات غشاء التبادل البروتوني PEMFC في جو رطب حصلت على منحنيات العمل التالية



الشكل (3-6) : منحنى درجات حرارة مختلفة.....[35]

النتائج المحصل عليها لأداء خلية الوقود PEMFC المختبرة ذات مساحة سطح 50cm^2 ، الملاحظ ان أداء الخلية او الجهد العملي يتحسن او مقدار انخفاض الجهد بسبب ظاهرة الاستقطاب يتقلص اي يتحسن أداء وكفاءة الخلية بارتفاع درجة الحرارة، ويمكن تفسير هذا أنه عند ازدياد درجة الحرارة تزداد الطاقة الحركية للجزيئات وبالتالي تزداد أيضا سرعة التفاعلات الكيميائية داخل الخلية مما يحسن من أدائها، بالإضافة إلى أن مقاومة الخلية الكهربية التسلسلية تنخفض بازدياد درجة الحرارة مما يزيد أيضا من الطاقة المولدة. لكن لابد من الأخذ

بعين الاعتبار انه عند ارتفاع درجة الحرارة إلى قيمة عالية جدا أعلى من القيمة الحدية التي تتحملها الخلية يمكن أن تؤدي لجفاف الغشاء وتبخر المياه فيه أي زيادة كبيرة في مقاومة الغشاء لتوصيل البروتونات وبالتالي الحصول على نتائج عكسية. جميع خلايا الوقود تقريبا تعطي أداء أفضل عند الضغط العالي وعند درجات الحرارة العالية لأنها تحفز التفاعلات الكيميائية فيها. مع الأخذ بعين الاعتبار ان لكل نوع من أنواع خلايا الوقود له درجة حرارة تشغيل معينة وضغط معين تعمل عنده [47]



شكل (3-7) : سلوك استطاعة وجهد الخلية بدلالة الضغط و درجة الحرارة.....[35]

3-24- معادلة باتلر فولمر :

عند دراسة خلايا الوقود يتم الاعتناء بوضع التوازن الحراري والكيميائي باعتباره وضع الاستقرار، و يعرف الاتزان الكيميائي بأنه الحالة الديناميكية التي يتساوى فيها معدل التفاعل الأمامي مع معدل التفاعل العكسي، وهناك شروط وخصائص للنظام الكيميائي يجب مراعاتها أثناء حالة الاتزان.

- يجب ان يكون النظام مغلقا.
- التوازن هو عملية ديناميكية يحدث فيها التفاعل الأمامي و العكسي.

- يتساوى معدل التفاعل الأمامي مع معدل التفاعل العكسي.
- ليس بالضرورة أن تتساوى كمية المواد المتفاعلة و الناتجة .
- ولكن الكميات تبقى ثابتة بعد تحقيق حالة التوازن . [43]

وتطبق معادلة بتلر- فولمر في حالات الاتزان. صاغ هذه المعادلة العالمان جون ألفريد فالنتاين بتلر وماكس فولمر، وتعد هذه المعادلة من أكثر العلاقات الأساسية في الحركة الكهروكيميائية فهي تصف الحالة الميكروسكوبية حركة الالكترونات في وسط غير متجانس و تعتمد على التوازن الترموديناميكي حيث تكون كثافة التيار فيه معدومة، أي أن التيار الناتج من الأنود يكون مساوي للتيار الناتج من الكاثود، بمعنى (التركيزات في الواجهة تختلف قليلا عن التركيزات الموجودة في قلب المحلول (نقل الكتلة في المحلول يكون بسرعة كبيرة) وإذا كان بإمكاننا اعتبار أن التركيزات تبقى ثابتة (فهمل فيه استهلاك كمية المادة) ، يتم الحصول فيه على معادلة بتلر – فولمر ، عند التوازن الترموديناميكي كثافة التيار تكون معدومة، أي أن التيار الناتج من الأنود يكون مساوي للتيار الناتج من الكاثود، بمعنى سرعة التفاعلات الكهروكيميائية الأمامية (المباشرة) تكون مساوية، في هذه الحالة نعرف كثافة التيار المتبادلة عند التوازن i_0 ونكتب: [1]

$$\vec{i} = \vec{i} \Rightarrow i = \vec{i} - \vec{i} = 0 \dots \dots (1)$$

$$i = i_+ - i_- = 0 \Rightarrow i_- = i_+ = i_0 \dots \dots (2)$$

حيث يرمز لـ i_- و i_+ و i_0 التيار الناتج من الأنود (الأمامي) والتيار الناتج من الكاثود(العكسي)، والتيار المتبادل عند التوازن على الترتيب .

التيار الصافي المتولد محكوم بالعلاقة التالية:

$$i = nF(k_f C_{Ox} - k_b C_{Rd}) \dots \dots (40 - 3)$$

لدينا كذلك من جهة أخرى المعاملات k_b و k_f تعطى بالعلاقة:

$$k_b = k_{0,b} e^{\left[\frac{\alpha_{ox} F E}{R T} \right]} \dots \dots (1 - 40 - 3)$$

$$k_f = k_{0,f} e^{-\left[\frac{\alpha_{rd} F E}{R T} \right]} \dots \dots (2 - 40 - 3)$$

بتعويض المعاملات k_b و k_f في العلاقة (****) نتحصل على العلاقة التالية :

$$i = nF \left\{ k_{of} C_{ox} \exp \left[-\frac{a_{rd} FE}{RT} \right] - k_{ob} C_{rd} \exp \left[\frac{a_{ox} FE}{RT} \right] \right\} \dots \dots (41 - 3)$$

عند التوازن يكون التيار الصافي معدوم على الرغم من استمرار التفاعلات الكهروكيميائية، لأن التيار الصافي هو الفرق بين التيار في الاتجاه الأمامي والعكسي، في هذه الحالة يسمى التيار المتبادل أو كثافة التيار المتبادل، ونسبي الجهد في هذه الحالة جهد التوازن ونرمز E_{eq} . [1]

ونكتب عندئذ العلاقة التي تعطي التيار المتبادل:

$$\begin{aligned} i_0 &= nF k_{of} C_{ox} \exp \left[-\frac{a_{rd} F E_{eq}}{RT} \right] \\ &= nF k_{ob} C_{rd} \exp \left[\frac{a_{ox} F E_{eq}}{RT} \right] \dots \dots (42 - 3) \end{aligned}$$

$$i = i_+ - i_- = 0 \Rightarrow i_- = i_+ = i_0$$

نعلم أن: التيار الفعلي عند تشغيل الخلية من العلاقة:

$$i = (i_+ - i_0) - (i_- - i_0) \dots \dots (3)$$

من العلاقة (3)

$$i = nF \left\{ k_{of} C_{ox} \exp \left[-\frac{a_{rd} FE}{RT} \right] - k_{ob} C_{rd} \exp \left[\frac{a_{ox} FE}{RT} \right] \right\} \dots \dots (42 - 3)$$

بضرب المقدار: $\exp \left[-\frac{a_{rd} FE_{eq}}{RT} \right] \cdot \exp \left[\frac{a_{rd} FE_{eq}}{RT} \right]$ في الحد الأول من المعادلة (***)

والمقدار: $\exp \left[-\frac{a_{ox} FE_{eq}}{RT} \right] \cdot \exp \left[\frac{a_{ox} FE_{eq}}{RT} \right]$ في الحد الثاني من نفس المعادلة (***)

$$\begin{aligned} i &= nF \left\{ k_{of} C_{ox} \exp \left[-\frac{a_{rd} FE}{RT} \right] \cdot \exp \left[-\frac{a_{rd} FE_{eq}}{RT} \right] \cdot \exp \left[\frac{a_{rd} FE_{eq}}{RT} \right] \right. \\ &\quad \left. - k_{ob} C_{rd} \exp \left[\frac{a_{ox} FE}{RT} \right] \cdot \exp \left[-\frac{a_{ox} FE_{eq}}{RT} \right] \cdot \exp \left[\frac{a_{ox} FE_{eq}}{RT} \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} i &= nF \left\{ k_{of} C_{ox} \exp \left[-\frac{a_{rd} F(E - E_{eq})}{RT} \right] \cdot \exp \left[-\frac{a_{rd} FE_{eq}}{RT} \right] \right. \\ &\quad \left. - k_{ob} C_{rd} \exp \left[\frac{a_{ox} F(E - E_{eq})}{RT} \right] \cdot \exp \left[\frac{a_{ox} FE_{eq}}{RT} \right] \right\} \end{aligned}$$

لدينا تيار التوازن:

$$i_0 = nFk_{of}C_{ox} \exp \left[-\frac{a_{rd} F E_{eq}}{RT} \right]$$

$$= k_{ob}C_{rd} \exp \left[\frac{a_{ox} F E_{eq}}{RT} \right] \dots \dots (43 - 3)$$

وفي الأخير يمكن كتابة التيار المتبادل عند التشغيل بدلالة التيار عند التوازن بالعلاقة:

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[-\frac{a_{rd} F (E - E_{eq})}{RT} \right] - \exp \left[\frac{a_{ox} F (E - E_{eq})}{RT} \right] \right\} \dots \dots (45 - 3)$$

$$i = i_0 \left\{ e^{\left[-\frac{a_{rd} F (E - E_{eq})}{RT} \right]} - e^{\left[\frac{a_{ox} F (E - E_{eq})}{RT} \right]} \right\} \dots \dots (45 - 3)$$

تسمى المعادلة الأخيرة (45 - 3) معادلة Bulter - volmer

التيار المعبر عنه في المعادلة يمثل التيار الكلي المنتج من قبل الخلية ويمكن تجزئته إلى تيار الناتج من الأنود والتيار الناتج من الكاثود. [1]

