



الجمهورية العربية السورية
جامعة دمشق
المعهد العالي لبحوث الليزر وتطبيقاته
قسم الفيزياء وتقانة الليزر

تقييم عملية فصم الرابطة O – H القوية والضعيفة وبوجود
محفز بالإثارة الليزرية لتأمين الطاقة الهدروجينية

رسالة مقدمة لنيل درجة الماجستير في علوم الليزر وتطبيقاته

إعداد

وسام نزيه عبد القادر

إشراف

الأستاذ الدكتور

فواز نصرو سيفوف

بسم الله الرحمن الرحيم

جدول المحتويات Contents

المقدمة.....2

الفصل الأول تقييم مصادر الطاقة

1-1 مقدمة.....	5
2-1 الطاقة.....	5
3-1 إحصائيات الطاقة.....	7
4-1 الوقود الأحفوري.....	9
5-1 الطاقة الكهرومائية (السدود).....	15
6-1 طاقة المد والجزر.....	19
7-1 طاقة الرياح.....	22
8-1 الوقود الحيوي.....	23
9-1 الطاقة النووية.....	26
10-1 الطاقة الحرارية الأرضية.....	29
11-1 الطاقة الشمسية (الخلايا الشمسية).....	31
12-1 المجمعات الحرارية الشمسية.....	34

الفصل الثاني : الطاقة الهيدروجينية

1-2 الهيدروجين.....	37
2-2 ميزات استخدام الهيدروجين كحامل للطاقة.....	41
3-2 استخدامات الهيدروجين بشكل عام.....	43
4-2 خلايا الوقود.....	44
5-2 محركات الاحتراق الداخلي الهيدروجينية.....	46
6-2 تخزين الهيدروجين.....	47

الفصل الثالث : طرق إنتاج الهيدروجين

1-3 مقدمة.....	54
----------------	----

54.....	2-3 تحويل غاز الميثان.....
56.....	3-3 تحويل الكتل الحيوية إلى غاز.....
56.....	4-3 إنتاج الهيدروجين من الفحم.....
57.....	5-3 طريقة بيوكيميائية.....
57.....	6-3 التفكك الحراري الكيميائي للماء.....
62.....	7-3 إنتاج الهيدروجين بالتحليل الكهربائي.....
69.....	8-3 إنتاج الهيدروجين الكيميائي الضوئي.....
70.....	9-3 إنتاج الهيدروجين الضوئي الكيميائي الكهربائي.....

الفصل الرابع إنتاج الهيدروجين باستخدام المحفز الضوئي

73.....	1-4 مقدمة.....
73.....	2-4 اصطلاحات.....
73.....	3-4 (معدن ، نصف ناقل ، عازل) أيهم الأنسب كمحفز ضوئي ؟.....
75.....	4-4 اختيار سويات الطاقة لنصف الناقل المناسب.....
75.....	5-4 أنواع أنصاف النواقل.....
76.....	6-4 هندسة المجال المحضور للمواد النصف ناقلة.....
79.....	7-4 أكسيد التيتانيوم (TiO ₂)_titanium oxide.....
80.....	8-4 ثنائي أكسيد التيتانيوم (TiO ₂)_titaniumdioxide.....
81.....	9-4 طرق لهندسة المجال المحظور.....
83.....	10-4 فكرة عامة للتفكيك على جزئ المحفز الضوئي.....
83.....	11-4 آلية التفكيك على سطح TiO ₂
86.....	12-4 استخدام مساعدات التحفيز co-catalyst.....
89.....	13-4 خصائص المحفز الجيد.....
89.....	14-4 العوامل المؤثرة على عملية التحفيز.....
90.....	15-4 بعض المحفزات الضوئية المستخدمة.....
91.....	16-4 طاقة التفكيك.....
97.....	17-4 لماذا الليزر ؟.....

الفصل الخامس منهج البحث

99.....	1-5 مقدمة.....
99.....	2-5 أدوات البحث.....
100.....	3-5 مخطط التجربة.....
101.....	4-5 الليزر المستمر.....

102.....	5-5 الليزر النبضي.....
104.....	6-5 حسابات الطاقة في حزمة الليزر.....
107.....	7-5 دراسة توسيع الحزمة الليزرية.....
112.....	8-5 معادلة Sellmeier.....
114.....	9-5 امتصاص الأمواج الكهرومغناطيسية في الماء.....
116.....	10-5 مردود المحفز الضوئي.....
117.....	11-5 البرنامج.....
126.....	12 -5 النتائج ومناقشتها.....

الخاتمة والتوصيات

131.....	1-6 الخلاصة ونتائج البحث.....
132.....	2-6 التوصيات والمقترحات.....

قائمة الأشكال
List of Figures

- شكل 1 الإستهلاك العالمي للطاقة بحسب المنطقة بين عامي 1965- 2035 7
- شكل 2 استهلاك العالم للطاقة بحسب النوع 8
- شكل 3 محطة عائمة لاستخراج الغاز الطبيعي من البحر 9
- شكل 4 الفحم الحجري 10
- شكل 7 نقل النفط بحرا 12
- شكل 8 التلوث الناتج عن حرق الوقود الأحفوري 13
- شكل 9 معدلات إنتاج النفط والتواريخ المتوقعة لنضوب النفط للبلدان المنتجة الرئيسية 14
- شكل 5 مضخة ميكانيكية لاستخراج النفط 10
- شكل 6 فصل مكونات النفط 11
- شكل 10 سد الفرات (سورية) 15
- شكل 12 مكونات محطة التوليد الكهرومائية 16
- شكل 13 سد الفرات من الفضاء 18
- شكل 11 عنفات توليد الطاقة الكهربائية 16
- شكل 16 الاستطاعة المتولدة من إحدى محطات طاقة المد و الجزر وكذلك طاقة الرياح 21
- شكل 15 برج لتوليد الطاقة الكهربائية اعتمادا على طاقة المد و الجزر وحركة الأمواج 19
- شكل 14 سد توليد طاقة كهربائية يعمل بطاقة المد و الجزر 19
- شكل 17 أجزاء توربين الهواء 22
- شكل 18 منشأة حيوية 24
- شكل 20 إحتراق أجزاء من مفاعل فوكوشيما في اليابان 28
- شكل 21 الطاقة الكهربائية المنتجة بواسطة المفاعلات النووية حول العالم (بين عام 1990 و عام 2012) 28
- شكل 19 مخطط مفاعل نووي لتوليد الطاقة الكهربائية 26
- شكل 22 محطة حرارية أرضية 29
- شكل 23 آلية توليد الكهرباء بالاعتماد على الحرارة الأرضية 30
- شكل 25 توصيل الخلية الشمسية 32
- شكل 26 تفاصيل الاشعاع الشمسي الواصل للأرض 33
- شكل 24 خلية شمسية 31
- شكل 27 المجمع الشمسي الحراري 34
- شكل 28 جزئيات هيدروجين 37
- شكل 29 مقارنة إنبعاثات غاز ثنائي أكسيد الكربون النسبية لعدة أنواع من السيارات 41
- شكل 31 بنية خلية وقود هيدروجيني 45
- شكل 30 مقارنة توليد الكهرباء باستخدام خلايا الوقود وباستخدام محرك الاحتراق الداخلي 44
- شكل 32 محرك احتراق داخلي يعمل بالهيدروجين 46
- شكل 33 خزان وقود مستعمل في السيارات الهيدروجينية 48

- شكل 34 نظام تخزين الهيدروجين بشكل سائل.....49
- شكل 35 تابعة كثافة التخزين لدرجة الحرارة لخزانات من صناعة شركة BMW.....49
- شكل 36 آلية تخزين الهيدروجين في خزان الحالة الصلبة.....50
- شكل 37 خزان هيدروجين بالحالة الصلبة.....50
- شكل 38 مخطط يوضح تخزين الهيدروجين في بعض انواع مواد هيدريدات المعادن.....51
- شكل 39 هيدروجين ممتص في مصفوفة أنابيب كربونية.....52
- شكل 40 جهاز تحويل غاز الميثان الى هيدروجين من شركة PANASONIC.....55
- شكل 41 آلية تحويل غاز الميثان إلى هيدروجين في الجهاز.....55
- شكل 42 مخطط ثرموديناميك تفكيك الماء حراريا.....59
- شكل 43 إنتاج الهيدروجين في المفاعلات النووية حراريا و كهربائياً.....61
- شكل 44 توضيح عملية التفكيك الكهربائي للماء.....63
- شكل 45 التحليل الكهربائي للماء بوجود غشاء.....64
- شكل 46 خطوط بيانية توضح علاقة كمون كل قطب بـ PH الوسط.....66
- شكل 47 مركب RUTHENIUM BIPYRIDYL COMPLEX.....69
- شكل 48 إنتاج الهيدروجين الضوئي الكيميائي الكهربائي.....70
- شكل 49 المخططات الطاقية لإنتاج الهيدروجين الضوئي الكيميائي الكهربائي.....71
- شكل 50 : مواقع السويات الطاقية لبعض أنواع المواد النصف ناقلة.....75
- شكل 51 أثر الكهرسلبية على المجال المحضور.....76
- شكل 52 عند تهجين المدارات SP^3 والمدار D.....77
- شكل 53 المخطط الطاقى لـ TIO.....79
- شكل 54 المخطط الطاقى لـ TIO₂.....80
- شكل 55 مقارنة سويات طاقة BITAO₄ مع سويات طاقة BINBO₄.....81
- شكل 56 تغير المجال المحضور بإضافة معادن مختلفة لمادة المحفز الضوئي.....82
- شكل 57 آلية تفكك الماء على جزئ المحفز الضوئي وبوجود مساعد التحفيز.....83
- شكل 58 استخدام البلاطين كمساعد للتحفيز بوجود اليود وبدعم وجوده.....87
- شكل 59 مخطط التجربة.....100
- شكل 60 مخطط استطاعة الليزر اللحظية المستمر كتابع الزمن.....101
- شكل 61 مخطط توزع شدة الليزر المستمر كتابع لنصف قطر الحزمة.....101
- شكل 62 مخطط تابعة استطاعة الليزر النبضي اللحظية للزمن.....102
- شكل 63 مخطط تابعة شدة الليزر كتابع لنصف القطر.....102
- شكل 64 مخطط معمل امتصاص الماء للإشعاع الكهرومغناطيسي كتابع لطول الموجة.....115

قائمة الجداول

List of Tables

- 7..... جدول 1 الاستهلاك العالمي للطاقة وفق المنطقة (واحدة QUADRILLION BTU)
- 25..... جدول 2 المحتوى الحراري لبعض انواع الوقود الحيوي
- 37..... جدول 3 خواص الهيدروجين
- 41..... جدول 4 الطاقات المخزنة في واحدة الكتلة وواحدة الحجم لمجموعة حوامل للطاقة
- 51..... جدول 5 أقطار مسام المواد (كبيرة -صغيرة -متوسطة -مسامية)
- 67..... جدول 6 بعض أنواع محطات تفكيك الماء الصناعية ومعدلات إنتاجها باليوم والسنة
- 74..... جدول 7 مقارنة معدن - عازل - نصف ناقل
- 78..... جدول 8 : بعض الأمثلة على أكاسيد المعادن الانتقالية (TRANSITION METAL OXIDES)
- 112..... جدول 9 : الثوابت لمعادلة SELLMEIER عند الدرجة 20 C
- 117..... جدول 10 عدة محفزات ضوئية مع المجال المحضور والمردود الكوانتي

المخلص

يهتم البحث بمصادر الطاقة الناتجة عن تفكك الماء وتم التركيز على الهيدروجين كحامل نظيف للطاقة ومرغوب صناعياً . وذلك لما يملكه لهيدروجين من خواص فيزيائية وكيميائية .
تم البحث في طرق تفكيك الماء لإنتاج الهيدروجين و تم التركيز على تفكيك الماء باستخدام المحفزات الضوئية و الليزر المناسبة لتفكيك الماء كون هذه الطريقة هي الأوفر طاقياً وليس لها نواتج ضارة بالبيئة .

حيث تم نمذجة مفاعل هيدروجيني مبسط لإنتاج الهيدروجين (ماء - محفز ضوئي - ليزر) وتمت دراسته رياضياً وبرمجياً في بيئة Matlab للحصول على نمذجة للعمليات والنواتج الهادفة للحصول على الهيدروجين كطاقة .

كلمات مفتاحيه : ليزر - هيدروجين - طاقة متجددة - محفز ضوئي

مقدمة

Introduction

دخلت مسألة الطاقة القرن الحادي والعشرين محملة بأعباء الماضي، فقد تزايد الطلب على الطاقة في كل أنحاء الكرة الأرضية، وشمل كل النشاطات البشرية، ووجدت الحكومات نفسها أمام مشاكل عميقة:

تأمين مصادر الطاقة الكافية.

خفض كلفة الطاقة المتوفرة.

خفض الأضرار البيئية في عمليات تحويل الطاقة.

الوصول للأمن الطاقى لطمانت الصناعة والزراعة.

وكان تطوير الطرق التقنية لتوليد مصادر طاقة من مصادر متجددة أحد أهم الاتجاهات التي تتعاون فيها العلوم الأساسية والتطبيقية، مثل الحصول على الهيدروجين بتفكيك مركبات متوفرة بكثرة في الطبيعة. ناهيك عن الطاقات الحيوية على مستوى الخلايا والكتل الكبيرة ودمج العلوم البيولوجية مع الطاقة، و ما إلى هنالك من اتجاهات واعدة.