بالاعتماد على العلاقة الأخيرة نكتب:

$$i_{anode} = i_{0,anode} \left\{ e^{\left[-\frac{a_{rd,a} F (E_a - E_{eq})}{RT} \right]} - e^{\left[\frac{a_{ox} F (E_a - E_{eq})}{RT} \right]} \right\} \dots \dots (46 - 3)$$

$$i_{cathode} = i_{0,cathode} \left\{ e^{\left[-\frac{a_{rd} F (E_c - E_{eq})}{RT} \right]} - e^{\left[\frac{a_{ox} F (E_c - E_{eq})}{RT} \right]} \right\} \dots \dots (47 - 3)$$

من جهة أخرى عند *anode* قيمة جهد القطب أكبر من جهد التوازن $E_a \gg E_{eq}$ ويصبح في هذه الحالة تيار الأكسدة هو السائد ، لذلك يمكن إهمال الحد الأول أمام الثاني وتصبح المعادلة (***)

$$i_{anode} = -i_{0,anode} \cdot e^{\left[\frac{a_{ox} F (E_a - E_{eq})}{RT} \right]} \dots \dots (48 - 3)$$

ويلاحظ أن التيار إشارته سالبة مما يدل على أن الإلكترونات تغادر والتفاعل هو تفاعل أكسدة. بالمقابل عند *Cathode* قيمة جهد القطب أكبر من جهد التوازن $E_c \gg E_{eq}$ ، ويصبح في هذه الحالة تيار الاختزال هو السائد ، وعليه يمكن إهمال الحد الثاني أمام الأول وتصبح المعادلة (***) بالشكل

[1]

$$i_{cathode} = +i_{0,cathode} \cdot e^{\left[\frac{-a_{rd} F(E_c - E_{eq})}{RT} \right]} \dots \dots (49 - 3)$$

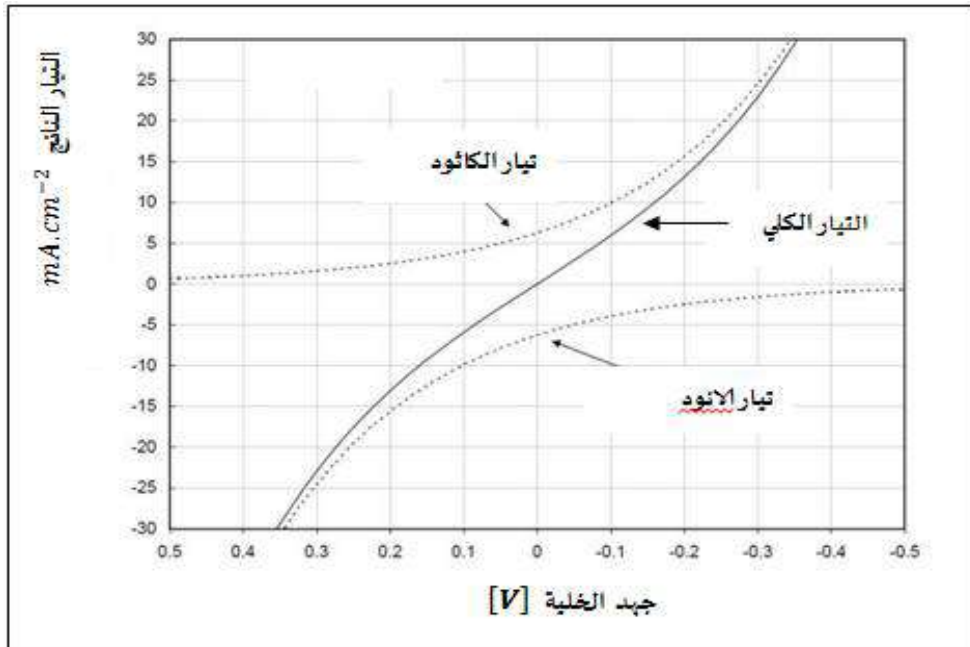
16-3- التمثيل الهندسي لمعادلة Butler – volmer:

معادلة Butler – volmer الموصوفة بالعلاقة الكلية التالية :- $i = i_0 \left\{ e^{\left[\frac{-a_{rd} F(E - E_{eq})}{RT} \right]} - e^{\left[\frac{a_{ox} F(E - E_{eq})}{RT} \right]} \right\} \dots \dots (50 - 3)$

أو بالمعادلتين النصفيتين بالشكل:

$$\begin{cases} i_{anode} = i_{0,anode} \left\{ e^{\left[\frac{-a_{rd,a} F(E_a - E_{eq})}{RT} \right]} - e^{\left[\frac{a_{ox} F(E_a - E_{eq})}{RT} \right]} \right\} \\ i_{cathode} = i_{0,cathode} \left\{ e^{\left[\frac{-a_{rd} F(E_c - E_{eq})}{RT} \right]} - e^{\left[\frac{a_{ox} F(E_c - E_{eq})}{RT} \right]} \right\} \dots \dots (51 - 3) \end{cases}$$

تعطي هذه المعادلة علاقة التيار بالجهد وهي على شكل دالة أسية يمكن تمثيل هذه الدالة مع الأخذ بعين الاعتبار الشروط الحدية المفروضة على الجملة، يمكن تمثيل المعادلة (***) أو دراسة كل



دالة على حدى باستعمال المعادلات (3 - 51) ثم استنتاج التمثيل البياني لمجموع الدوال : [47]

الشكل (3-8) : التمثيل الهندسي لمعادلة Butler – volmer [35]

الخلاصة العامة :

تم في هذا البحث تسليط الضوء على كل الجوانب المتعلقة بموضوع الدراسة لخلايا الوقود ، ووضع الأسس و الجوانب النظرية والرياضية .
أعطى الجانب الترموديناميكي أهمية معتبرة ، وذلك لتعلقه بشكل كبير على بعض مفاهيم الكيمياء الكهربائية، وتوصلنا إلى أن جهد الخلية يعتمد على عدة مقادير و متغيرات فيزيائية، أكثرها تأثيرا هي درجة الحرارة وضغط الوقود أو التفاعلات وكلاهما له علاقة طردية بالمردود مع الأخذ بعين الاعتبار المجال المسموح به من قبل المصنع. أما المقادير ذات التأثير السلبي فهي تتلخص في ظواهر الاستقطاب التي تمثل منابع لضياح الطاقة .
وتم التطرق للجانب الكهروكيميائي و بعض مفاهيم الكيمياء الحركية وربط كل هذا بسرعة التفاعل .
في الأخير نوصي ونتطلع بضرورة إثراء هذا الموضوع في بلادنا لما له من أهمية كبيرة على مستوى الصناعي أو البيئي.

قائمة المراجع

- [1] - فقير فاطمة ، ظاهرة النقل الأيوني للمركب $SrFeO_{2.5}$ ، فيزياء تطبيقية إشعاع وطاقة بالوادي ، كلية العلوم التطبيقية ، 11/06/2014
- [2] - جهاد مطر، دراسة ومحاكاة ربط خلية وقودية بمقلب الكترولني ، كلية العلوم الهندسية بسكرة ، 2013/06/02
- [3] - وسام نزيه عد القادر 'تقييم عملية فصم الرابطة H-O القوية والضعيفة وبوجود محفز بالإثارة الليزرية لتأمين الطاقة الهيدروجينية ، قسم الفيزياء والليزر ، جامعة دمشق ، سورية ، 2014
- [5] - جيرمي ريفكن ، ترجمة ماجد كنج . اقتصاد الهيدروجين بعد نهاية النفط (الثورة الاقتصادية الجديدة) ط ١ ، دارالفارابي ، بيروت ، لبنان ، 2009 ، ص ، 295-296
- [6] - دلعي أحمد ، . أرحمان آمال . مستقبل الهيدروجين الشمسي في الجزائر (المشروع المغربي-الأوروبي 256) مستقبل الهيدروجين الشمسي في الجزائر (المشروع المغربي-الأوروبي) . جامعة قاصدي مرباح – ورقلة r.amel70@yahoo.fr dr.ahmed58@yahoo.fr
- [7] - س.موسوس - ه.ورقوزق- م.الأحمد. دراسة خواص خاليا الوقود من نوع PEM وديناميكية تشغيلها. مجلة جامعة دمشق للعلوم هندسية المجلد الخامس والعشرون – العدد الثاني - ٢٠٠٩
- [9] - باديجة مباركة وبركبية نورالهدى ، دراسة عددية لظاهرة انتقال الحرارة في خلية الوقود صنف PEMFC ، فيزياء طااقوية ، ورقلة ، 2017/2018
- [11] - خلايا الوقود [http://www.startimes.com] [منتديات ستارتايمز من أرشيف العلوم الهندسية
- [12] - م. دعاء الحسانين ، الدكتور مجدي السعداوي ، خلايا الوقود وقود المستقبل ، 2007-11-13 14:55:51 ، https://www.saadawi1.net
- [17] - د. حسن بن عبد العزيز اباعود ، خلايا الوقود ، العلوم التقنية ، (ب.د) ، المملكة المتحدة ، 79 ، رجب 1437 ، 27
- [28] - الدكتور صالح الناجي ، خلايا الوقود الهيدروجينية ، دولة ليبيا وزارة التعليم العالي والبحث العلمي جامعة سها كلية العلوم قسم الكيمياء.
- [29] - باديس ايدري ، الترموديناميك والميكانيك الاحصائي ، معهد الفيزياء ، جامعة باجي مختار ، عناية ، الجزائر ، ربيع ٢٠١٥
- [32] - د.عقيل سلوم ، الترموديناميك ، المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا ، موقع الفريد في الفيزياء ، د.ت

قائمة المراجع

- [35]- ت.د، الكيمياء الحرارية ، PDF
- د.مجدي عبد الله الواصل ، الكيمياء الحركية والكهربية ، منتدى سور الأبيكية ، دار النشر
للجامعات ، مصر، 2004-1425
- [39]- د. عمر بن عبد الله الهزالي ، العلاقة بين الجهد والتركيز "معادلة نرنست" ، الكيمياء
الكهربائية ، PDF
- [40]- د. عمر بن عبد الله الهزالي ، ثابت التوازن وحسابه من قياسات القوة الدافعة الكهربية
- العلاقة بين ثابت التوازن وجهد الخلية E_{cell}° ، الكيمياء الكهربائية ، PDF
- [41]- د. عمر بن عبد الله الهزالي ، الجهد الخلية ودرجة الحرارة . الكيمياء الكهربائية ، PDF
- [42]- نجوى بيطار، أسماء إسماعيل، الاستقطاب، ناسا بالعربي، 2016/07/03،
- [43]- د. عمر بن عبد الله الهزالي، الاتزان الكيميائي. الكيمياء الكهربائية، PDF
- [44]- أسماء الوشي، محاضرة حول التفاعلات الكيميائية ، يوم السبت ٢٠١٤/٠٢/٠٤ هـ،
- [45]- محمد نصوح، حركية التفاعلات الكيميائية، الجزء النظري، ٢٠١٢
- [4] – Edouard Freund et Paul luches .l'hydrogène ,carburant de l'après.
- [8]- Pierre Mayé, 14/01/2015, Générateurs électrochimique piles, accumulateurs et pile à combustibles, Dunod, France,
- [10]- Shripad T. Revankar, Pradip Majumdar, May 28, 2014, Fuel Cell, principles, design and analysis , CRC press book ,france
- [13] – Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 13, 2018, Ball-like Pt Nanoparticles on GO-modified Carbon Fiber Cloth with High Electro catalytic Activity for Methanol Oxidation, International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE, China, 9007 – 9016, doi; 10.20964/2018.09.67
- [14]- Marc T. M. Koper, 28 October 2008, Fuel Cell Catalysis: A Surface Science Approach, Copyright © 2009 John Wiley & Sons, Inc, Print ISBN: 9780470131169 |Online ISBN: 9780470463772 |DOI:10.1002/9780470463772
- [15] - David G. Vutetakis Douglas Battery Co .2001, Batteries, ©by CRC Press LLC, U.S.A, class 10 Batteries, page (1 -30)
- [16] - ENERGY CARRIERS AND CONVERSION SYSTEMS – Vol. II - Alkaline Fuel Cells - Hiroko Soto chi , ALKALINE FUEL CELLS , ©Encyclopedia of Life Support Systems(EOLSS)
- [19]- Meng Ni a , Michael K.H. Leung b , Dennis Y.C. Leung, Technological development and prospect of alkaline fuel cells, WHEC 16 / 13-16 June 2006 – Lyon France
- [20]- Dr.HASSAN ABDUL-ZEHRA, PHOSPHORIC ACID FUEL CELLS (PAFCs) , Lecture No.10

قائمة المراجع

- [21]- Suman Roy Choudhury . Phosphoric Acid Fuel Cell Technology , Naval Materials Research Laboratory, DRDO, Shil-Badlapur Road, Ambernath-421 506, India , Edited by S. Basu , © Anamaya Publishers, New Delhi, India 2007
- [22] - CELLS of HIGH-TEMPERATURE FUEL CELLS MOLTEN CARBONATE FUEL CELLS (MCFCs)
LECTURE NO. 5 Pages 1, 2005
- [23]- ENERGY CARRIERS AND CONVERSION SYSTEMS – Vol. II - Molten Carbonate Fuel Cells - Kouichi Takizawa ©Encyclopedia of Life Support Systems(EOLSS) MOLTEN CARBONATE FUEL CELLS Kouichi Takizawa Tokyo Electric Power Company, Japan.
- [24]- Battelle Boulevard Richland , SOLID OXIDE FUEL CELLS , S. C. Singhal ,Pacific Northwest National Laboratory ,902, WA 99352, USA , Abs. 1105, 204th Meeting, © 2003 The Electrochemical Society, Inc
- [25]- EDITOR PROF. S. C. SANTRA (ENVIS Coordinator) ENVIS STAFFS DR. (MRS) ANUSAYA MALLICK (Programme officer) MR. SAURABH BHARATI (Information Officer) MR. SOURAV BANERJEE (Data entry operator cum web assistant) , Microbial Fuel Cells, MINISTRY OF ENVIRONMENT, FORESTS & CLIMATE CHANGE GOVERNMENT OF INDIA, NEW DELHI , livre DECEMBER , 2014
Soteris A. Kalogirou, in Solar Energy Engineering (Second Edition), 2014 -[26]
- [27]- Frank A. de Bruijn, ... Gaby J.M. Janssen, in Advances in Fuel Cells, 2007
- [28] -Ingo Müller, A History of Thermodynamics: The Doctrine of Energy and Entropy 2007th Edition, Springer; 2007 edition (March 22, 2007)
- [30] - David Bozsaky, the Historical Development of Thermodynamics, Article (PDF Available), January 2010 with 4,763 Reads, Acta Technical Jaurinensis Vol. 3. No. 1. 2010.
- [31]- IDEAL FERMI DIRAC GASES, Nature of Thermodynamics, © Dr. I. Nasser ٦/١٥/06 chapter ١
- [33]- Dr. Ehteram A. Noor ,Dr. Salwa Al-Rashid ,HEAT AND WORK CHAPTER (I) THERMODYNAMICS CHAPTER (I) Ehteram A, Noor Revised by Associate chemistry..
- [34] - Stephen K. Lower ,Electrochemistry ,a Chem1 Supplement Text, Simon Fraser University, °c 1994 by Stephen K. Lower; all rights reserved. March 8, 1994

قائمة المراجع

- [36]- Giulio Milazzo, Tables of standard electrode potentials Paperback – 1978, Wiley (1978), in Physical & Theoretical Chemistry (Books)
- [37] - 17.3 Standard Reduction Potentials, Chapter 17. Electrochemistry, rice university is licensed under a creative commons attribution 4.0international license, except where otherwise noted .
- [46] -La Pile à Combustible structure-fonctionnement-applications, "Meziane Boudella" , Excellent état. DUNOD 13/06/2007, France
- [47] Alhussein Albarbar • Mohmad Alrweq
- [48]-Proton Exchange Membrane Fuel Cells Design, Modelling and Performance Assessment Techniques, springer 2012
- [49]-FRANO BARBIR , PEM FUEL CELLS THEORY AND PRACTICE , Elsevier 2013

Leonid Varennikov, Eduard Yedemsky, Platinum: Compounds, Production and Applications (Chemical Engineering Methods and Technology: Materials Science and Technologies) , Nova Science Publishers, Inc.; UK ed. edition (January 31, 2013), Chemical Engineering Methods and Technology: Materials Science and Technologies .

البلاتين (pt)(platinum)

البلاتين أو اللجان هو عنصر كيميائي ومعدن ثمين لونه رمادي – أبيض، ويعود أصل كلمة بلاتين إلى كلمة أسبانية وهي (بلاتا) وتعني (الفضة الصغيرة)، والبلاتين أقوى من معدن الحديد وله مرونة الذهب. يرمز له بالرمز Pt في الجدول الدوري وعدده الذري 78 ووزنه الذري 195.9 ومداره الأخير 5d9 ودرجة انصهاره 1768.3 C ودرجة غليانه 3825 C



Matt King , Michael Moats , William G. Davenport ,Matthew J. King ,Sulfuric Acid Manufacture, Elsevier Science; 1 edition (December 31, 2005) .

حمض الكبريتيك (H₂SO₄)(sulfuric acid)

حمض الكبريتيك أو حمض الكبريت أو زيت الزاج أو الحمض الكبريتي أو حمض السلفوريك صيغته الكيميائية H₂SO₄ هو حمض معدني قوي . يذوب في الماء بجميع التراكيز. وهو من أوائل الأحماض التي عرفت في التاريخ القديم، حيث عرفه العرب منذ القرن الثامن الميلادي، وعرفته أوروبا في القرنين الرابع والخامس عشر. وأطلق عليه اسم زيت الزاج من قبل الكيميائي العربي جابر بن حيان.....



Icon Health Publications, Potassium Hydroxide - A Medical Dictionary, Bibliography, and Annotated Research Guide to Internet References, ICON Health Publications (December 6, 2004),book medical.

هيدروكسيد البوتاسيوم Potassium hydroxide

هو مركب غير عضوي رمزه الكيميائي (KOH) ، ويشتهر باسم البوتاس الكاوي. مع هيدروكسيد الصوديوم، فهذه المادة الصلبة عديمة اللون تعتبر قاعدة نمطية قوية. يستخدم هيدروكسيد البوتاسيوم في الكثير من التطبيقات الصناعية ومعظم تطبيقاته تستغل ميزة تفاعله مع الأحماض وطبيعته التآكلية. من الجدير بالذكر أن هيدروكسيد البوتاسيوم هو مركب طليعي لمعظم الصابون اللين والسائل بالإضافة الكيماويات المحتوية على البوتاسيوم.....