يهتم هذا البحث بتحديد أهمية الهيدروجين ومكانته ضمن مصادر الطاقة المعروفة في النشاطات البشرية، وتقدير وفرته ومردود استخراجها في الأساليب التقانية الكثيرة، والتركيز على الطرق الضوئية لاستحصال الهيدروجين، مما يفتح المجال لاستخدام الليزر كمنبع ضوئي ضروري في عملية الاستحصال وزيادة فعاليتها ومردودها انطلاقاً من مميزات الفوتونات الليزرية. وهي المعالجة الضوئية أو الكيمياء الضوئية والفوتوضوئية وغيرها من التخصصات المدمجة، وقدم الليزر كمنبع طاقي وجهاز ضوئي قدرات جديدة للباحث في المجالات الطاقية للميزات الخاصة بالليزر كحزمة فوتونية، وكجهاز قابل للتداول والتحكم به والضبط عن بعد كأداة عصرية.

ولفهم آلية توليد الهيدروجين بالمحفزات الضوئية، تقدم الرسالة مدخل لفهم هذه الآلية وبرمجة لها لتشمل أثر المعاملات المختلفة كمعامل الامتصاص ودرجة الحرارة، وأثر الحوافز المختلفة، ضمن تصميم مبسط للتجربة العملية. وهذه التهيئة البحثية ستؤمن قاعدة انطلاق لبحث عملي أكبر وأدق في قيادة التحولات الطاقية بالمحفزات والليزر، وتحويل التصميم لطريقة مجدية في تأمين أحد أنظف مصادر الطاقة المعروفة على سطح الكرة الأرضية.

وأداة البحث هي إنشاء برنامج، وتجميع الدراسات في مجال المحفزات الضوئية، وحسابات الأشعة الكهرومغناطيسية. يقوم البرنامج بشكل آلي بإجراء كافة الحسابات اللازمة لحالات مختلفة بهدف الوصول إلى اختيار المحفزات الضوئية المناسبة وحساب كميات الهيدروجين المنطلقة خلال ساعة

من كل محفز مناسب ورسم مخطط لمقارنة النتائج. هذا يحقق توفير الوقت والجهد و المصاريف اللازمة لإجراء التجارب، وإمكانية تقدير الكميات المنتجة بدون تجريب واقعي أي توفير اقتصادي وحماية بيئية من المواد المستهلكة في الماء . كذلك يساعد في الحكم على المواد الجديدة أو الليزر المقترح للعملية قبل تجربتها واقعياً.

وكان تسلسل فصول البحث :

الفصل الأول : تقديم لمصادر الطاقة المختلفة .

الفصل الثاني : درست الهيدروجين كطاقة واستخداماته في خلايا الوقود ومحركات الاحتراق الداخلي وتخزينه .

الفصل الثالث : دراسة طرق إنتاج الهيدروجين المختلفة .

الفصل الرابع : إنتاج الهيدروجين باستخدام المحفز الضوئي .

الفصل الخامس : البرنامج وتفاصيل تصميمه و أمثلة تطبيقية ،

---- الخاتمة والتوصيات.

الفصل الأول :

تقييم مصادر الطاقة

Evaluation of energy sources

مقدمة Introduction	1-1
<p>الطاقة كمية فيزيائية مشتقة مرتبطة بالمادة، وتعبر عن العمل المطبق على المادة أو المستخرج منها، على أشكال حركية أو حرارية أو كهربائية أو مغناطيسية أو نووية أو</p>	

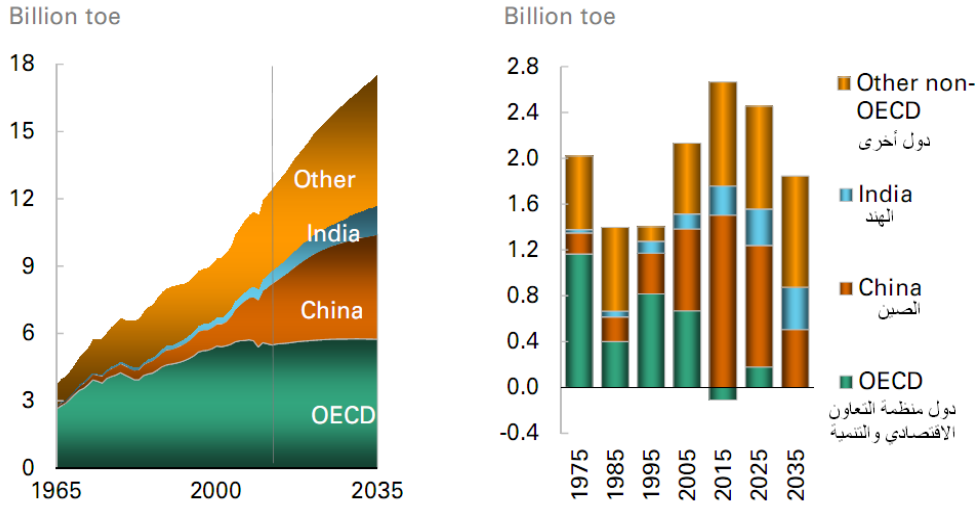
الطاقة The energy	2-1
<div style="border: 1px solid black; border-radius: 15px; padding: 5px; display: inline-block;"> Energy forms أشكال الطاقة </div>	
<p>1- <u>الطاقة الكيميائية</u> Chemical energy: وهي الطاقة التي تربط بين ذرات الجزيء الواحد وبين الجزيئات بعضها ببعض في المركبات الكيميائية .</p>	
<p>2- <u>الطاقة الميكانيكية</u> Mechanical energy: وهي الطاقة الناتجة عن حركة الأجسام حيث أنها قادرة نتيجة لهذه الحركة على بذل عمل .</p>	
<p>3- <u>الطاقة الحرارية</u> Thermal energy : هو الطاقة الداخلية لجسم والناتجة عن حركة جزيئاته وذراته .</p>	
<p>4- <u>الطاقة النووية</u> nuclear energy : وهي الطاقة التي تربط بين مكونات النواة (البروتونات أو النيوترونات) وهي تنتج نتيجة تكسر تلك الرابطة وتؤدي إلى إنتاج طاقة حرارية وإشعاعية كبيرة جدا .</p>	
<p>5- <u>الطاقة الكهربائية</u> electrical energy : هي الطاقة الناتجة عن عدم توازن الشحنات الكهربائية .</p>	
<p>6- <u>الطاقة الإشعاعية</u> radiation energy : هي عبارة عن موجات كهرومغناطيسية تحتوي على الفوتونات .</p>	
<p>7- <u>الطاقة الكامنة</u> potential energy : هي الطاقة المخزنة في جسم بسبب وضعه .</p>	

energy sources مصادر الطاقة

- | | |
|-------------------------------------|---------------------------------|
| Fossil fuel | 1- الوقود الأحفوري |
| Hydroelectricity(dams) | 2- الطاقة الكهرومائية (السدود) |
| Tidal power | 3- طاقة المد والجزر |
| Wind power | 4- طاقة الرياح |
| Geothermal energy | 5- الطاقة الحرارية الجوفية |
| Biofuel | 6- الوقود الحيوي |
| Nuclear energy | 7- الطاقة النووية |
| (Solar cells = Photovoltaic cells) | 8- الخلايا الشمسية |
| Hydrogen energy | 9- الطاقة الهيدروجينية |
| Solar thermal collector | 10- المجمعات الحرارية الشمسية |
| other Less important sources | 11- مصادر أخرى أقل أهمية |

الاستهلاك العالمي للطاقة وفق المنطقة

World energy consumption by area



شكل 1 الإستهلاك العالمي للطاقة بحسب المنطقة بين عامي 1965-2035 .¹
(Dudley, January 2014)

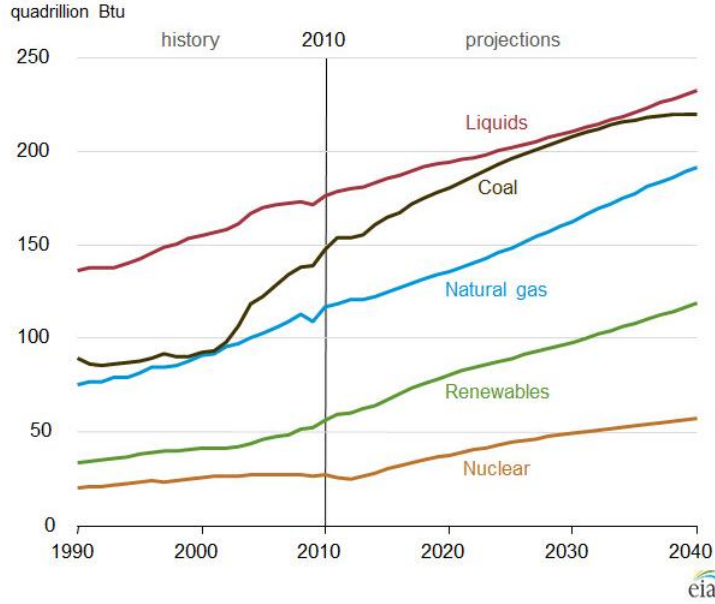
جدول 1 الإستهلاك العالمي للطاقة وفق المنطقة (واحدة quadrillion Btu)
(Doman, et al., 2013)

Region	2010	2015	2020	2025	2030	2035	2040	Average annual percent change 2010-2040
OECD	242	244	255	263	269	276	285	0.5
Americas	120	121	126	130	133	137	144	0.6
Europe	82	82	85	89	91	93	95	0.5
Asia	40	41	43	44	45	46	46	0.5
Non-OECD	282	328	375	418	460	501	535	2.2
Europe and Eurasia	47	50	53	57	61	65	67	1.2
Asia	159	194	230	262	290	317	337	2.5
Middle East	28	33	37	39	43	46	49	1.9
Africa	19	20	22	24	27	31	35	2.1
Central and South America	29	31	33	35	39	42	47	1.6
World	524	572	630	680	729	777	820	1.5

- (toe : tonne of oil equivalent) واحدة طاقة تساوي كمية الطاقة الناتجة عن حرق طن واحد من النفط الخام (Johnston, 2005) 1 toe = 42 GJ حيث
- (OECD Organisation for Economic Co-operation and Development) منظمة التعاون الاقتصادي والتنمية .

الاستهلاك العالمي للطاقة حسب مصدر الطاقة

World energy consumption by energy source



شكل 2 استهلاك العالم للطاقة بحسب النوع²
(Doman, et al., 2013)

من الشكل يتبين التالي :

- بين عامي 2012 و 2035 : زيادة الطلب على الطاقة الأولية بنسبة 41 % مع نمو بمعدل 1.5% سنويا .
 - يتضح أن أعلى استهلاك هو للوقود السائل ثم الفحم الحجري ثم الغاز الطبيعي ثم الطاقات المتجددة ثم الطاقة النووية
- الهدف من الدراسات جعل الطاقات المتجددة تتربع على القمة وذلك بجعلها فعالة ونظيفة واقتصادية .

الوقود الأحفوري هو الوقود التي شكلتها العمليات الطبيعية مثل التحلل اللاهوائي للكائنات الميتة ، عادة يتطلب إنتاج الوقود الأحفوري ملايين السنين وأحيانا يتجاوز 650 مليون سنة. تشترك مصادر الطاقة الأحفورية في أنها تتكون من مواد هيدروكربونية (مركبات من الكربون والهيدروجين) إضافةً إلى نسب مختلفة من شوائب أخرى كالماء والكبريت والأوكسجين والنيتروجين و أكاسيد الكربون ، و يشمل الوقود الأحفوري الفحم والبتروال والغاز الطبيعي.

النفط والغاز الطبيعي Oil and natural

استقرت بقايا مخلوقات ميتة في قاع المحيطات وسط طبقة من الرسوبيات دون أن يدخل الهواء إليها ، وغطتها طبقات أرضية أخرى، حتى تكوّنت فوق هذه المواد العضوية وبفعل مر السنين (حوالي 500 مليون سنة) طبقة عازلة.

و مع عدم وجود الأكسجين فككت البكتيريا هذه المواد العضوية إلى مكونات كيميائية أبسط تركيبا. وبفعل الضغط والحرارة، تكوّنت المركبات الهيدروكربونية ، أما الماء الذي بقي، فتبخّر أو ترسّب ، فترتفع عندئذ هذه المواد الهيدروكربونية التي تكون أخف وزنا من الطبقات الأرضية أو الحجرية التي فوقها، لتستقر أخيرا تحت الطبقات الجيولوجية التي تمنع ارتفاعها المستمر هذا. أما القسم الغازي من هذه المواد وهو الغاز الطبيعي، فيطفو بدوره على الجزء السائل منه (النفط السائل).



شكل 3 محطة عائمة لاستخراج الغاز الطبيعي من البحر

الفحم The coal

تولّد الفحم من بقايا النباتات التي انقطع عنها الهواء - مثلاً في المستنقعات - والتي لم تتمكن من التحلل وتعرضت لاحقاً لضغط كبير وحرارة خارجية. أما الماء والشوائب، فقد تطايرت مع الوقت ليكون الخث والفحم بدرجات مختلفة من حيث الخليط والنقاوة والكثافة. يعتبر الفحم الحجري أكثر أنواع الفحم قيمة وذلك لنقاوته العالية وكثافته الكبيرة، مما يعني أنه يتكون من عنصر الكربون بشكل أساسي. وبهذه المواصفات يمتلك الفحم الحجري على قدرة احتراق و(سعات حرارية) عالية القيمة .



شكل 4 الفحم الحجري

استخراج الوقود الأحفوري Fossil Fuel Extraction and Processing

آلية استخراج النفط

1- الكشف عن النفط

(1) فحص سطح الأرض بحثاً عن دليل على وجود تكوينات حاملة للنفط .