Comparison of PVDF and FEP based radiation-grafted alkaline anion exchange membranes for use in low temperature portable DMFCs . نسخة محفوظة 04 مارس ٢٠١٦ . على موقع وأي باك مشين..... غشاء التبادل البروتوني

غشاء التبادل الأنيوني القلوي AAEM , (Alkali anion exchange membrane) عبارة عن غشاء شبه نفاذ يصنع عادة من أيونومر (ionomers) ومصممة لتوصيل الأيونات بينما الغازات لا تنفذ مثل الأكسجين والهيدروجين .

DOC..... الشاردة والمحلول الشاردي ، متوسطة الارجلاني الرويسات ، الظواهر الكيميائية، بن ساسي محمد السعيد

مفهوم الشاردة: هي الذرة التي اكتسبت أو فقدت إلكترون أو أكثر.

١ الشاردة الموجبة: هي الذرة التي فقدت إلكترون أو أكثر

٢ الشاردة السالبة : هي الذرة التي اكتسبت إلكترون أو أكثر

أمثلة : الهيدروجين (H) ----- شاردة الهيدروجين (H^+)

الأكسجين (O) ----- شاردة الأكسجين (O^{-2})

الهيدروكسيد OH^- -----

Angelo Basile Francesco Dalena, Methanol, 1st Edition, 1st October 2017, book

الميثان (methanol) (CH_4)

الميثان وهو مركب كيميائي يعد أبسط الهيدروكربونات، وهو غاز له الصيغة الكيميائية CH_4 الميثان النقي ليس له رائحة، ولكن عند استخدامه تجاريا يتم خلطه بكميات ضئيلة من مركبات الكبريت ذات الرائحة المميزة مثل إيثيل مركبتان، مما يمكن من تتبع أثار الميثان في حالة حدوث تسريب. وكمكون رئيسي للغاز الطبيعي فإن الميثان أحد أنواع الوقود المهمة. وحرق جزيء واحد من الميثان في وجود الأكسجين ينتج جزيء من ثاني أكسيد الكربون CO_2 وجزيئين من الماء H_2O



PDF صناعات كيميائية (نظري)، إنتاج كيميائي، البترول

البترول أو النفط مصطلح يقتصر معناه التجاري الضيق على التجمعات السائلة أي البترول الخام، وفي التجمعات الغازية بالغاز الطبيعي إما التجمعات الجامدة بالإسفلت أو الشمع. وهو سائل يحتوي على خليط شديد التعقيد لعدد كبير من المركبات الهيدروكربونية متباينة التركيب تختلف أنواعها من حيث الخواص الطبيعية والمظهر والتماسك ، كما يحتوي على كميات قليلة من الشوائب (كبريتية و نيتروجينية وأكسوجينية ومعدينية.....الخ)....



Amrik Singh Ahluwalia, Phycology: Principles, Processes and Applications, 01/01/2013

الطحالب (Phycology) هي كائنات حية شبيهة بالنبات، وتنتمي إلى مملكة الطلائعيات، معظم أنواع الطحالب تقريبا أحادية الخلية. لكن بعضها كبير الحجم وعديد الخلايا تختلف الطحالب عن الأوليات من حيث



أنها ذاتية التغذية.....

Steve Mould, the Bacteria Book: The Big World of Really Tiny Microbes, DK Children (May 15, 2018)

البكتيريا هي كائنات حية بدائية النواة، و مجهرية لا ترى بالعين المجردة، حيث تتكون من تركيب داخلي بسيط أحادي الخلية، ويمكنها العيش في أماكن وبيئات مختلفة كالتربة، والمحيطات، وداخل أجسام الكائنات الحية. وتتكاثر البكتيريا بالانقسام الشائي، حيث قوم الخلية الواحدة بعمل نسخة من حمضها النووي، ويزداد حجمها عن طريق مضاعفة محتوى الخلية، وهناك أنواع من البكتيريا تتكاثر عن طريق التبرعم، مثل متينات الجدار والبكتيريا الزرقاء



Mohamed Elgafi, Phosphoric Acid and Phosphate Fertilizers, CRC Press; 1 edition (5 June 2016)

حمض الفسفوريك Phosphoric acid

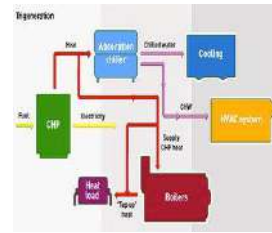
حمض الفوسفوريك أو حمض الفسفوري أو حمض الفسفور هو حمض معدني بالصيغة الكيميائية (H_3PO_4) يسمى أيضا أورثو حمض الفوسفوريك. يمكن لجزيئات أورثو حمض الفوسفوريك أن تتحد مع بعضها البعض لتشكل العديد من المركبات التي يطلق عليها اسم الأحماض الفسفورية، وهو حمض يستخدم في صناعة الأسمدة. تشتق منه عدة مركبات تحتوي على الفسفور، منها حمض الفوسفوريك الثنائي، وميتا حمض الفوسفوريك، وبولي حمض الفوسفوريك. تعتبر الهيئة الأوربية الخاصة بالمواد الغذائية حمض الفوسفوريك من المواد الغذائية المصوح بها، ويرمز إليه بالرمز E 338



Marc A. Rosen, Seaman, Cogeneration and District Energy Systems: Modeling, analysis and optimization (Energy Engineering), The Institution of Engineering and Technology (September 29, 2016), Energy Engineering (Book 93)

نظام التوليد المشترك Cogeneration system

التوليد المشترك هو توليد الطاقة الكهربائية والحرارة معا، وهي تقنية توظف الحرارة المولدة بمحطات توليد الطاقة الكهربائية في آن توليدها، عن طريق طاقة حركة واستغلالها عادة لتوليد الكهرباء، يمكن التوفيق بين إنتاج الكهرباء والماء المسخن في نفس الوقت واستغلال الماء الساخن مثلا لتدفئة البيوت في المناطق الباردة أو استغلاله في العمليات الكيميائية في المصانع التي تحتاج إلى الماء الساخن في عملية الإنتاج، هذه الطريقة تعمل على تلبية كفاءة محطات القوى الكهربائية التي تعمل بالمحروقات مثل الفحم والبتروك والغاز بأن لا يقتصر إنتاجها على الطاقة الكهربائية فقط بل يستغل بجانبه الماء الساخن للاستفادة منه



Arthur J. Kidnay, Arthur J. Kidnay, William R. Parrish, Daniel G. McCartney, Fundamentals of Natural Gas Processing, January 5, 2011, book

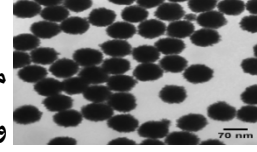
معالجة الغاز الطبيعي هي مجموعة من العمليات الإنتاجية يتم فيها تنقية الغاز الطبيعي الخام بعد استخراجها من آبار الغاز ودفعه للسطح بواسطة الزيوت. بعد معالجته يكون غاز الميثان جل محتوي الغاز الطبيعي والذي تصبح خصائصه عند ذلك مختلفة إلى حد كبير عن خصائص الغاز الخام. يستخدم الغاز الطبيعي.



المعالج كوقود للاستهلاك السكاني والتجاري والصناعي.....

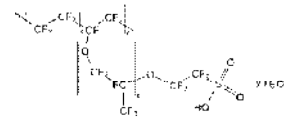
Vladimir Ivan Vladimir Ivanovitch Kodolov, Gennady E. Zaikov, A. K. Haghi ovitch Kodolov, Gennady E. Zaikov, A. K. Haghi , Applied Nanotechnology: Materials and Applications ,1st Edition ,December 5, 2016

جسيمات البلاتين النانوية (Platinum nanoparticles) عادة ما تكون في شكل معلق أو مادة غروية ويقل حجمها عن الميكرومتر في السائل (غالبا ما يكون الماء) وتتراوح أحجام جسيمات البلاتين النانوية ما بين (2-3) نانومتر. ويعرف الجسيم الغروني من الناحية الفنية على أنه الجسيم الذي يبقى معلقا دون تشكيل محلول ذائب أو أيوني. والجسيمات النانوية لها طائفة واسعة المدى من الأشكال .



Alyssa Sutton, Nafion: Properties, Structure and Applications, Chemistry Research and Applications, Digitally watermarked, DRM-free. , Immediate eBook download after purchase, 2006

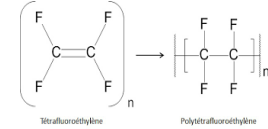
نافيون هو اسم تجاري لبوليمير فلوري مشترك على أساس من رباعي فلورو الإيثيلين (TFE) وسلسلة كربونية فلورية مسلفنة. اكتشف البوليمير في ستينات القرن العشرين من قبل شركة دوبونت. يعد النافيون من أوائل البوليميرات الأيونية المصطنعة. تعود الخواص الأيونية المميزة له إلى وجود مجموعات من



فلوروفينيل الإيثراالمنتهية بمجموعات من السلفونات على هيكل من متعدد رباعي فلورو الإيثيلين (التيفلون)....

Teflon® Fact Sheet Nonstick & Industrial Coatings. (10/99) 302522A Printed in U.S.A. Reorder No.: H-85063 PDF

تيفلون : متعدد رباعي فلور والإيثيلين أو بولي تيترا فلور وإيثيلين يرمز له اختصارا PTFE هو بوليمير صناعي حاوي على الفلور ينتج من بلمرة رباعي فلور و الإيثيلين، ويعرف باسم تيفلون، وهو العلامة التجارية من شركة دوبونت. يمتاز التيفلون بمقاومته للمواد الكيميائية وخواصه العازلة.



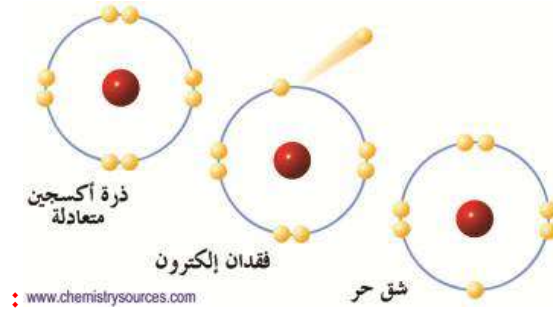
عماد محمد إبراهيم خليل ، علم المعادن ، مكتبة الأنجلو المصرية 2002, 04 / 30 / 2018

الفلز (metal) (بالمعدن) في علم الكيمياء كلمة فلز metal تعني العنصر الكيميائي الذي يفقد الإلكترونات ليكون أيونات موجبة (كاتيونات) وتوجد رابطة فلزية بين ذراته، كما يتم وصف الفلزات أيضا على أنها شبكة من الأيونات الموجبة (كاتيونات) داخل سحابة من الإلكترونات. وتقع الفلزات في الثلاث مجموعات للعناصر التي تتميز بتأينها وخواصها، ومع أشباه الفلزات واللا فلزات. وعند رسم خط مائل في الجدول الدوري من البورون إلى البولونيوم فإن هذا الخط يفصل



الفلزات عن اللا فلزات، وتكون العناصر الواقعة على هذا الخط هي أشباه الفلزات، وتكون العناصر التي تقع أسفل يمين الخط هي الفلزات، والتي تقع أعلى يسار الخط هي اللا فلزات. وتميل لأن يكون لها بريق، لدنة، قابلة للطرق، موصلة، بينما اللا فلزات بصفة عامة تكون هشه (اللا فلزات الصلبة) بدون بريق، عازلة.

محمد نزار إبراهيم ، غيث أدرسي ، أسس الكيمياء العضوية ، الجماهيرية العربية الليبية الشعبية الاشتراكية العظمى، دار الكتب



الوطنية بنغازي - ليبيا ، الطبعة الأولى ٢٠٠٨.

شق، جذر (RADIAL) وتعرف أيضا باسم الشقوق الحرة وهي جزيئات تمتلك إلكترون غير متزاوج واحد ، او جزيء يمتلك إلكترونين أو أكثر غير متزاوجة لا تتفاعل مع بعضها البعض . فأغلب الجزيئات تحتوي على عدد زوجي من الإلكترونات وتتطلب الرابطة التساهمية التي تربط ذرات الجزيء الواحد أزواجا من الإلكترونات تتقاسمها الذرات فيما بينا لتشكل الروابط بينها . ويعتقد بان الشقوق تنتج بسبب كسر لتلك الروابط فيتكون شقين أحدهما سالب الشحنة والآخر موجب الشحنة . وتعتبر الشقوق الحرة نشطة جدا و غير مستقرة وفي العادة توجد كحالات وسطية أثناء التفاعلات الكيميائية . وللشقوق الحرة أهميتها من الناحية الصناعية فهي تستغل في بعض الصاعات مثل صناعة المطاط ، كما أن الشقوق الحرة ممكن ان تتلف أعضاء الجسم إن وجدت ، فهي تسبب أمراض التهاب المفاصل وأمراض القلب ومرض النسيان ، وعندما يفشل تحكم الإنزيمات الطبيعي فإن الشقوق الحرة تعمل على مهاجمة اللبيدات والبروتينات والحموض النووية .

قصي عبد الله ، المراحل البخارية أنابيب النار، ركن الهندسة الكيميائية ، ٢٠١٠ PDF

المحرك البخاري اخترع من طرف جيمس واط كان مهندسا اسكتلندي ، وهو عبارة عن محرك يستفيد من بخار الماء المضغوط ذي درجة الحرارة العالية لتحويل الطاقة الحرارية إلى عمل ميكانيكي وطاقة حركة ، مصطلح المحرك البخاري قد يشير أيضا إلى كامل القاطرة البخارية والسكك الحديدية. التي تعمل



بمحرك بخاري....

Constantin Titulescu. Sur la détermination de l'équivalent mécanique de la calorie. J. Phys. Theory. Appl., 1892, 1 (1), pp.104-120. Ff10.1051/jphysap:018920010010400ff. ffjpa-00239593

المكافئ الميكانيكي للحرارة: ربط جيمس بريسكوت جول علاقة بين العمل الميكانيكي الذي يتم في النظام والحرارة المتولدة فيه ، فوجد من خلال تجاربه ان الحرارة المنتجة تتناسب طرديا مع العمل الميكانيكي فوصفها بثابت سميا بالمكافئ الميكانيكي للحرارة يرمز له ب. ما هو إلا عبارة عن كمية الحرارة الناتجة بسبب العمل Q على العمل المنجز على نظام W.

محاضرات في الديناميكا الحرارية - موقع الفريد في الفيزياء PDF

الأنظمة المعزولة والأنظمة غير المعزولة:

إذا لم يكن بين نظامٍ ما ومحيطه أي تبادل للطاقة فإننا نقول أن النظام معزول وإلا فهو غير معزول. ضيف
الله العيادي ، ملخص بالديناميكا الحرارية ، اربد-الأردن –مدونة العيادي - ٢٠٠٠

درجة الحرارة:

هي مؤشر على كمية الطاقة الحرارية التي يخزنها الجسم كما أنها مؤشر على مدى حركية ذراته حيث يمكن رياضياً إيجاد معادلة تصل بين الطاقة الحركية لجزيئات أو ذرات جسم ما ودرجة حرارته. هناك العديد من الوحدات لقياس درجة الحرارة مثل الكلفن و السيلزيوس

نظام الدورة المفتوحة ونظام الدورة المغلقة والنظم المغلقة والنظم المفتوحة

Arab British Academy for Higher Education

الأنظمة المفتوحة والأنظمة المغلقة :

يقال عن نظامٍ ما ليس بينه وبين محيطه أي تبادل للمادة بأنه مغلق وإذا حصل وكان هناك انتقال للمادة فإننا نقول أن النظام مفتوح.

مختصر قوانين للترموديناميك ، الطبعة الثانية ٢٠١٤ ، محمد عبد الله حسن العلي

الضغط:

الضغط هو تأثير يحدث عند تطبيق قوة على سطح، ويرمز للضغط بالرمز p .

الخزان الحراري:

يسمى النظام الذي يمتلك سعة حرارية عالية بحيث أن سريان الحرارة منه أو إليه لا يؤدي إلى تغير محسوس في درجة الحرارة بالخزان الحراري.

ت.د، الديناميكا الحرارية ، أساسيات الحرارية والموائع، تبريد وتكييف ، PDF

الانعكاسية:

العملية التي يمكن عكسها بعد انتهائها من غير حدوث أي تغير فيها ولا في الجو المحيط وهي عمليات مثالية يمكن تناولها نظرياً لكن لا يكمن تحقيقها عملياً .

اللانعكاسية:

هو أي اختلاف بين الشغل المعكوس والشغل الذي نستفيد منه نتيجة انعكاس خلال العملية، و اللانعكاسية يمكن ملاحظتها على أنها الشغل الضائع أو الفرصة المفقودة لعمل شغل.

بريجيته فالكينيجورج ، نبيل ياسين ، احمد حمدي مصطفى ، ميتافيزيقا الجسيمات ، طبعة 2790 ،
2018/06/01.

الجسيم هو مصطلح عام إلى حد ما يعني جسم دقيق ، كجسيمات التراب أو الرمل أو السكر أو الدقيق أو الجزيئات ، ويعتمد حجم الجسيم ومقياس النظر على المسألة والسياق ، أما في العلوم الفيزيائية، يكون الجسيم (أو الجسيمات في النصوص القديمة) كلثا محليا صغيرا يمكن إرجاعه إلى العديد من الخصائص الفيزيائية أو الكيميائية مثل الحجم أو الكتلة. وهي تختلف بشكل كبير في الحجم أو الكمية، من جسيمات الذرية مثل الإلكترون، إلى جزيئات مجهرية مثل الذرات والجزيئات، إلى جسيمات مجهرية مثل المساحيق والمواد الحبيبية الأخرى. كما تستخدم الجسيمات لإنشاء نماذج علمية لأجسام أكبر حجما اعتمادا على كثافتها،



ي. م قسم الفيزياء/ التربية ابن حيان، عالم الذرة ، PDF

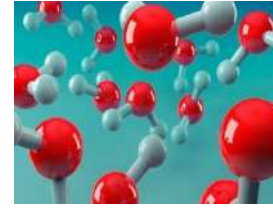
الذرة هي أصغر حجر بناء أو أصغر جزء من العنصر الكيميائي يمكن الوصول إليه والذي يحتفظ بالخصائص الكيميائية لذلك العنصر. والتي تعني غير القابل للانقسام، وتعد الذرة هي أصغر جزء من العنصر يمكن أن يتميز به عن بقية العناصر. وما زال تركيب الذرة البالغ الصغر يشغل العلماء ويدفعهم إلى اكتشاف المزيد. ومن هنا أخذت تظهر فروع جديدة في العلم حاملة معها مبادئها ونظرياتها الخاصة بها، بدءا بمبدأ عدم التأكد ، مروراً بنظريات التوحيد الكبرى،



وانتهاءً بنظرية الأوتار الفائقة....