(2) استخدام الاستشعار عن بعد من السطح

لاستكشاف طبقات الصخور تحت السطح .

(3) عمل قياسات في البئر.



شكل 5 مضخة ميكانيكية لاستخراج النفط

2- عملية حفر الآبار

❖ يتم حفر حفرات اسطوانية طويلة حتى مكامن النفط بواسطة مثقاب الطويل الذي يحفر الأرض بواسطة عصا حديدية تدور بمعدل 60 أو 120 دورة في الدقيقة.

2- استخراج النفط

وتيم ذلك بـ

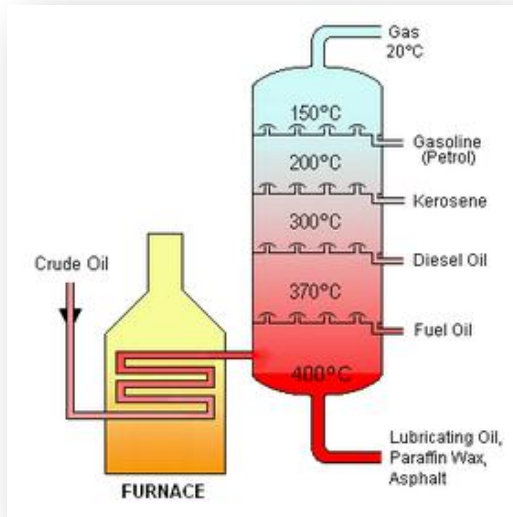
- 1- الضغط الطبيعي بسبب الماء أو الغاز المحيط .
- 2- ضخ الغاز الطبيعي من أحد الآبار في أعلى نقطة في مكمن النفط لرفع الضغط داخله.
- 3- ضخ الماء من أحد الآبار في أدنى نقطة في مكمن النفط لرفع الضغط داخله .
- 4- إنزال مضخة لسحب البترول من قاع البئر ورفعها إلى السطح .
- 5- حقن أحماض كيميائية لتحسين خواص الصخر (الإنفاذية) بحيث يسمح بسهولة مرور الزيت خلاله .
- 6- حقن مذيب للبترول من نفس جنسه (كربونات مهدرجة) مثل (البروبان) لتقليل لزوجة البترول مما يساعد على زيادة تدفقه
- 7- تسخين الزيت إذا كان من النوع الثقيل لتقليل درجة لزوجته إما بحقن بخار الماء الحار أو بحقن الهواء داخل المكمن وإشعال النار في جزء من البترول الموجود فيه .

فصل مكونات النفط

ثم يتم فصل مكونات النفط عن طريق التقطير التجزيئي .

يعطي التسلسل التالي مكونات النفط الناتجة بحسب تسلسل درجة غليانها تحت تأثير الضغط الجوي في التقطير التجزيئي بالدرجة المئوية:

- إثير بترول : 40 - 70 °C يستخدم كمذيب .
- بنزين خفيف: 60 - 100 °C يستخدم كوقود للسيارات .
- بنزين ثقيل: 100 - 150 °C يستخدم كوقود للسيارات .
- كيروسين خفيف: 120 - 150 °C يستخدم كمذيب ووقود للمنازل .
- كيروسين: 150 - 300 °C يستخدم كوقود للمحركات النفاثة .



شكل 6 فصل مكونات النفط

- ديزل: 250 – 350 °C يستخدم كوقود ديزل وللتسخين .
- زيت تشحيم: < 300 °C يستخدم زيت محركات
- الأجزاء الغليظة الباقية: قار، أسفلت، شمع، وقود متبقي

أهمية الوقود الأحفوري Importance of fossil fuel

- 1- امتلاكه كثافة طاقة عالية .
- 2- سهولة النقل .
- 3- سهولة التخزين .
- 4- بمعالجة الوقود الأحفوري ببترو كيميائيا، يمكن الحصول على أنواع مختلفة منه، وخاصة من الوقود الأحفورية السائلة والغازية، حيث يتم استخراج وقود منها وذلك للاستعمالات المختلفة في المحركات والطائرات والسفن بعد المعالجة البتروكيميائية اللازمة.



شكل 7 نقل النفط بحرا

مساوئ الوقود الأحفوري The disadvantages of fossil

- 1- احتراق الوقود الأحفورية الذي يعدّ من العوامل الرئيسية لتلوث الهواء والتسبب في الاحتباس الحراري الناتج بدوره عن غازات تغطّف المجال الجوي وتمنع الانعكاس الحراري الصادر من الأرض من انتقاله إلى خارج الكوكب، مما يسبب ارتفاعا في درجات حرارة الأرض، ويزيد التصحر والجفاف.
- 2- وقود غير متجدد
- 3- بما أنه مرتبط بمواقع محددة فإن الدول التي يوجد ضمنها النفط هي التي تتحكم به .
- 4- التكلفة العالية لاستخراجه ونقله .



شكل 8 التلوث الناتج عن حرق الوقود الأحفوري

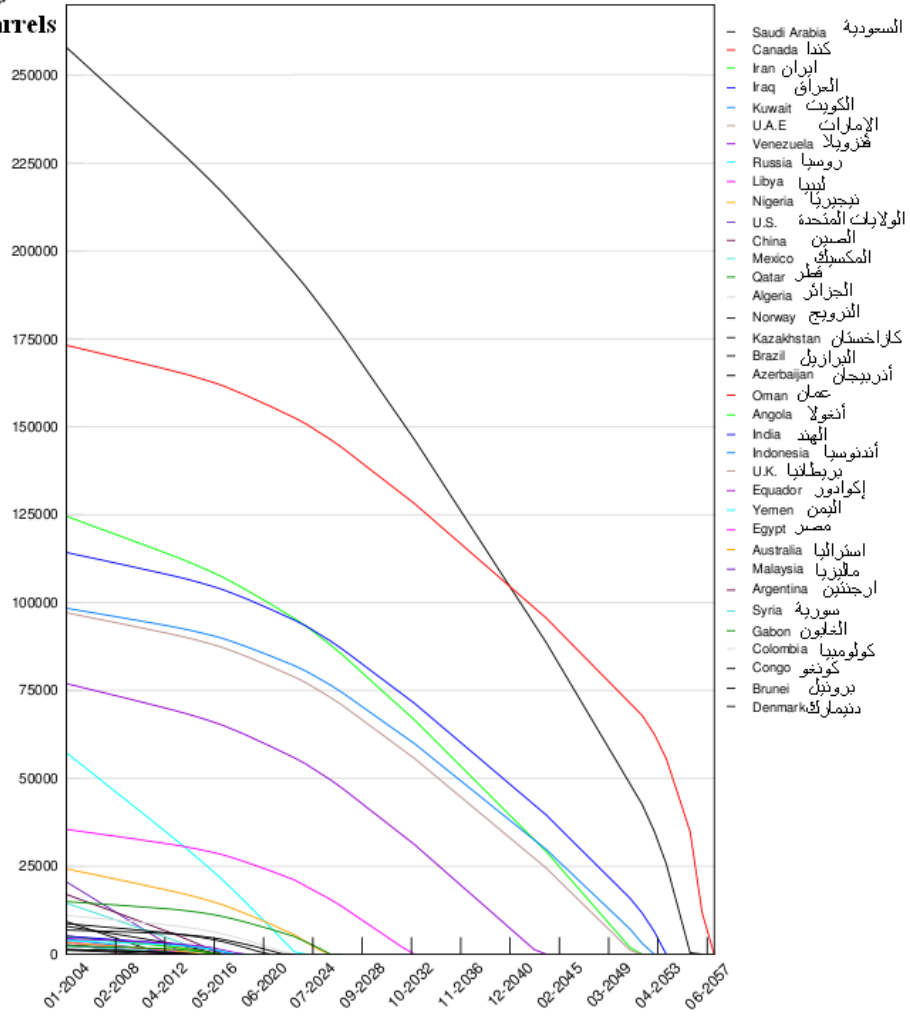
نضوب النفط Oil depletion

نضوب النفط في مكان ما : هو انخفاض إنتاج البئر أو الحقل أو المنطقة الجغرافية .
توقعت دراسة 2010 نشرت في مجلة سياسة الطاقة من قبل الباحثين من جامعة أوكسفورد ، أن
الطلب سوف يتجاوز العرض بحلول عام 2015 ، ما لم يكن مقيدا الضغوط الناجمة عن الركود
قوية انخفاض حجم المعروض أو تدخل الحكومة.

(Owen, Inderwildi, & King, 2010)

يبين المخطط التالي التواريخ المتوقعة لنفوذ النفط للبلدان المنتجة الرئيسية للنفط

مليون برميل
Million barrels



شكل 9 معدلات إنتاج النفط والتواريخ المتوقعة لنضوب النفط للبلدان المنتجة الرئيسية
(Oil depletion)

The idea of hydroelectricity (فكرة الطاقة المائية (سدود)

حيث توجد المياه في أماكن مرتفعة كالبحيرات ومجاري الأنهار يمكن التفكير بتوليد الطاقة ، خاصة إذا كانت طبيعة الأرض التي تهطل فيها الأمطار أو تجري فيها الأنهار جبلية ومرتفعة. ففي هذه الحالات يمكن توليد الكهرباء من مساقط المياه . أما إذا كانت مجاري الأنهار ذات انحدار خفيف فيقتضي عمل سدود في الأماكن المناسبة من مجرى النهر لتخزين المياه . إذا كان مجرى النهر منحدرًا انحدارًا كبيرًا فيمكن عمل تحويله في مجرى النهر باتجاه أحد الوديان المجاورة وعمل شلال اصطناعي . هذا بالإضافة إلى الشلالات الطبيعية التي تستخدم مباشرة لتوليد الكهرباء كما هو حاصل في شلالات نياغرا بين كندا والولايات المتحدة . وبصورة عامة أن أية كمية من المياه موجودة على ارتفاع معين تحتوي على طاقة كامنة في موقعها . فإذا هبطت كمية المياه إلى ارتفاع أدنى تحولت الطاقة الكامنة إلى طاقة حركية . وإذا سلطت كمية المياه على توربين مائية دارت بسرعة كبيرة وتكونت على محور التوربين طاقة ميكانيكية . وإذا ربطت التوربين مع محور المولد الكهربائي تولد على أطراف العضو الثابت من المولد طاقة كهربائية .



شكل 10 سد الفرات (سورية)

Components of Hydro-Electric مكونات محطة التوليد المائية

(Castaldi, Chastain, Windram, & Ziatyk, 2003)

مساقط المياه المجرى المائل Penstock :

وهو عبارة عن أنبوب كبير أو أكثر يكون في أسفل السد أو من أعلى الشلال إلى مدخل التوربين وتسيل في المياه بسرعة كبيرة . يوجد سكر في أوله (بوابة) (valve) (وسكر آخر في آخره للتحكم

في كمية المياه التي تدور التوربين .

التوربين Turbine :

يكون التوربين والمولد عادة في مكان واحد مركبين على محور رأسي واحد . يركب المولد فوق التوربين . وعندما تفتح البوابة في أسفل الأنابيب المائلة تتدفق المياه بسرعة كبيرة في تجاويف مقعرة فتدور بسرعة وتدير معها العضو الدوار في المولد حيث تتولد الطاقة الكهربائية على أطراف هذا المولد.



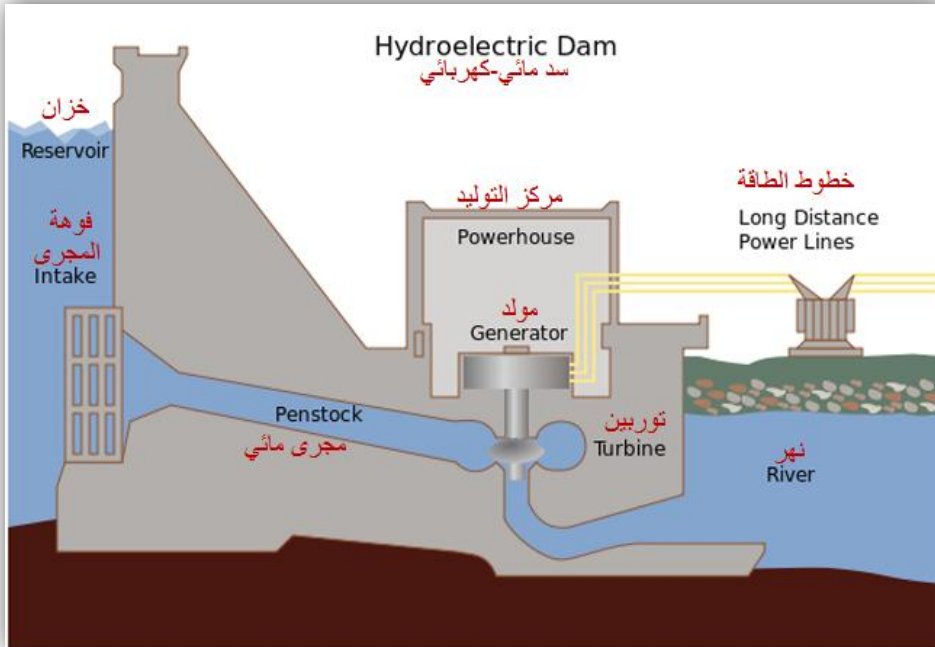
شكل 11 عنفات توليد الطاقة الكهربائية

أنبوبة السحب draught tubes :

بعد أن تعمل المياه المتدفقة في تدوير التوربين فلا بد من سحبها للخارج بسرعة ويسر حتى لا تعوق الدوران . لذا توضع أنابيب بأشكال خاصة لسحبها للخارج السرعة اللازمة.