نجوى بيطار، راجعة أحمد فاضل ، ليلاس أزيز، محمود سلهب ، universe today ، 2016-11-25 التصنيف:
اسأل فلكي أو عالم فيزياء، ناسا بالعربي...

الجزيء هو أصغر وحدة من المادة الكيميائية النقية يحتفظ بتركيبها الكيميائي وخواصها. وعلم دراسة الجزيئات يختص به يسمى الكيمياء ا عموما كما يوجد فرع لدراسة خواص الجزيئات فيزيائيا يسمى فيزياء جزيئية، كما يعرف أن المسامات الجزيئية هي الفراغات التي بين جزيئات المادة، ويتناسب حجم المسامات عكسيا مع قوى التجاذب بين الجزيئات. فتكون المسامات كبيرة بين جزيئات المادة الغازية ومتوسطة في المادة السائلة وصغيرة في المواد الصلبة. وتقدم



المسامات الجزيئية نفسيرا واضحا لاختراق المواد لبعضها البعض. ورغم أن مصطلح الجزيء تم استخدامه لأول مرة في عام 1811 عن طريق أفوجادرو، وكان المصطلح مادة مفتوحة للنقاش في مجتمع الكيمياء حتى ظهور نتائج أبحاث بيرن في عام 1911. كما أن النظرية الحديثة للجزيئات قد استفادت كثيرا من التقنيات المستخدمة في الكيمياء الحاسوبية....

بي.تي. ماثيوز ، مقدمة في ميكانيكا الكم، أسامة زيد إبراهيم الناجي ، 25 مارس 2012.

الكم في الفيزياء هو مصطلح فيزيائي يستخدم لوصف أصغر كمية يمكن تقسيم بعض الصفات الطبيعية إليها، مثل الطاقة فهي تنتقل في هيئة كم ، أي وحدات صغيرة لا يوجد أصغر منها والشحنة الكهربائية هي أيضا

كمومية فأصغر وحدة منها هي الشحنة الأولية شحنة الإلكترون ، اكتشفت "الظاهرة الكمومية" في عام 1900 على يد العالم الفيزيائي الألماني ماكس بلانك . واكتشفها عندما كان يقوم بدراسة الإشعاع الحراري للجسم الأسود . تبين له أن الجسم الأسود لا يمتص أو يصدر الأشعة الحرارية في جميع الترددات ، وإنما يمتصها ويصدرها بكميات معينة "كمومية". وفي عام 1905 اضطر ألبرت أينشتاين عند دراسته إثارة إلكترونات الذرة بواسطة أشعة ضوئية إذ وجد أن الذرة تثار عند امتصاصها الضوء ذو ترددات معينة) انظرا لتأثير الكهروضوئي، ومنذ ذلك الحين أطلقت على تلك الكمات من الطاقة تسمية فوتون .

عبد المجيد أمين الجندي ، كل شيء على البطاريات ، ت.د.

المركم (accumulator) هو في العادة جهاز لتخزين الكهرباء أو شحنها. وهي عبارة عن بطارية يمكن إعادة شحنها. يستخدم المركم في الهواتف المحمولة وفي الحاسوب المحمول. كما يسمى ببطارية السيارة المصنوعة من الرصاص (بطارية الرصاص) مركما حيث يمكن إعادة شحنها...



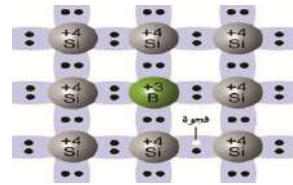
ت.د، كتاب المولد الكهربائي، المكتبة لتقنية ، 11 مايو 2008

المولد الكهربائي هو جهاز ميكانيكي يحول الطاقة الحركية إلى طاقة كهربائية بوجود مجال مغناطيسي. ويعمل المولد الكهربائي على مبدأ الحث الكهرومغناطيسي والذي هو الأساس في توليد التيار الحثي. وقد تطورت صناعة المولدات الكهربائية كثيرا من حيث إنتاج التيار ، ، كما أن مصادر المولد الكهربائي عديدة منها ما هو محرك متردد ومنها التوربينات التي تستخدم المحركات البخارية في عملها، أو عن طريق تساقط المياه في التوربينات والتي تعرف بالطاقة المائية، أو بمحركات الاحتراق الداخلية، أو توربينات الرياح، أو مرفق اليد، أو الهواء المضغوط، أو أي مصدر آخر من مصادر الطاقة الميكانيكية. المولدات الكهربائية تغذي جميع الشبكات الكهربائية تقريبا. الدينامو هو الاسم اللاتيني للمولد الكهربائي، ويعني الآن المولد الذي ينتج تيارا مستمرا باستخدام عاكس التيار.



مالفيونو، أشباه الموصلات ، موقع الفريد ، ٢٠٠١

شبه الموصل أو نصف الناقل هو مادة صلبة ينتقل فيها التيار الكهربائي بصعوبة ، يتم التحكم في موصليتها الكهربائية بإضافة عناصر أخرى بكميات ضئيلة . شبه الموصل تكون مقاومته الكهربائية ما بين الموصلات و العوازل . كما يمكن لمجال كهربائي خارجي تغيير درجة مقاومة شبه الموصل. مواد شبه موصلة هي أساس الإلكترونيات الحديثة والتي



تشمل الراديو والكمبيوتر والهاتف والتلفزيون وأجهزة أخرى كثيرة. والأجزاء الإلكترونية التي تعمل بأشبه الموصلات تشمل الترانستور والخلايا الشمسية و الصمامات الثنائية والثنائيات باعثة الضوء و مقومات التيار المتردد التي تعمل بالسيليكون، والدوائر المتكاملة التناظرية والرقمية. وكما تمثل ألواح الطاقة الشمسية أكبر مثال لأجهزة التي تعمل بالمواد شبه الموصلة، حيث تقوم بتحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية، في الموصلات المعدنية تقوم الإلكترونات بنقل التيار الكهربائي، أما في أشباه الموصلات فينتقل التيار

الكهربي عن طريق سيل من الإلكترونات تتجه إلى القطب الموجب، مصحوبا بسيل من الفجوات ذات شحنة موجبة خلال البناء الذري للمادة تتجه إلى القطب السالب..

أساسيات الكهرباء والالكترونيات ، الجهد الكهربائي ، كتاب ، موقع الفريد في الفيزياء ..

الجهد الكهربائي: يعبر عن الطاقة اللازمة لتحريك الإلكترونات في العناصر ودفعها من القطب السالب إلى القطب الموجب ، ويطلق عليه أيضا الفولتية والقوة الدافعة الكهربائية ويقاس بوحدة الفولت وتعبر عن كمية الشغل المبذول لنقل شحنة كهربائية تساوي 1 كولوم بين نقطتين ويمكن تحويل الطاقة الكهربائية إلى أشكال أخرى من الطاقة : كالطاقة الحرارية والضوئية والحركية ، وذلك بسبب حركة الإلكترونات وانتقالها بين الأقطاب ، وهناك عدة أجهزة مستخدمة لقياس الجهد ومنها جهاز **الفولتميتر** .

فيزياء تمهيدية ، التيار الكهربائي ، موقع الفريد في الفيزياء ، PDF

التيار الكهربائي هو تدفق من الشحنات الكهربائية كالإلكترونات أو الأيونات. طبقا للنظام الدولي للوحدات فإن شدة التيار الكهربي تقاس بالأمبير. بينما يقاس التيار الكهربي بجهاز الأمبير، ويمكن أن يقاس بأحد أجهزة القياس ذات المحرك . يرمز للتيار الكهربائي بالحرف I وليس C، والسبب يرجع لقانون أمبير الذي وضعه العالم الفرنسي أمبير الذي ربط المجال المغناطيسي المتولد حول ملف مغلق بالشحنة الكهربائية التي تتدفق في الملف.....

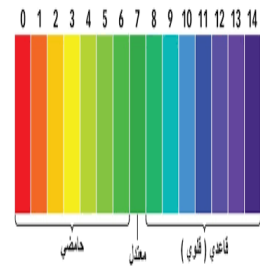
علي الخطيب ، عزمي جمال، نادر النوري.....، مقلة علمية ، الطاقة الحركية ، ناسا بالعربي ، 2016-08-03

الطاقة الحركية هي نوع من الطاقة التي يملكها الجسم بسبب حركته، تساوي الشغل اللازم لتسريع جسم ما من حالة السكون إلى سرعة معينة، سواء كانت سرعة مستقيمة أو زاوية. لا تتغير الطاقة الحركية للجسم، ويظل محتفظا بها طالما لا يوجد احتكاكا يوقفه طبقا لقانون حفظ الطاقة، ويمكن للطاقة التحول من صورة لأخرى : فلننظر إلى راكب الدراجة، تتحول في جسمه الطاقة الكيميائية المتولدة عن حرق المواد الغذائية التي حصل عليه بالأكل، تتحول إلى طاقة حركية، فهو يبذل شغلا وبذلك يتحرك بعجلته. لأن الطاقة الكيميائية تحولت إلى طاقة حركية. ولكن الطاقة الكيميائية لم تتحول بكاملها في هذا المثال إلى طاقة حركية، إذ أن جزءا منها تحول إلى طاقة حرارية في جسمه. فدرجة حرارة جسمه 37 درجة مئوية. ونلاحظ انخفاض الطاقة في هذا المثال أيضا.