المعدات والآلات المساعدة auxiliaries :

تحتاج محطات التوليد المائية آلي العديد من الآلات المساعدة مثل المضخات والبوابات والمفاتيح ومعدات تنظيم سرعة الدوران وغيرها.



شكل 12 مكونات محطة التوليد الكهرومائية

(Castaldi, Chastain, Windram, & Ziatyk, 2003)

أهمية المحطات المائية importance of hydro-electricity

1- Renewable energy طاقة متجددة

2- Flexibility المرونة

يمكن بسهولة رفع إنتاج الطاقة أو تخفيضه حسب الطلب على الطاقة، حيث يتطلب - 60
90 ثانية لبدء توربين بالعمل بطاقته الكاملة بدءاً من حالة التوقف .

3- Low power costs تكاليف الطاقة منخفضة

لا تحتاج هذه المحطات إلى وقود للتشغيل بالتالي التشغيل التكلفة بالنسبة للمحطات العاملة
بالوقود الأحفوري منخفضة جداً .

4- Suitable for industrial applications ملائم للتطبيقات الصناعية

بعض السدود يتم إنشائها خصيصاً للمصانع التي تحتاج كمية كبيرة من الكهرباء .

5- reduce production of CO₂ gas يقلل إنتاج غاز CO₂

بما أن السدود لا تعتمد على حرق الوقود الأحفوري فإنها لا تنتج أي غاز CO₂ .

مساوئ المحطات المائية The disadvantages of hydro-electricity

1. Ecosystem damage and loss of land الضرر الإيكولوجي وفقدان الأراضي

أن محطات الطاقة الكهرومائية التي تستخدم السدود يحتاج لغمر مساحات واسعة من الأراضي
الصالحة للزراعة والخصبة لتشكيل البحيرة خلف السد ، وبالتالي يدمر هذه الأراضي .

2. Methane emissions (from reservoirs) انبعاث غاز الميثان (من الخزانات)

لوحظ أن الخزانات ومحطات توليد الكهرباء في المناطق المدارية تنتج كميات كبيرة من غاز الميثان.
ويرجع ذلك إلى المواد النباتية هذا المتحللة في المناطق المغمورة في بيئة لا هوائية .

3. Relocation of the population نقل الناس المحيطين بالخزان المائي

من عيوب السدود الكهرومائية هو الحاجة إلى انتقال الناس الذين يعيشون حيث يتم التخطيط
للخزانات. في عام 2000، قدرت اللجنة العالمية المعنية بالسدود أن 40- 80 مليون شخص نزحوا
من أماكنهم حول العالم .

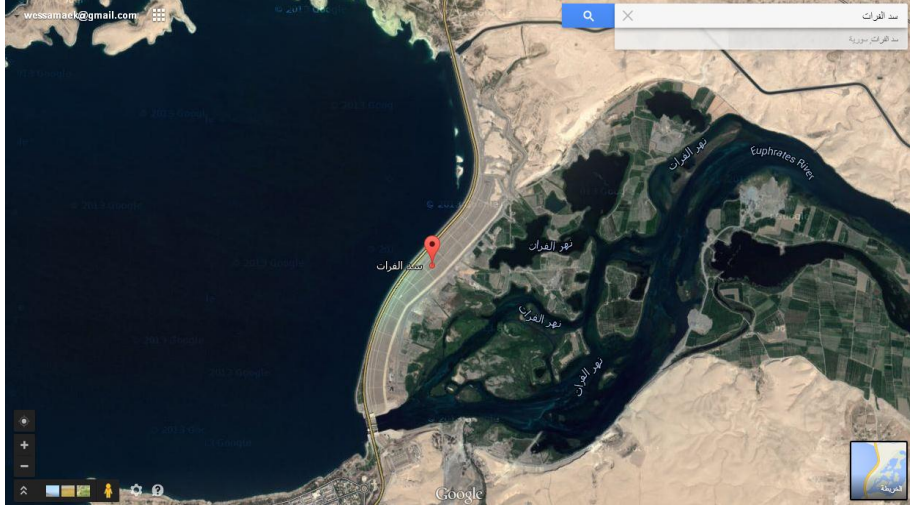
4. Failure risks خطر الفشل

للسدود أخطار عالية في حال حصول كوارث أو سوء البناء أو التخريب مما قد يؤدي لدمار كبير

في حال انهيار السد .

سد الفرات Al Furat dam

المصدر (وزارة الموارد المائية - سد الفرات)



شكل 13 سد الفرات من الفضاء

المصدر 2014 google earth

الموقع :

سورية - محافظة الرقة - مدينة الطبقة على نهر الفرات

المواصفات الفنية للسد :

مبني من التراب والرمل والحصى.

طوله /4.5/ كم وعرضه من القاعدة /512/ متر، عرضه في القمة /19/ م ، ارتفاعه /60/م.

حجم الأعمال الترابية /41/ مليون متر مكعب.

حجم الأعمال البيتونية /1.5/ مليون متر مكعب.

المواصفات الفنية للمحطة الكهرومائية:

تعد المحطة جزءاً من سد الفرات ومن النوع المندمج مع المفيض فيها ثمانية مولدات

استطاعة المولد الواحد $P = 110 \text{ MWatt}$

الاستطاعة الكلية $P_{total} = 8 \times 110 = 880 \text{ MWatt}$

تعريف Definition

طاقة المد والجزر أو الطاقة القمرية : هي نوع من طاقة الحركة التي تكون مخزونة في التيارات الناتجة عن المد والجزر الناتجة بطبيعة الحال عن جاذبية القمر والشمس ودوران الأرض حول محورها وعليه تصنف هذه الطاقة على أنها طاقة متجددة.

طرق توليد طاقة الأمواج generation of tidal energy

1- طريقة بناء السدود

(Laleu, 2009)



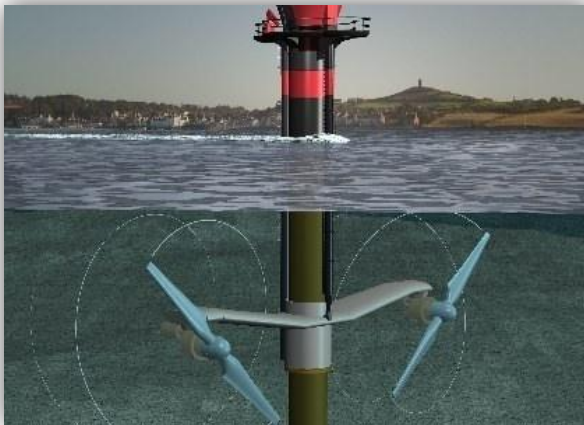
شكل 15 سد توليد طاقة كهربائية يعمل بطاقة المد والجزر

(Rance Tidal Power Station, 2014)

كما هو منقذ في محطة Rance بفرنسا والتي بُنيت عام 1966 وتعمل باستطاعة (240 Mwat) بُني هذا السد للتحكم في التيارات الناتجة عن المد والجزر وتوجيه هذه التيارات بطريقة تمر في فتحات التوربينات أو المراوح.

2- طريقة الأبراج :

(Harris, 2012)



شكل 14 برج لتوليد الطاقة الكهربائية اعتمادا على طاقة المد

والجزر وحركة الأمواج

تعتمد تلك الطريقة على تثبيت مروحة أو مروحتان على برج متين بحيث تكون تلك المراوح تحت سطح الماء.

مميزات طاقة المد والجزر Advantages of tidal energy

1. طاقة متجددة Renewable energy

2. طاقة نظيفة Clean energy

بما أنها لا تعتمد على حرق الوقود الأحفوري فإنها لا تنتج أي غاز CO_2 .

1. مردود عالي High efficiency

مردود عالي جدا يصل حتى 80% وهذا المردود أعلى بكثير من الموارد المتجددة الأخرى .

2. تقدير طاقة المد والجزر Estimate tidal energy

لحركة المد والجزر نمط عام على مدار السنة عادة يبقى ثابت وعلى هذا الأساس يتم حساب كمية الطاقة المتولدة على مدار العام .

3. حماية الشواطئ Beaches protection

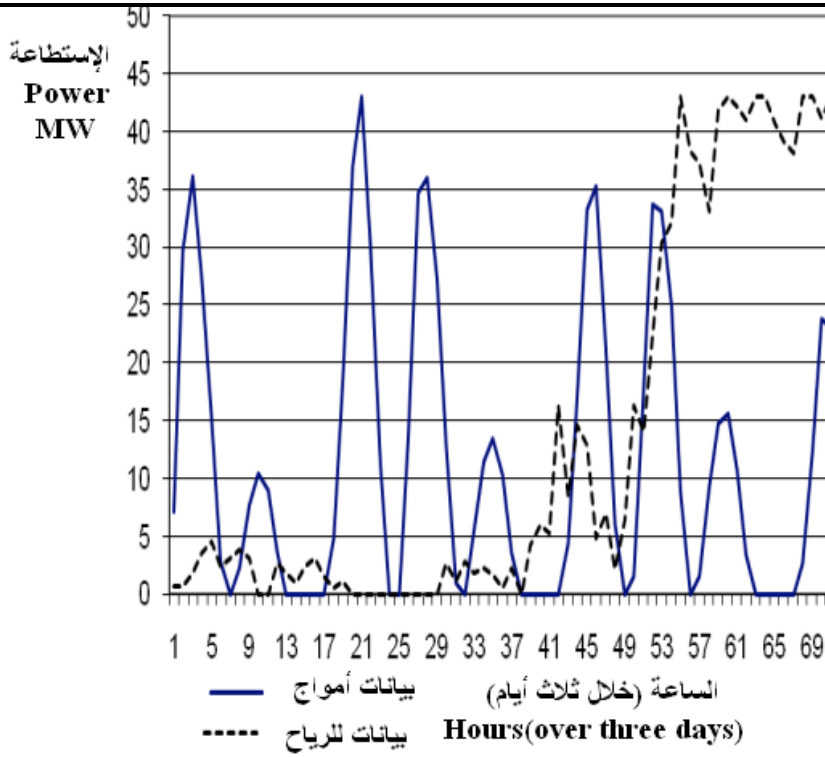
قناطر وسدود صغيرة تستخدم لتسخير طاقة المد والجزر يمكن أن تحمي المناطق الساحلية أو الموانئ سفينة من حركة المد والجزر الخطيرة خلال الطقس العاصف .

مساوئ طاقة المد والجزر The disadvantages of

1- تكلفة أولية عالية للبناء High primary construction cost

2- مصدر متقطع للطاقة Intermittent source of energy

طاقة المد والجزر هو مصدر متقطعة من الطاقة التي يمكن أن تنتج الكهرباء فقط خلال أمواج المد التي هي في المتوسط حوالي 10 ساعة كل يوم.



شكل 16 الاستطاعة المتولدة من إحدى محطات طاقة المد و الجزر وكذلك طاقة الرياح
يبين الشكل تباين الطاقات المتولدة بين الصفر وقيم عظمى
(boronowski, monahan, & van kooten, 2008)

3- أضرار بيئية Environmental damage

محطة طاقة المد والجزر يمكن أن يحدث خلافا في هجرة الأسماك في المحيطات. وكذلك التوربينات قد تعطل حركة الحيوانات البحرية الكبيرة .

4- مركز التوليد يرتبط بوجود البحار و المحيطات

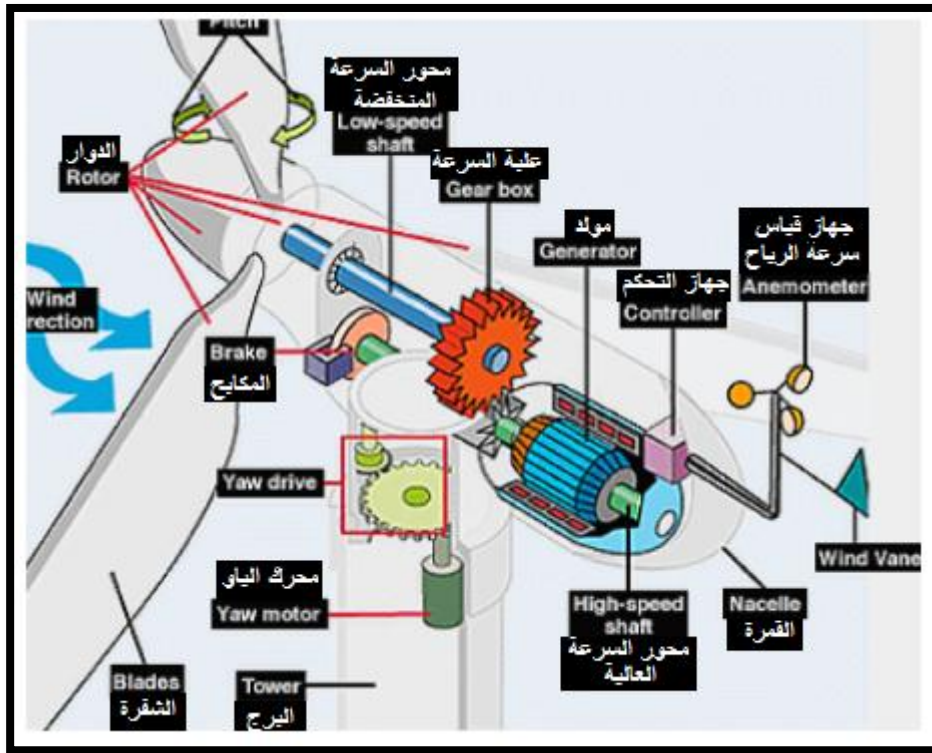
Center of generation associated with the existence of seas and

oceans

تعريف Definition

طاقة الرياح طاقة حركية يمكن تحويلها باستخدام التوربينات إلى طاقة مفيدة ، مثل توليد الكهرباء، أو لتشغيل طاحونة طحن . وطاقة الرياح هي أحد أنواع الطاقة البديلة .

أجزاء توربين الهواء Part of wind turbine



شكل 17 أجزاء توربين الهواء
(David, 2009)

محاسن طاقة الريح Advantage of wind energy

1- طاقة متجددة Renewable energy

2- طاقة نظيفة Clean energy

بما أنها لا تعتمد على حرق الوقود الأحفوري فإنها لا تنتج أي غاز CO_2 .

3- توفير مساحات الأراضي Save lands

لا تشغل طاحونة الهواء سوى بقعة صغيرة من الأرض . وهذا مفيد خاصة في مناطق الزراعة .

4- شكل جميل Beautiful design

Disadvantage of wind energy مساوئ طاقة الرياح

- 1- lack of sufficient winds in all places عدم توفر رياح كافية في أي مكان
- 2- high primary construction cost تكلفة أولية عالية للبناء
- 3- wind turbines are noisy توربين الهواء له صوت مزعج
- 4- less electricity than fossil power station طاقة أقل من المحطات العاملة على الوقود الأحفوري

Wind power in Syria طاقة الرياح في سورية

(المركز الوطني لبحوث الطاقة NERC - سورية)

تم تقدير كامن الرياح النظري في سورية بحوالي 80000 MW
بفرض الاستفادة من (10%) من هذا الكامن يمكن تركيب مزارع رياح باستطاعة 8000 MW
حيث محافظة حمص يتوفر فيها كمون ريحي أكثر من هذه الاستطاعة.

الوقود الحيوي

Biofuel

8-1

Definition تعريف

هو الطاقة المستمدة من الكائنات الحية سواء النباتية أو الحيوانية منها.

Sources of Biofuel مصادر الوقود الحيوي

(wikipedia)

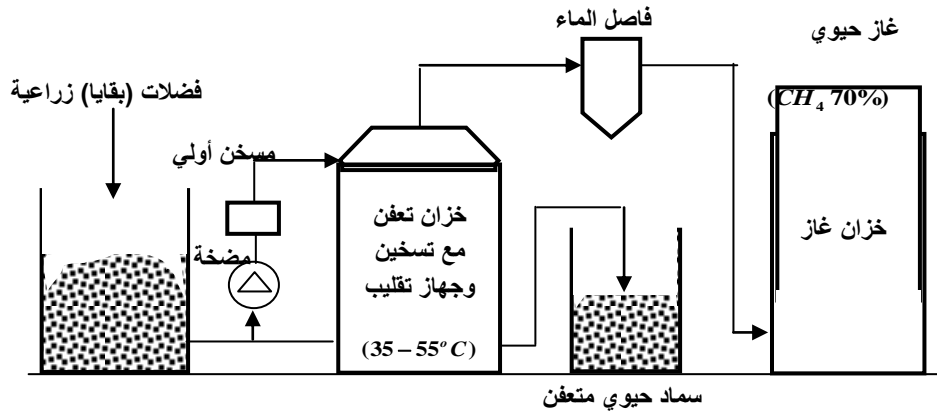
الذرة وفول الصويا و اللفت، . وقصب السكر. وزيت النخيل.
أيضا يتم الحصول على الوقود الحيوي من التحليل الصناعي للمزروعات والفضلات وبقايا الحيوانات التي يمكن إعادة استخدامها، مثل القش والخشب والسماد، وقشر الأرز، وتحلل نفايات المنازل ونفايات الورش والمصانع ، ومخلفات الأغذية ، التي يمكن تحويلها إلى الغاز الحيوي عن طريق ميكروبات ذات الهضم اللاهوائي.
الكتلة الحيوية المستخدمة كوقود يتم تصنيفها على عدة أنواع، مثل النفايات الحيوانية والخشبية والعشبية، كما أن الكتلة الحيوية ليس لها تأثير مباشر على قيمتها بوصفها مصدر للطاقة.

تحويل الكتلة الحيوية إلى طاقة convert the Biomass

(قرقماز و الحلموشي، 2007)

طريقة التخمر الهوائي

يتم بتغطية نفايات زراعية بطبقة من التراب، تؤمن انتشار حرارة طبيعي في الكتلة الحيوية المراد تحليلها. تعتبر هذه التغطية بدائية وتحتاج إلى تجدد المادة العضوية باستمرار ولها تطبيقات قليلة، أهمها تدفئة البيوت الزجاجية والأماكن التي تأوي الحيوانات.



شكل 18 منشأة حيوية
(قرقماز و الحلموشي، 2007)

مزايا الوقود الحيوي Advantage of Biofuel

- 1- طاقة متجددة Renewable energy
- 2- يقلل غازات الاحتباس الحراري Reduce greenhouse gases
- 3- تعدد المصادر Sources variety

يمكن توليد هذا النوع من الطاقة من مواد عديدة .

مساوئ الوقود الحيوي disadvantages of Biofuel

- 1- تكلفة عالية للإنتاج High Cost of Production
 - 2- استخدام الأسمدة Use of Fertilizers
- يتم إنتاج الوقود الحيوي من المحاصيل وهذه المحاصيل تحتاج الأسمدة لزراعة أفضل. الجانب السلبي لاستخدام الأسمدة هو أنها يمكن أن يكون لها آثار ضارة على البيئة المحيطة .

3- نقص في الغذاء Shortage of Food

يتم استخراج الوقود الحيوي من النباتات والمحاصيل التي لديها مستويات عالية من السكر . ومع ذلك، يتم استخدام معظم هذه المحاصيل أيضا المحاصيل الغذائية .

4- استهلاك المياه Water Use

كميات كبيرة من المياه تحتاج لري محاصيل الوقود الحيوي .

كثافة الطاقة في الوقود الحيوي Energy density in Biofuel

يظهر الجدول التالي كثافة الطاقة لبعض أنواع الوقود الحيوي :

جدول 2 المحتوى الحراري لبعض انواع الوقود الحيوي

(Demirel, 2012)

المحتوى الحراري Lower heating values	الوقود الحيوي Biofuel
MJ/kg	
18-17	تفل قصب السكر Bagasse sugarcane
16,7	قشور جوز الهند Coconut husks
19-17	عidan الذرة Corn stover
19,3	ذرة Corncobs
15-13	قشر الأرز Rice hulls

الطاقة النووية

Nuclear energy

(مارديروسيان و مكى، 1987)

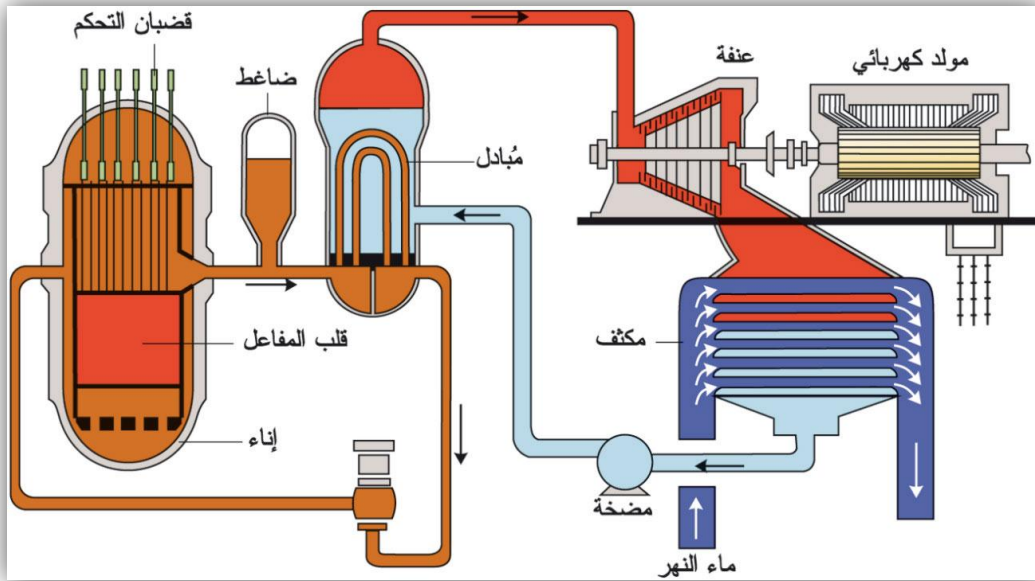
9-1

تعريف Definition

الطاقة النووية هي الطاقة التي يتم توليدها عن طريق التحكم في تفاعلات انشطار أو اندماج الأنوية الذرية. تستغل هذه الطاقة في محطات توليد الكهرباء النووية، لتسخين الماء لإنتاج بخار الماء الذي يستخدم بعد ذلك لإنتاج الكهرباء.

المفاعلات النووية Nuclear reactors

تعتبر محطات التوليد النووية نوعاً من محطات التوليد الحرارية البخارية، حيث تقوم بتوليد البخار بالحرارة التي تتولد في فرن المفاعل. الفرق في محطات الطاقة النووية أنه بدل الفرن الذي يحترق فيه الوقود يوجد الفرن الذي يحتاج إلى جدار عازل وواق من الإشعاع الذري وهو يتكون من طبقة من الآجر الناري وطبقة من المياه وطبقة من الحديد الصلب ثم طبقة من الأسمنت تصل إلى سمك مترين وذلك لحماية العاملين في المحطة والبيئة المحيطة من التلوث بالإشعاعات الذرية. والمفاعل النووي تتولد فيه الحرارة نتيجة انشطار ذرات اليورانيوم بضربات النيوترونات. وتستغل هذه الطاقة الحرارية الهائلة في غليان المياه في المراجل وتحويلها إلى بخار ذات ضغط عال ودرجة حرارة نحو 480 درجة مئوية. ثم يسلب هذا البخار ذو الضغط المرتفع (نحو 380 ضغط جوي) على زعانف توربينات بخارية صممت ليقوم البخار السريع بتدوير محور التوربينات وبذلك تتحول الطاقة البخارية إلى طاقة ميكانيكية على محور هذه التوربينات. ويربط محور التوربين مع محور المولد



شكل 19 مخطط مفاعل نووي لتوليد الطاقة الكهربائية

الكهربائي فيدور محور المولد الكهربائي (alternator) بنفس السرعة فتتولد على طرفي الجزء الثابت من المولد الطاقة الكهربائية.

محاسن الطاقة النووية Advantages of nuclear energy

1- طاقة نظيفة Clean energy

بما أنها لا تعتمد على حرق الوقود الأحفوري فإنها لا تنتج أي غاز CO_2 .

2- قوية وفعالة Powerful and Efficient

3- يمكن الاعتماد عليها Reliable

لا يتعلق إنتاجها بوجود الشمس والرياح فهي متوفرة دوماً .

4- طاقة رخيصة على المدى الطويل Cheap energy in the long term

5- تكلفة قليلة للوقود Low fuel cost

يحتاج كمية قليلة من اليورانيوم لإنتاج الطاقة

الكمية التي ينتجها 28 g من اليورانيوم تساوي الطاقة التي ينتجها 100000 kg من الفحم .

مساوئ الطاقة النووية Disadvantages of

1. تكلفة أولية عالية جدا للبناء Very high primary construction cost

2. النفايات المشعة Radioactive waste

يجب التخلص من النفايات التي تنتجها المفاعلات النووية في مكان آمن لأنها خطيرة للغاية ويمكن أن تسرب الإشعاعات إذا لم يتم تخزينها بشكل صحيح. مثل هذا النوع من النفايات تصدر الإشعاعات من عشرات إلى مئات السنين. النفايات النووية تحتوي على نظائر مشعة ذات نصف حياة طويلة. هذا يعني أن النظائر المشعة تبقى في الغلاف الجوي في شكل أو آخر. هذه النظائر المشعة تلوث الماء والتراب .

3. الإشعاعات النووية Nuclear radiation

قد يحدث خلل في المفاعل يؤدي إلى تسرب الإشعاعات النووية ، النفايات النووية مشعة أيضا ويجب التخلص منها بحذر .

4. توفر الوقود Fuel availability

اليورانيوم مصدر مخيف للطاقة لذلك فهو موجود فقط في بعض الدول ، واستيراده يحتاج موافقة هيئات دولية .

5. غير متجدد Nonrenewable

يوجد اليورانيوم في مناطق محددة ويجب استخراجه ونقله لتشغيل المحطات النووية .