د. عمر بن عبد الله الهزايي ، قياس أس الهيدروجيني ، الكيمياء الكهربائية ، PDF

دليل شوارد الهيدروجين أو الأس الهيدروجيني أو الرقم الهيدروجيني أو درجة

الحموضة أو البهاء ويرمز لها بالرمز pH هي القياس الذي يحدد ما إذا كان السائل حمضيا أم قاعديا أم متعادلا. تعد السوائل ذات درجة حموضة أقل من 7 أحماض وتعد السوائل ذات درجة حموضة أعلى من 7 محاليل قلوية أو قواعد. أما درجة الحموضة 7 فهي تعد متعادلة وهي تساوي البهاء للماء النقي عند درجة حرارة 25 مئوية. ويمكن معرفة درجة حموضة أي محلول باستخدام مؤشر الرقم



الهيدروجيني. وهي سالب لوغاريتم العشري لتركيز أيون الهيدروجين في محلول ما ويشير إلى درجة حموضة ذلك المحلول، ويمكن قياسه عن طريق مؤشر الأس الهيدروجيني. يمكن تتبع مقياس الرقم الهيدروجيني لمجموعة من المحاليل القياسية التي يتم تحديد درجة حموضتها من خلال اتفاق دولي.....

THE History of ozone. The schÖnbein PERIOD, 1839 -1868(Bull. Hist. Chem., VOLUME 26, Number 1 (2001))

كريستيان فريدريش شونباين من مواليد 18 أكتوبر 1799 في ميتزينجن ، كيميائي ألماني ، سويسري الجنسية. تخصص في الفيزياء والكيمياء وعلم المعادن ، في عام 1839 كشف التحليل الكهربائي للمحاليل المخففة للأحماض التي تحتوي على عنصر الأكسجين ، مثل حامض الكبريتيك وحمض النتريك وحمض الفوسفوريك ، عند أنود البلاتين أو الذهب غاز مع "رائحة نفاذة". هذه المسألة المتقلبة ذات الرائحة القوية، أطلق عليها "الكهربائية".



Contribution à l'étude d'une pile à combustible de type PEMFC utilisée pour la production d'énergie électrique verte, Revue des Energies Renouvelables Vol. 15 N°1 (2012) 13 – 28

السيد وليام روبرت جروف (ولد في 11 يوليو 1811 في سوانسي ، كان محاميا بريطانيا. وهو أيضا كيميائي هواة ، اخترع واحدة من البطاريات الأولى ذات السائلين (بطارية غروف) ممثل في المذكرة 1 ، أسلاف البطاريات الحديثة. اكتشف في عام 1839 خلية الوقود ، معتمدا بشكل خاص على عمل صديقه كريستيان فريدريش شونباين ، الذي تراسل معه منذ لقاؤهما في اجتماع عقد في برمنغهام .



FROM COSMOCHEMISTRY TO FUEL CELLS: NOTES ON EMIL BAUR, PHYSICAL CHEMIST, Bull. Hist. Chem., VOLUME 40, Number 2 (2015)...pdf

إميل بور الألماني - السويسري الكيميائي الفيزيائي والكهربائي، كتب أول أوراق بحثية له في عام 1897. أصبح بور لاحقا مساعدا لفريدريك فيلهلم موثمان ، أستاذ الكيمياء غير العضوية بجامعة ميونيخ التقنية. أثناء تواجده في ميونيخ ، ألقى بور محاضرة عامة حول "علم الكونيات الكيميائي". في عام 1901، كتب بور أطروحته المهنية (التأهيل)، والتي منحتها الحق في إلقاء المحاضرات في الجامعات الألمانية كخصوصية. كان



موضوع الأطروحة هو فحص خلية وقود النيتروجين والهيدروجين مع الأمونيا السائلة مثل الالكتروليت.....

نجلاء ،مقالة علمية ، الموقع المرسال ، الجمعة ٢٨ جوان ٢٠١٩ .

ياروسلاف هيروفيسكي عالم كيميائي ومخترع تشيكي ، وقد اكتشف طريقة لتحليل الكهروكيميائية بالتصوير القطبي ، مصوبا كل نشاطه العلمي على تطوير هذا الفرع الجديد من الكيمياء الكهربائية ...

FRANCIS THOMAS BACON, 21 December 1904—24 May 1992, Elected F.R.S. 1973, By K.R.w

فرانسيس توماس مهندساً.مطور التوربينات البخارية الحديثة وباني أول يخت بخاري بالتوربين ،اهتم بفكرة التحليل الكهربائي بالهيدروجين والأكسجين. وتوليد الطاقة الكهروكيميائية من الهيدروجين والأكسجين ،رغم مقالاته في مبادئ الكيمياء الكهربائية الا انه لم يسمع عن خلية وقود، ففي عام 1937 قام بصياغة تقرير بعنوان "بطارية التخزين الكهربائية المقترحة"



وكانت أولى تجارب له لأعمال جروف المبكرة وشمل استخدام البلاطين المنشط مع الكتروليت باستخدام الهيدروجين والأكسجين المشتق من التحليل الكهربائي للماء ، ثم فكر في استخدام أقطاب النيكل المنشط بالكهرباء (هيدروكسيد البوتاسيوم المائي) للتعويض عن انخفاض نشاط النيكل. بعد بني نظام من خليتين تم فيه توليد الهيدروجين والأكسجين في خلية واحدة واستخدامها لإنتاج الكهرباء في الثانية... ..

Jaime Wisniak , Ben-Gurion University of the Negev , Article (PDF Available) · January 2004 with 1,132 Reads, DOI: 10.22201/fq.18708404e.2004.1.6621

هنري كافندش (10 أكتوبر 1731 - 24 فبراير 1810 م) عالم بريطاني ولد العالم الإنكليزي هنري في نيس بفرنسا، وبحث في مجالات متنوعة تصب فيما يعرف اليوم بالفيزياء والكيمياء، فقد اكتشف مثلاً تركيب الهواء وقانون قوة التفاعل بين الشحنات الكهربائية وقاس ثابت الثقالة . أكثر ما اشتهر به اكتشافه لغاز الهيدروجين واصفا وقتها كثافة غاز غير قابل للاحتراق والذي كون ماء.....



Herbert R. Lottman , Jules Verne The Definitive Biography, PDF, ePub, Audio book & Magazine , 1560259043 .

جول غبريل فيرن ،ولد في ٨ فبراير عام ١٨٢٨ م بمدينة ناننت الفرنسية، وهو من رواد أدب الخيال العلمي. من أشهر أعماله: «رحلة إلى مركز الأرض»، و«عشرون ألف فرسخ تحت الماء»، و«من الأرض إلى القمر»، و«باريس في القرن العشرين كما أعطى نظرية جديدة عن المستقبل عندما تكلم عن الماء كوقود.... (الهيدروجين).....



History and Historiography of Sadi Carnot's Thermodynamics, January 2013 with 18 , DOI: 10.1007/978-94-007-4144-7_6, In book: Lazare and Sadi Carnot, pp.133-189, Raffaele Pisano, University de Lille, 18.76 · Physicist, PhD, HDR (Habil.), President of the IDTC

نيكول ليونارد سادي كارنو (١ يونيو ١٧٩٦) هو عالم فيزياء ومهندس عسكري فرنسي، وهو أول من وضع إطارا نظريا ناجحا للمحركات الحرارية، وهو ما يعرف حاليا بدورة كارنو، وذلك في كتابه (تأملات في القدرة الدافعة للنار) والذي صدر في 1824 ، ومن خلاله وضع الأساس للقانون الثاني للديناميكا الحرارية، وعلى الصعيد التقني فهو يعد أول علماء الديناميكا الحرارية، وكثيرا ما يطلق عليه أبو الديناميكا الحرارية، لأنه هو من أوجد مفاهيم الكفاءة الحرارية والمحركات الحرارية لدورة كارنو.....



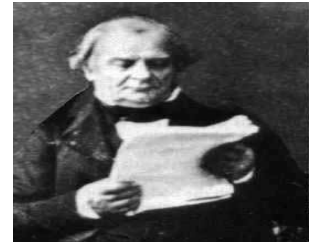
Meyer, Julius Luther ,Complete Dictionary of Scientific Biography ,COPYRIGHT 2008 Charles Scribner's Sons ,MEYER, JULIUS LOTHAR ,(B. Varel, Oldenburg, Germany, 19 August 1830; d. Tübingen, ,Germany, 11 April 1895) ,Chemistry.

يوليوس روبرت فون ماير (Julius Robert von Mayer) 1814- 1878
طبيب وفيزيائي ألماني وأحد مؤسسي علم الديناميكا الحرارية اكتشف قانون حفظ الطاقة الكلية. وينص هذا القانون والذي يسمى القانون الأول للديناميكا الحرارية. "الطاقة لا تفتى ولا تحدث من عدم ولكن تتحول من شكل إلى آخر" ، نشر ماير بحثه عن الحرارة والطاقة عام 1842 م ، ووصف عملية كيميائية مهمة تسمى الآن بالأكسدة وأكد بأنها المصدر الأساسي للطاقة لكل الكائنات الحية وكذلك تقدم باقتراح يذكر فيه بأن النباتات تحول الضوء إلى طاقة كيميائية.....



يوسف همو ، الحسين إطراكي ، مقالة علمية ، المغرب ، المصدر ١ ، ٢٠١٥ ، ٢٦ فبراير ٢٠١٥ .