6. الكوارث النووية Nuclear catastrophe

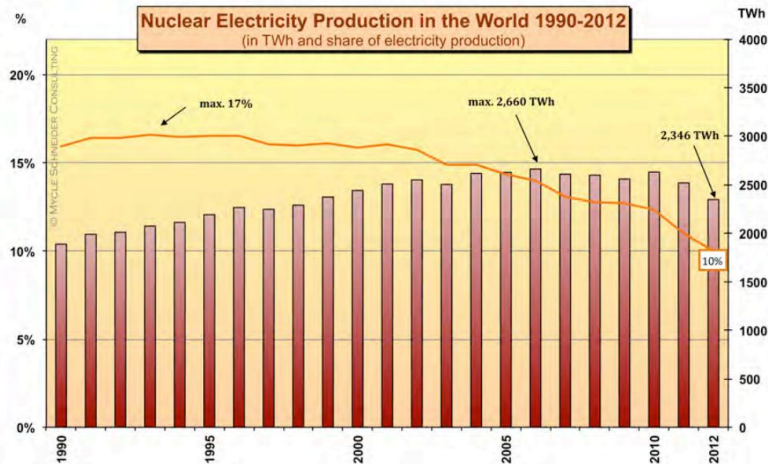
أخطاء البناء و الأخطاء التقنية و الزلازل و الأعمال التخريبية جميعها قد تؤدي لكوارث كبيرة مثل تصدع المفاعل وتسرب الإشعاعات النووية أو قد يكون الأمر أخطر وينفجر المفاعل .
مثل

كارثة فوكوشيما هي كارثة تطورت بعد زلزال اليابان الكبير في 11 مارس 2011 ضمن مفاعل فوكوشيما النووي .حيث أدت مشاكل التبريد إلى ارتفاع في ضغط المفاعل، تبعثها مشكلة في التحكم بالتنفيس نتج عنها زيادة في النشاط الإشعاعي.



شكل 20 إحترق أجزاء من مفاعل فوكوشيما في اليابان

إنتاج الطاقة الكهربائية النووية حول العالم The production of



شكل 21 الطاقة الكهربائية المنتجة بواسطة المفاعلات النووية حول العالم (بين عام 1990 وعام 2012) ³

(Schneider & Froggatt, 2013)

³ واحدة TWh (Terawatt hour) وحدة طاقة وتعبر عن الاستطاعة المنتجة بثبات لمدة ساعة

$$\text{حيث } J = 63 \times 10^{14} \text{ W} \cdot s = 63 \times 10^{14} \text{ W} \cdot (3600 \text{ s}) = 3600 \times 10^{14} \text{ W} \cdot h$$



شكل 22 محطة حرارية أرضية

The idea الفكرة

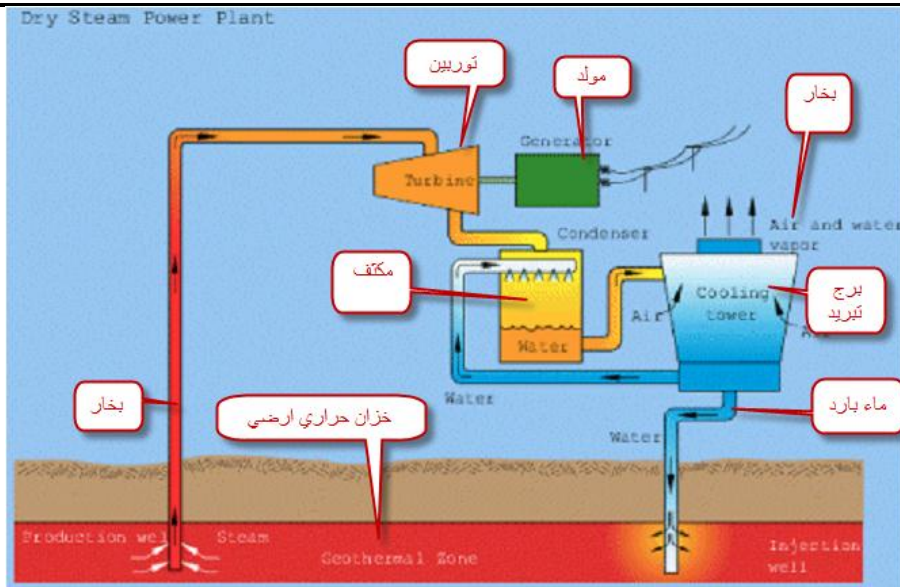
هي مصدر طاقة بديل نظيف ومتجدد، وهي طاقة حرارية مرتفعة ذات منشأ طبيعي مخزنة في الصحارة في باطن الأرض. حيث يقدر أن أكثر من 99% من كتلة الكرة الأرضية عبارة عن صخور تتجاوز حرارتها 1000 درجة مئوية . وترتفع درجة الحرارة بزيادة تعمقنا في جوف الأرض بمعدل نحو 7 و 2 درجة مئوية لكل 100 متر في العمق، أي أنها تصل إلى معدل 27 درجة مئوية على عمق 1 كيلومتر أو 55 على عمق 2 كيلومتر وهكذا. ويستفاد من هذه الطاقة الحرارية بشكل أساسي في توليد الكهرباء، ويتطلب ذلك حفر أنابيب كثيرة إلى أعماق سحيقة قد تصل إلى نحو 5 كيلومترات. وفي بعض الأحيان تستخدم المياه الساخنة للتدفئة عندما تكون الحرارة قريبة من سطح الأرض، ونجدها على عمق 150 متر أو أحيانا في مناطق معينة على صورة ينابيع حارة تصل إلى سطح الأرض.

توليد الكهرباء باستخدام الطاقة الحرارية الأرضية

The generation of electricity using geothermal energy

محطات البخار الجاف:

تستخدم هذه المحطات الماء الموجود بشكل طبيعي في الطبقات الأرضية العميقة والموجود تحت تأثير ضغط وحرارة عاليين، فيتم استخراجها بواسطة حفر آبار عميقة فيخرج على شكل بخار ماء بسبب حرارته العالية وبسبب فرق الضغط. يسير هذا البخار في أنابيب ثم يعرض لتوربينات تدور المولدات الكهربائية التي تنتج الطاقة الكهربائية. يضح الماء المتكاثف إلى الأرض عبر بئر آخر يسمى بئر الحقن.



شكل 23 آلية توليد الكهرباء بالاعتماد على الحرارة الأرضية

(Kagel, Bates, & Gawell, 2007)

محاسن الطاقة الحرارية الجوفية Advantages of geothermal energy

1- طاقة متجددة Renewable energy

2- طاقة نظيفة Clean energy

بما أنها لا تعتمد على حرق الوقود الأحفوري فإنها لا تنتج أي غاز CO_2 .

3- استخدام مباشر Direct use

يمكن استخدام الماء الساخن الصادر من الأرض بشكل مباشر مثل الاستحمام والطبخ.

مساوئ الطاقة الحرارية الجوفية Disadvantages of geothermal energy

1- مناسب لمنطقة محددة Suited to particular region

يمكن إنشاء محطات الحرارة الأرضية فقط في المناطق التي تحوي صخور حارة تحتها قادرة على إنتاج البخار لفترات طويلة.

2- تكلفة تركيب أولية عالية High installation costs

تركيب المحطات الحرارية الأرضية يتطلب تكاليف عالية حيث يتم البحث عن المناطق المناسبة ويجب حفر عميقة جدا للوصول للطبقة الحارة ثم تركيب المحطة.

3- إمكانية نفاذ البخار Can run out of steam

انخفاض درجات حرارة الأرض أو إذا تم حقن كميات كبيرة من الماء فتبرد الصخور هذا قد يؤدي لانقطاع البخار لفترة.

4- إمكانية إطلاق غازات ضارة May release harmful gasses

قد تنطلق بعض الغازات الضارة من الحفر التي تم حفرها لإخراج بخار الماء .

الطاقة الشمسية (الخلايا الشمسية)

Solar energy (solar cells = photovoltaic cells)
(Brown, 1988)

11-1



شكل 24 خلية شمسية

الفكرة The idea

تحول الطاقة الشمسية إلى كهرباء مباشرة .

محاسن الخلايا الشمسية Advantages of solar cells

1- طاقة متجددة Renewable energy

2- طاقة نظيفة Clean energy

ليس لها أي انبعاث لغازات ضارة .

3- ليس لها أي ضجيج It have no noise at all

وذلك كونها لا تحتوي أي أجزاء ميكانيكية .

4- تحتاج عناية بسيطة فقط It require only a little maintenance

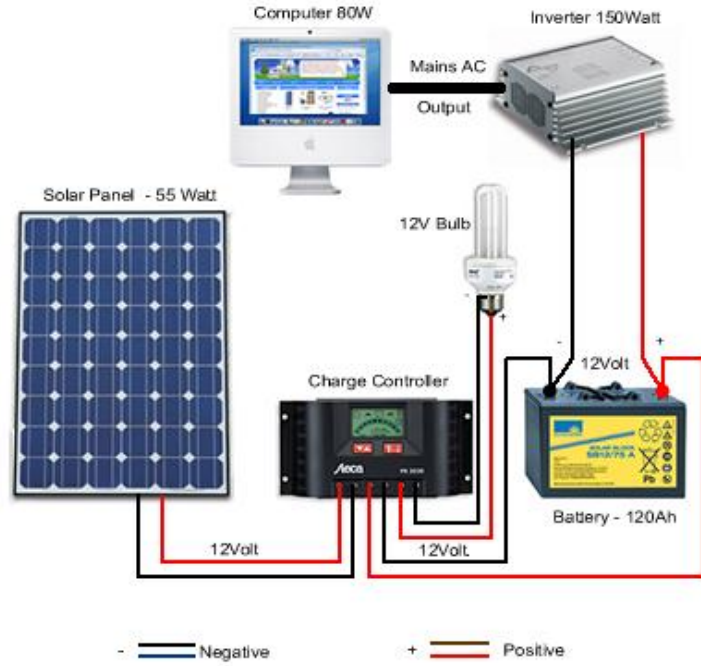
بسبب عدم احتوائها على أجزاء متحركة فهي تحتاج فقط بعض العناية مثل تنظيف الألواح بشكل مستمر .

5- طاقة رخيصة على المدى الطويل Cheap energy in the long term

التكلفة العالية تكون في بداية التركيب ثم لا يبقى أي تكلفة تذكر .

6- سهولة التركيب Ease of installation

تركيب الخلايا الشمسية بسيط جدا حيث تربط الخلايا مع البطارية ومحول إلى 220 فولت .



شكل 25 توصيل الخلية الشمسية

Disadvantages of solar cells مساوئ الخلايا الشمسية

1- تكلفة أولية عالية جدا للبناء very high primary construction cost

هذا اكبر مشكله تواجه استخدام هذا النوع من الطاقة ،لكن البحوث الجارية على زيادة المردود وإنقاص تكلفة الألواح قد تجعلها اقتصادية .

2- الموقع Location

المناطق التي تبقى غائمة أو ضبابية أو تحوي أشجار كثيفة أو بنايات تحجب الشمس تقلل جدا من إنتاج الكهرباء .

3- قلة الكفاءة Inefficiency

كفاءة معظم الخلايا الشمسية حوالي % 40 وهي نسبة تحويل قليلة للخلايا . التقنيات الحديثة زادت الكفاءة % 40 - 80 ولكن المشكلة أن التكلفة أيضا زادت .

4- إمكانية العمل نهارا فقط The possibility of working during the day only

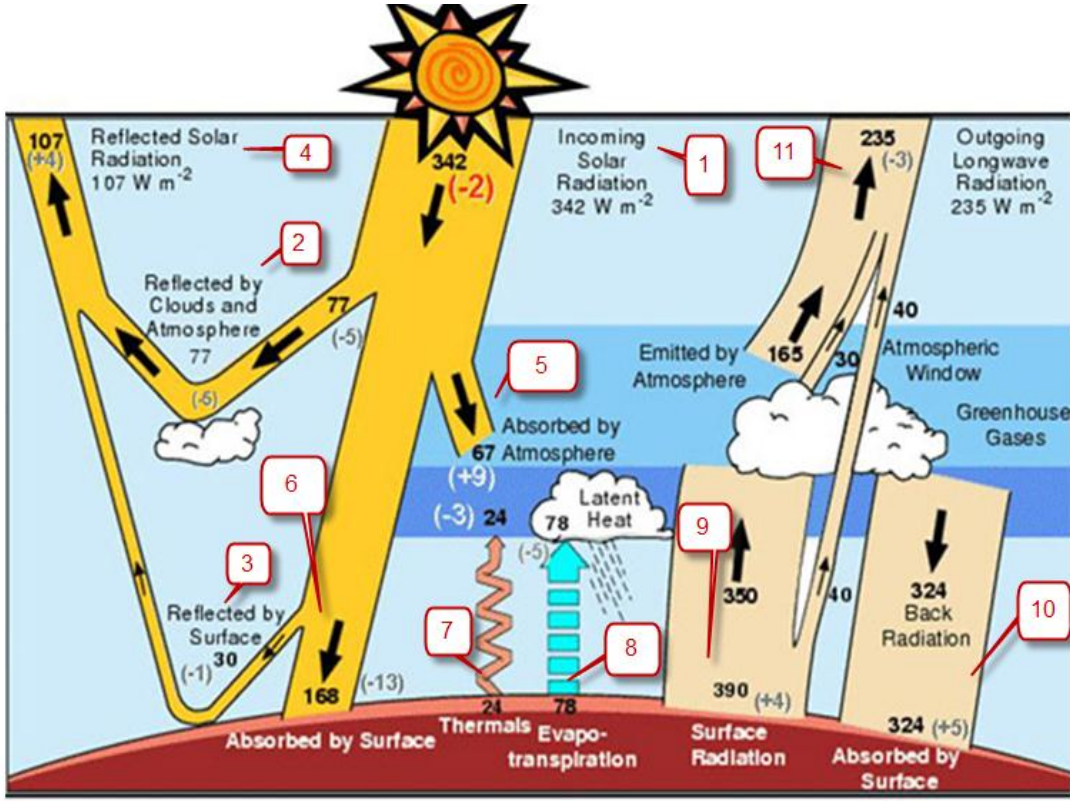
مشكلة كبيرة أن الطاقة لا تتولد إلا بوجود الشمس فيجب تخزين الطاقة عن طريق بطاريات للاستخدام ليلا وهذا يتطلب تكلفة إضافية .

5- المساحة The area

توليد الطاقة للشركات الكبيرة والمدن يتطلب كميات كبيرة من الكهرباء وبالتالي مساحات كبيرة

The reaching solar energy to earth الطاقة الواصلة للأرض

(Measuring Solar Activity)



شكل 26 تفاصيل الإشعاع الشمسي الواصل للأرض

(Measuring Solar Activity)

حيث :

الشرح	الشدة W/m ²	الرقم
الإشعاع الواصل للأرض	342	1
الإشعاع المنعكس عن الغلاف الجوي والغيوم	77	2
الإشعاع المنعكس عن سطح الأرض	30	3
الإشعاع الكلي المنعكس	107	4
الإشعاع الممتص بالغلاف الجوي	67	5
الإشعاع الممتص في سطح الأرض	168	6
الإشعاع الحراري الصادر عن الأرض	24	7

الطاقة المحمولة بالتبخير	78	8
الإشعاع الصادر عن سطح الأرض	390	9
الإشعاع العائد إلى سطح الأرض	324	10
الإشعاع الخارج من الأرض والصادر عن سطح الأرض	235	11

ملاحظة : الطاقة التي يمكن الإستفادة منها في الخلايا الشمسية والمجمع الحراري الشمسي هي :
3 و 6 أي

$$30 + 168 = 198 \text{ W/m}^2$$

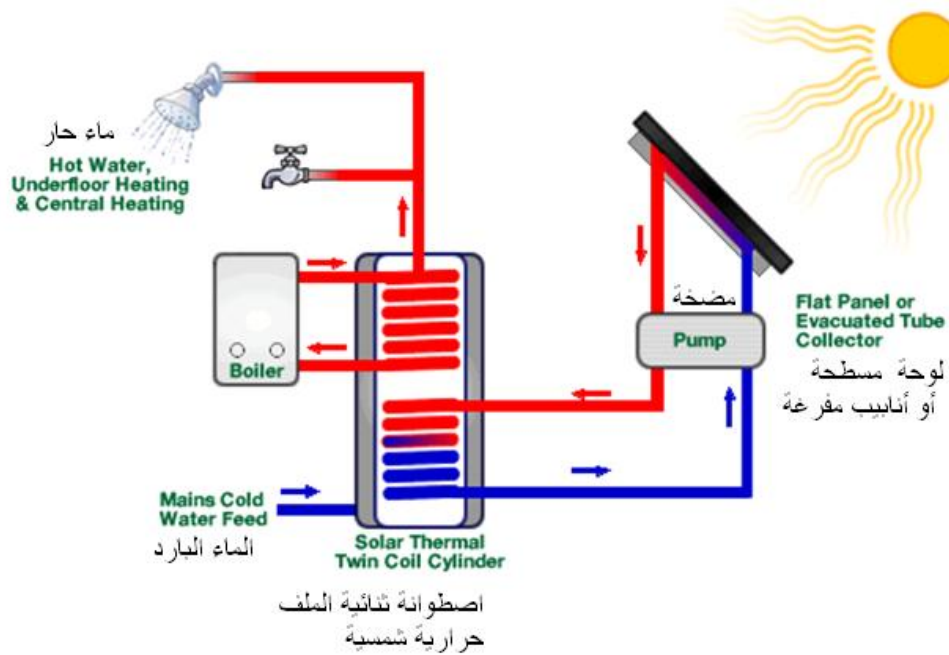
المجمعات الحرارية الشمسية

Solar thermal collector

12-1

الفكرة the idea

جهاز يقوم بامتصاص الطاقة الشمسية وتحويلها إلى حرارة .



شكل 27 المجمع الشمسي الحراري

(home-energysolutions-ukltd)

محاسن المجمعات الشمسية الحرارية Advantages of solar thermal

1- طاقة متجددة Renewable energy

2- طاقة نظيفة Clean energy

ليس لها أي انبعاث لغازات ضارة .

3- ليس لها أي ضجيج It have no noise at all

وذلك كونها لا تحتوي أي أجزاء ميكانيكية .

4- تحتاج عناية بسيطة فقط It require only a little maintenance

بسبب عدم احتوائها على أجزاء متحركة فهي تحتاج فقط بعض العناية مثل تنظيف السطح بشكل مستمر .

5- طاقة رخيصة على المدى الطويل Cheap energy in the long term

التكلفة العالية تكون في بداية التركيب ثم لا يبقى أي تكلفة تذكر .

6- سهولة التركيب Ease of installation

Disadvantages of solar thermal مساوئ المجمعات الحرارية الشمسية

1- تكلفة أولية عالية جدا للبناء Very high primary construction cost

هذا أكبر مشكله تواجه استخدام هذا النوع من الطاقة ،لكن البحوث الجارية على زيادة المردود وإنقاص تكلفة الألواح قد تجعلها اقتصادية .

2- الموقع Location

المناطق التي تبقى غائمة أو ضبابية أو تحوي أشجار كثيفة أو بنايات تحجب الشمس تقلل جدا من إنتاج الكهرباء .

3- إمكانية العمل نهارا فقط The possibility of working during the daylight only

مشكلة كبيرة أن الطاقة لا تتولد إلا بوجود الشمس فيجب تخزين الطاقة عن طريق بطاريات للاستخدام ليلا وهذا يتطلب تكلفة إضافية .

الفصل الثاني :

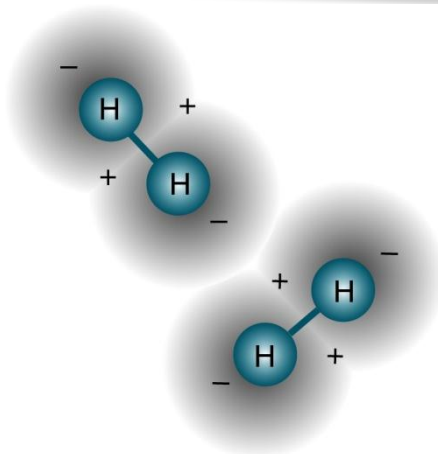
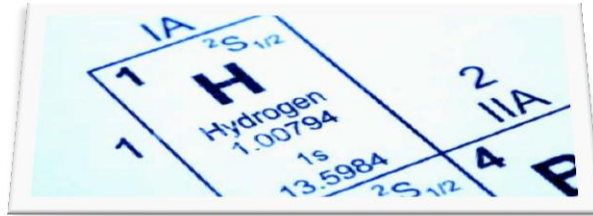
الطاقة الهيدروجينية

Hydrogen Energy

Introduction مقدمة

الهيدروجين وقود المستقبل .
الهيدروجين هو العنصر الأكثر توفرا على سطح الأرض حيث يشكل الهيدروجين 75 % من حجم الكون .
الهيدروجين بحد ذاته ليس مصدر للطاقة ،إنما هو حامل للطاقة مثله مثل الكهرباء .

Hydrogen الهيدروجين



شكل 28 جزيئات هيدروجين

جدول 3 خواص الهيدروجين
(abe, 1998)

Name of the property	القيمة	اسم الخاصية
Name	Hydrogen هيدروجين	الاسم
Chemical symbol	H	الرمز الكيميائي

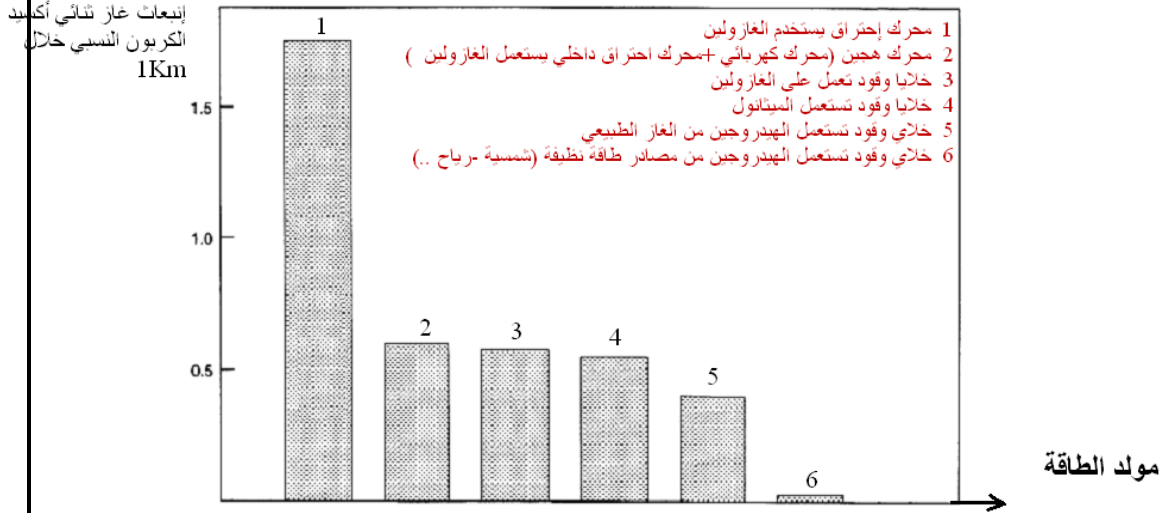
Element category	لا فلز	تصنيف العنصر
<p>(. يشبه المعادن القلوية (عناصر الفصيلة IA) باحتوائه على الكترون واحد في المدار S و كذلك يشبه الهالوجينات (عناصر الفصيلة VIIB) بكونه يحتاج إلى الكترون واحد ليصل إلى تركيب الغاز النادر ، و هو الهليوم ، و يشكل بذلك شاردة الهيدريد السالبة)</p>		
Atomic number	1	العدد الذري
Electronic configuration	1s ¹	التوزيع الإلكتروني
Atomic radius	53 Pm	نصف القطر الذري
Atomic mass	1.007940000000000 01 u	الكتلة الذرية
Physicsl proprieties الخواص الفيزيائية		
Color	عديم اللون at $\begin{cases} T = 0C \\ p = 1atm \end{cases}$	اللون
Smell	عديم الرائحة at $\begin{cases} T = 0C \\ p = 1atm \end{cases}$	الرائحة
Taste	عديم الطعم at $\begin{cases} T = 0C \\ p = 1atm \end{cases}$	الطعم
Phase	غازي at $\begin{cases} T = 0C \\ p = 1atm \end{cases}$	الطور
Density At standard conditions	0.08988 g/L At at $\begin{cases} T = 0C \\ p = 1atm \end{cases}$	الكثافة عند الشروط القياسية
Liquid density at .melting point	0.07 $\frac{g}{cm^3}$	كثافة السائل عند نقطة الانصهار
Liquid density at	0.07099 $\frac{g}{cm^3}$	كثافة السائل

Boiling point		عند نقطة الغليان
Melting point	$T = -259.16^{\circ}\text{C}$	نقطة الانصهار
Boiling point	$T = -252.879^{\circ}\text{C}$	نقطة الغليان
Triple point	$T = 13.8033\text{K}$ $P = 7.041\text{kPa}$	النقطة الثلاثية
Critical point	$T = 32.938\text{K}$ $P = 1.2858\text{MPa}$	النقطة الحرجة
Heat of fusion	$0.117 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	حرارة الانصهار
Heat of vaporization	$0.904 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	حرارة التبخر
Molar heat capacity	$28.836 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$	السعة الحرارية المولية
الخواص الذرية Atomic properties		
Oxidation states	-1 , +1 مذبذب	أرقام الأكسدة
Electro negativity	2.2 على مقياس باولينغ Pauling scale	الكهرسلبية
Ionization energies	1st: $1312.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	طاقة التأين
Covalent radius	$31 \pm 5 \text{ pm}$	نصف القطر التساهمي (نصف المسافة بين نواتي ذرتين ، مترابطتين عن طريق رابطة تساهمية)
Van der Waals radius	120 pm	نصف قطر فان دير فال (هو نصف قطر كرة تخيلية والتي يتم استخدامه لعمل تصور للذرة لأغراض عديدة)
منوعات Miscellany		
Crystal structure	Hexagonal سداسي	البنية البلورية

Magnetic ordering	Diamagnetic مغناطيسية عكسية	نوع المغناطيسية
Speed of sound	$\left(\begin{array}{c} \text{gas,} \\ T=27\text{ }^{\circ}\text{C} \end{array} \right)$ $V=1310\frac{m}{s}$	سرعة الصوت
CAS registry number	1333-74-0	رقم التسجيل CAS
<ul style="list-style-type: none"> • سريع الاشتعال. • الهيدروجين أخف الغازات. • في درجة الحرارة والضغط القياسيين يقوم الهيدروجين بتكوين غاز ثنائي الذرة، H_2. • اكتشف فريق بحث سوفيتي في السابق أن الهيدروجين يكتسب فجأة لدى تعريضه إلى ضغط يبلغ ثلاثة ملايين ضغط جوي خاصة غريبة وهي أنه يصبح ناقلاً للكهرباء كأبي فلز من الفلزات المعروفة. فالهيدروجين على ما يبدو هو فلز (بتريانوف، 1987) 		
وجود الهيدروجين بالطبيعة		
<ul style="list-style-type: none"> ▪ الهيدروجين هو أكثر العناصر وفرة في الكون. (Bergman, 2006) ▪ ويمثل نحو 75% من المواد بالكتلة ونحو 90% بعدد الذرات. ▪ ويتواجد هذا العنصر بوفرة كبيرة في النجوم والكواكب الغازية العملاقة ولكنه شحيح للغاية في غلاف الأرض (1 جزء في المليون بالحجم). (Glueckauf & Kitt, 2006) ▪ أكثر المركبات شيوعاً تحوي الهيدروجين هو الماء (H_2O). ▪ كما توجد مصادر أخرى تتضمن معظم أشكال المواد العضوية (كل أشكال الحياة المعروفة) متضمنة الفحم والغاز الطبيعي وأنواع الوقود الحفري الأخرى. الميثان (CH_4) يعتبر مصدراً مهماً للهيدروجين. 		