نوا پول إميل كلايرون Benoit Paul Emil Chaperon عاش 26 فبراير 1799 / 28 يناير 1846 ، مهندس فرنسي عبر تحليليا عن أفكار سادي كارنو في الحرارة، بمساعدة رسوم توضيحية. وبينما كان يستقصي عمل المحركات البخارية، وجد كلايرون أن هناك علاقة (1843) بين حرارة تبخر المائع، ودرجة حرارته والزيادة في حجمه بسبب التبخر. وقد عمم كلاوسيوس تلك العلاقة، وتعرف الآن باسم صيغة كلاوسيوس-



كلايرون. وقد كانت لأساس لقانون الترموديناميكا الثاني، كما عمل في المفوضية الدولية لشق برزخ السويس وفي لجنة لدراسة كيفية استخدام المحركات البخارية في سلاح البحرية

الملحق -12-

إيمان الصالحي ، رشيد لعناني، المصدر science museum ، جيمس جول ، الرائد في مجال

الكهرباء والديناميكا الحرارية . ٢٠١٤/١٢/٢٤

ولد جيمس جول العالم الفيزيائي الإنجليزي في 1818/12/24 درس من سنة 1834 إلى سنة 1837 الكيمياء والفيزياء والأسلوب العلم والرياضيات على يد العالم الإنجليزي الشهير جون دالتون . قام جول بأول اكتشاف له المعروف حاليا باسم قانون جول "تسخين موصل يرتكز على مقاومته ومربع التيار المار فيه". وقدم ورقة بحثه بعنوان "إنتاج الحرارة عن طريق الكهرباء"، أمام الجمعية الملكية في لندن عام 1840 . وتمكن من التوصل من خلال عدد من



التجارب إلى المكافئ الميكانيكي الحراري؛ ونظرا لما قدمه للعالم من أبحاث في غاية الأهمية؛ فقد منح لوحدة الشغل والطاقة اسم جول نسبة له، ويرمز لها بالرمز J.....

M.emile picard, NOTICE HISTORIQUE SUR LA VIE ET LOEUVRE, lord kelvin, lune dans la séance publique annuelle, du 22 décembre 1919...

لورد كلفن (٢٦ يونيو ١٨٢٤ - ١٧ ديسمبر ١٩٠٧) هو فيزيائي ومهندس اسكتلندي ولد في إيرلندا الشمالية باسم وليام طومسون وهو مؤسس الفيزياء الحديثة. ولقد أطلق اسمه على وحدة قياس درجة الحرارة المعادلة لدرجة (١) مئوية وهي الكلفن. ولقد حسب كلفن أخفض درجة يمكن أن تصل إليها المادة وسميت هذه الدرجة بالصفير المطلق وهي تعادل -٢٧٣.١٥ °C. وقد وسمي المقياس بالمقياس المطلق أو مقياس كلفن



....

Asir Joseph books, président de la société royale de londrès (1), come en kilanais, ce 20 mars 1800, GALVANI et VOLTA, PDF

لويجي جلفاني 9 سبتمبر 1737 في بولونيا، إيطاليا 4 - ديسمبر 1798 كان طبيب وعالم تشريح إيطالي توفي في بولونيا . وفي عام 1771 اكتشف أن أرجل الضفدعة تتحرك نتيجة للضعف الكهربائي. وكانت هذه التجربة من أوائل التجارب في علم الكهرباء الحيوية (و هو علم ما زال يدرس إلى اليوم يختص بالشحنات الكهربائية في الجهاز العصبي. ويعد جلفاني مكتشف ظاهرة وجود كهرباء في العضلات والجهاز العصبي. كما أنه رائد علم الولادة الحديث...



LESHOMMES, musée des arts et métiers LES CARNETS, ALESSANDRO VOLTA «Cette masse en apparence inerte, cet assemblage bizarre est, quant à la singularité des effets, le plus merveilleux instrument que les hommes aient jamais inventé sans en excepter le télescope et la machine à vapeur». François Arago, Éloge historique de la pile, 1833. 1745-1827, LESHOMMES Histoire Alessandro Volta Musée des arts et métiers 2 DE LA BOULE DE SOUFRE D'OTTO VON GUERICKE À LA

الكساندرو جيسي أنطونيو أنستازيو فولتا هو عالم فيزياء إيطالي. يرجع له الفضل في اختراع أول بطارية كهربائية ، والتي تعرف بالعمود الفلطائي، كما أثبت فولتا بهذا الاختراع أن الكهرباء يمكن أن تتولد كيميائيا وهدم النظرية السائدة في وقته أن



الملحق -13 -

الكهرباء تتولد فقط بواسطة الكائنات الحية. أثار اختراع فولتا قدرا كبيرا من الحماس العلمي وأدى إلى قيام آخرين بإجراء تجارب مماثلة أدت في النهاية إلى نشوء ونمو مجال الكيمياء الكهربائية ، بعد الذي قام به لقببت وحدة الجهد الكهربائي بالفولت في نظام الوحدات الدولي تكريما له...

M. le B^{on} CUVIER, éloge de sir Humphry Davy, la à l'académie des sciences, le 26 juillet 1830....livre

السير همفري ديفي عالم كيميائي انجليزي ومكتشف الصوديوم البوتاسيوم .كان رئيسا للجمعية الملكية بين عامي 1820 و1827، اشتهر بعد أن اخترع مصباح الأمان لعمال المناجم. كان لمصباح ديفي الذي بلغ كماله عام 1815م، أثر كبير في تقليل مخاطر انفجارات مناجم الفحم.و أجرى تجارب استخدم فيها أكسيد النتروز، وهو ما يعرف بالغاز المضحك ، مخدرا. كان أول شخص تمكن من فصل عنصري الصوديوم البوتاسيوم .وقد فعل هذا بتمرير تيار كهربائي على هيدروكسيدات هذه العناصر المتذابة. وبالمثل، كان أول من فصل الباريوم والكالسيوم و المغنسيوم والسترونتيوم.....



Wilhelm Ostwald, the father of physical chemistry, Article in Resonance 17(5)· May 2012 with 36 Reads,

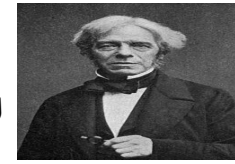
DOI: 10.1007/s12045-012-0048-1,

جون فيلهلم رايتر ولد 16 ديسمبر – 1776 وتوفي 23 يناير (1810 كان عالم فيزيائي ألماني .ولد في هاينو يسيليزيا في بولندا.يعود الفضل له بمجال الكيمياء الكهربائية واكتشافه الأشعة فوق بنفسجية التي هي جزء من الطيف الكهرومغناطيسي والقضيب الجاف للبطارية الكهربائية .توفي صغيرا في ميونخ، ويبدو أن السبب كان يستعمل جسده للتجارب الكهربائية.



M. Dumas secrétaire perpétuel, éloge history de Michel faraday, de lu dans la séance publique annuelle du, le 18 mai 1868....livre .

مايكل فارادي عالم فيزيائي وكيميائي إنجليزي ساهم في القيام بالعديد من التجارب التي ساهمت في فهم الكهرومغناطيسية. ويعتبر فارادي واحدا من أعظم علماء القرن التاسع عشر، وذلك بسبب حياته المهنية ككيميائي، بالإضافة إلى كتابته حول الكيمياء العملية واكتشافه لعدد من المركبات العضوية الجديدة من بينها البنزين، كما ويعتبر أول من استطاع أن يسهل غازه ولكن مساهمته الرئيسية هي في مجال الكهرباء والمغناطيسية، كونه يعتبر أول من أنتج تيارا كهربائيا من مجال مغناطيسي، وهو أول من اخترع أول محرك كهربائي و ودينامو وأظهر العلاقة ما بين الكهرباء والكيميائية الترابطية. واكتشف تأثير المغناطيسية على الضوء.



By Mi Gyung Kim, Wilhelm Ostwald (1853-1932), Short Biographies of Philosophizing Chemists, HYLE – International Journal for Philosophy of Chemistry, Vol. 12 (2006), No. 1, 141-148. Copyright 2006 by HYLE and Mi Gyung Kim.

فيلهلم أوستفالد هو كيميائي وفيزيائي ألماني ولد في 2 سبتمبر 1853 في مدينة ريفا وتوفي في 4 أبريل 1932 قرب لايبزيغ. بدأ كمساعد محاضر في الفيزياء بجامعة تارتو بإستونيا ثم أصبح سنة 1881 محاضرا في جامعة ريفا وفي سنة 1887 بجامعة لايبزيغ. أصبح بعدها مديرا لمعهد الفيزياء والكيمياء. قام بوضع مرحلة استخراج حمض نيتريك من الأمونياك. سميت هذه الطريقة باسم هذين العالمين. حصل على جائزة نوبل في الكيمياء لسنة 1909.



الملخص:

في المستقبل الأبعد، فإن قضايا الاهتمام بمناخ الأرض وما يتصل بها من ضغوط لتخفيض نسب انبعاث غاز ثنائي أكسيد الكربون، قد تمهد السبيل أمام التوسع في استخدام خلايا الوقود في العالم، والبحث هو بحث نظري الغاية منه هو دراسة مختلف الظواهر الفيزيائية التي تحدث داخل خلية الوقود، من أجل هذا يجب التطرق للجانب الترموديناميكي و الكهروكيميائي وتحديد خصائص الخلية: الجهد E والمردود η وكثافة التيار باستخدام الدوال الترموديناميكية.

الكلمات المفتاحية: خلايا الوقود، الهيدروجين، كمية الحركة.

Summary:

In the longer term, issues of concern for the Earth's climate and related pressures to reduce carbon dioxide emissions may pave the way for the expansion of the use of fuel cells in the world. Research is a theoretical study aimed at studying the various physical phenomena occurring within the fuel cell For this , the thermodynamic and electrochemical aspects of the cell must be addressed: voltage E , over voltage η , and current density i using thermodynamic functions .

Keywords: fuel cells, hydrogen, amount of motion.