1- حامل نظيف للطاقة clean energy carrier

يبين المخطط التالي إنبعاثات غاز ثنائي أكسيد الكربون خلال رحلة 1 km بشكل نسبي :



شكل 29 مقارنة إنبعاثات غاز ثنائي أكسيد الكربون النسبية لعدة أنواع من السيارات (Sankaran & Magesh, 2006)

2- كفاءة أكثر more efficiency

يبين الجدول التالي مقارن بالطاقة الموجودة في كيلو غرام واحد وفي لتر واحد لأنواع مختلفة من حوامل الوقود :

جدول 4 الطاقات المختزنة في واحدة الكتلة وواحدة الحجم لمجموعة حوامل للطاقة

(Thomas, 2000)

كثافة الطاقة (MJ/L)	كثافة الطاقة بالكتل (MJ/kg)	نوع التخزين
10.1	143	الهيدروجين السائل (محترق في الهواء)
0.01079	143	غاز الهيدروجين (محترق في الهواء)
0.0378	55.6	الميثان (محترق في الهواء) (15 °C) (1.013bar)

10	53.6	الغاز الطبيعي (محترق في الهواء)
25.3	49.6	الغاز النفطي المسال بروبان (محترق في الهواء)
27.7	49.1	الغاز النفطي المسال بيوتان (محترق في الهواء)
34.2	46.4	الجازولين (البنزين - وقود السيارات)
37.3	46.2	وقود الديزل
000 000 546 1	83 140 000	Uranium-235
	0.17	بطارية السيارة Lead-acid battery

يلاحظ من الجدول أن الطاقة الموجودة في كيلو غرام واحد من الهيدروجين هي الأكبر بين أنواع حوامل الطاقة المثيلة ، لكن المشكلة أن كثافة الهيدروجين في الشروط النظامية منخفضة جدا، لذلك كثافة الطاقة في واحدة الحجم منخفضة ، لذلك يتم ضغط الهيدروجين عند التخزين .

3- الهيدروجين العنصر الأكثر توفرا على سطح الأرض

The most available element on the surface of the earth

حيث يشكل الهيدروجين 75 % من حجم الكون . (Bergman, 2006)

- يتم استخدام كميات كبيرة من الهيدروجين في الصناعة، وخاصة في إنتاج الأمونيا بطريقة هابر وكذلك في هدرجة الزيوت والدهون وإنتاج الميثانول :
$$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3 \quad (\Delta H = -92.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$
- يستخدم الهيدروجين في الأكلية الهيدروجينية، السلفرة الهيدروجينية، التكسير الهيدروجيني .
- تصنيع حمض الهيدروكلوريك واللحام.
- يستخدم في وقود الصواريخ.
- له قدرة على التوصيل الحراري أعلى من أي غاز آخر، ولذا فإنه يستخدم للتبريد في المولدات الكهربائية في محطات الطاقة.
- يساعد الهيدروجين السائل في أبحاث الحرارة المنخفضة، متضمنة دراسات الموصلات الكهربائية الفائقة.
- يستخدم نظير الهيدروجين الديتريوم (هيدروجين-2) في تطبيقات الانشطار النووي كمهدئ للنيوترونات لتقليل سرعتها، وأيضا يستخدم في الاندماجات النووية .وتستخدم مركبات الديتريوم في الكيمياء والأحياء في دراسات تفاعلات تأثير النظائر .
- يستخدم التريتيوم (هيدروجين-3) والذي يتم الحصول عليه في المفاعلات النووية في عمل القنابل الهيدروجينية.

طاقة الهيدروجين

Hydrogen energy

خلايا الوقود

Fuel cells

4-2

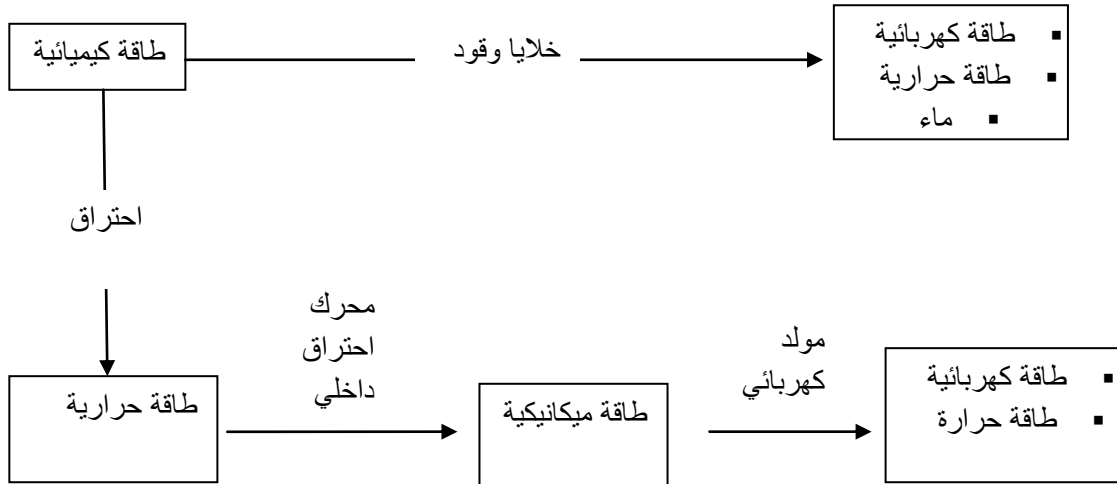
تعريف Definition

هي جهاز يقوم بتحويل الطاقة الكيميائية الموجودة في الوقود (هنا الهيدروجين) إلى :

- 1- كهرباء مستمرة .
- 2- حرارة .
- 3- ماء .

مقارنة بين إنتاج الوقود بالاحتراق وبخلايا الوقود

Comparison between electricity production by combustion



شكل 30 مقارنة توليد الكهرباء باستخدام خلايا الوقود وباستخدام محرك الاحتراق الداخلي

البنية وآلية العمل Structure and Mechanism

مكونات خلية الوقود :

Anode المصعد

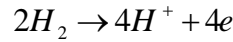
cathode : المهبط

electrolyte المحلول الكهربائي

catalysts المحفزات

آلية العمل : (موسوي، ورقوزق، و الأحمد، 2009) - (مجلة جامعة دمشق مجلد 25)

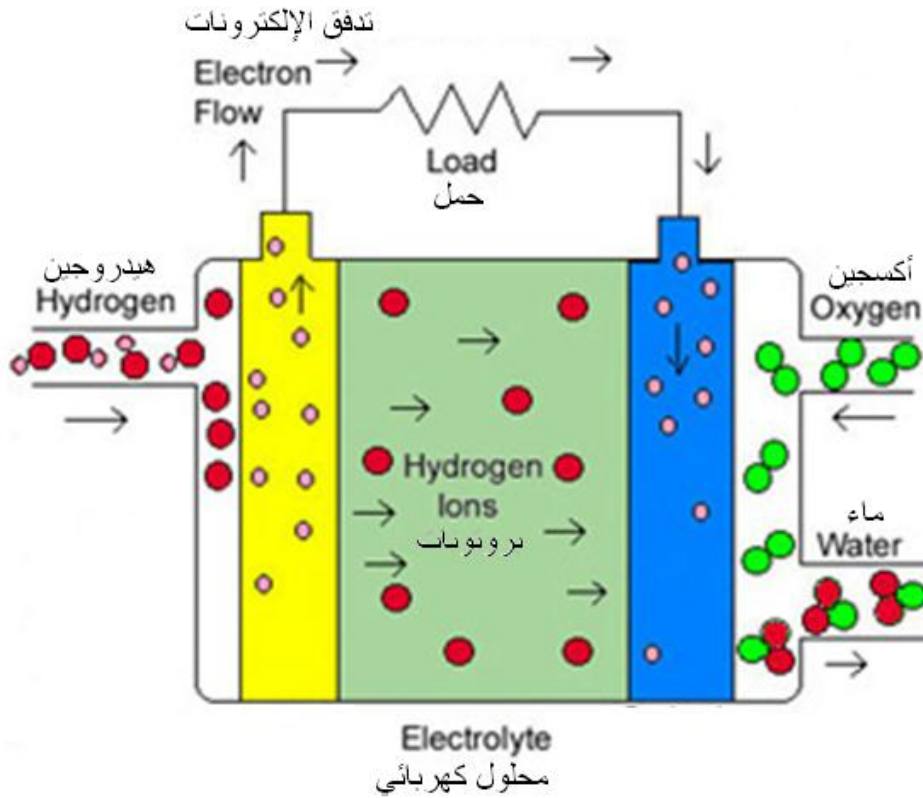
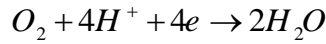
يتدفق غاز الهيدروجين قرب المصعد وغاز الأكسجين قرب المهبط
يسبب غشاء المحفز فصل غاز الهيدروجين إلى بروتونات والإلكترونات



المحلول الكهربائي يسمح فقط للبروتونات بالعبور خلاله

الإلكترونات التي لا تعبر عبر المحلول الكهربائي تتدفق خلال المصعد إلى المهبط

تتحد الإلكترونات في المهبط مع الأكسجين والبروتونات مشكلة الماء



شكل 31 بنية خلية وقود هيدروجيني

ملاحظة : هذه احد أنواع خلايا الوقود ويوجد أنواع أخرى لها تركيب مختلف و آلية عمل مختلفة .

محاسن خلايا الوقود هيدروجينية Advantages of hydrogen

- 1- لا تصدر أي تلوث Hydrogen is non-polluting
 - 2- النواتج كهرباء - ماء - حرارة the results is electricity - water - heat
 - 3- كمية الحرارة الناتجة قليلة The amount of resulting heat energy is small
- وذلك مقارنة بمحركات الاحتراق الداخلي .
- 4- مردود عالي high efficiency
- في السيارات مردود الحركة يصل إلى 60 % ، بينما في الوقود العادي يصل الى 20% فقط .
- 5- ليس لها أي ضجيج It have no noise at all
- وذلك كونها لا تحتوي أي أجزاء ميكانيكية .
- 6- البساطة simplicity
- حيث تقوم بتحويل الطاقة الكيميائية فورا إلى طاقة كهربائية .

محركات الاحتراق الداخلي الهيدروجينية

hydrogen internal combustion engine

5-2

الفكرة The idea

يمكن استخدام الهيدروجين في محركات الاحتراق الداخلي لتحويل طاقته الكيميائية إلى طاقة ميكانيكية . أي استخدام الهيدروجين بدل الوقود الأحفوري .



شكل 32 محرك احتراق داخلي يعمل بالهيدروجين

يتم تخزين الهيدروجين بطرق عديدة لاستخدامه لاحقاً . حيث تعتمد هذه الطرق على عدة أساليب، منها تطبيق ضغط مرتفع، أو التبريد الشديد أو استخدام مركبات كيميائية تستطيع امتصاص وتحرير غاز الهيدروجين . أغلب الأبحاث حول تخزين الهيدروجين تهدف إلى تخفيض تكلفة التخزين وزيادة كثافة الهيدروجين المخزن في واحدة الحجم وجعل الخزانات أكثر أماناً . المشكلة الرئيسية لاستخدام الهيدروجين كوقود هي عدم وجود طريقة عملية لتخزينه . تطوير نظام تخزين للهيدروجين عالية الكثافة هو خطوة أساسية، والتي تزيد عن 6.5% بالوزن والتي يمكن أن تطلق الهيدروجين في درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي .

خيارات تخزين الهيدروجين Hydrogen storage options

1- تخزين الهيدروجين عالي الضغط High pressure hydrogen storage

(Krishna, Titus, Salimian, Okhay, Rajendran, & Rajkumar, 2012)

يتم ضغط الهيدروجين بضغط عالي (> 200 bars or 2850 psi).

يتم استخدام خزانات الهيدروجين ذات الضغط 350 bar و 700 bar في المركبات الهيدروجينية .

اتجاهات بحثية لطرق لزيادة السعة التخزينية

cryo-compressed tanks خزانات مبردة مضغوطة

وهو يعتمد على القاعدة أن عند ضغط وحجم ثابتين السعة الحجمية تزداد بنقصان درجة الحرارة .

لذلك عند تبريد الخزان من درجة حرارة الغرفة إلى حرارة النيتروجين السائل 77 K فان السعة الحجمية للخزان تزيد على كل حال السعة الحجمية الكلية النسبية اقل من الواحد لان الزيادة في الحجم يتم استخدامها لتبريد النظام .

المشكلة أن

- 20 % من الطاقة تستهلك على طريقة التخزين هذه .

- اختيار مادة مناسبة لتحمل الضغوط العالية .



شكل 33 خزان وقود مستعمل في السيارات الهيدروجينية

2- التميع Liquefaction

(Krishna, Titus, Salimian, Okhay, Rajendran, & Rajkumar, 2012)

- يمكن زيادة حجم تخزين الهيدروجين بواسطة تمييعه .
- يمكن أيضا دمج الهيدروجين السائل مع هيدرات المعادن (معادن ارتبطت مع الهيدروجين لتشكيل معادن أخرى) مثل Ti , Fe . (Krishna, Titus, Salimian, Okhay, Rajendran, & Rajkumar, 2012).
- هذه الطريقة تقلل ضياعات الهيدروجين نتيجة الغليان .
- آلية العمل :

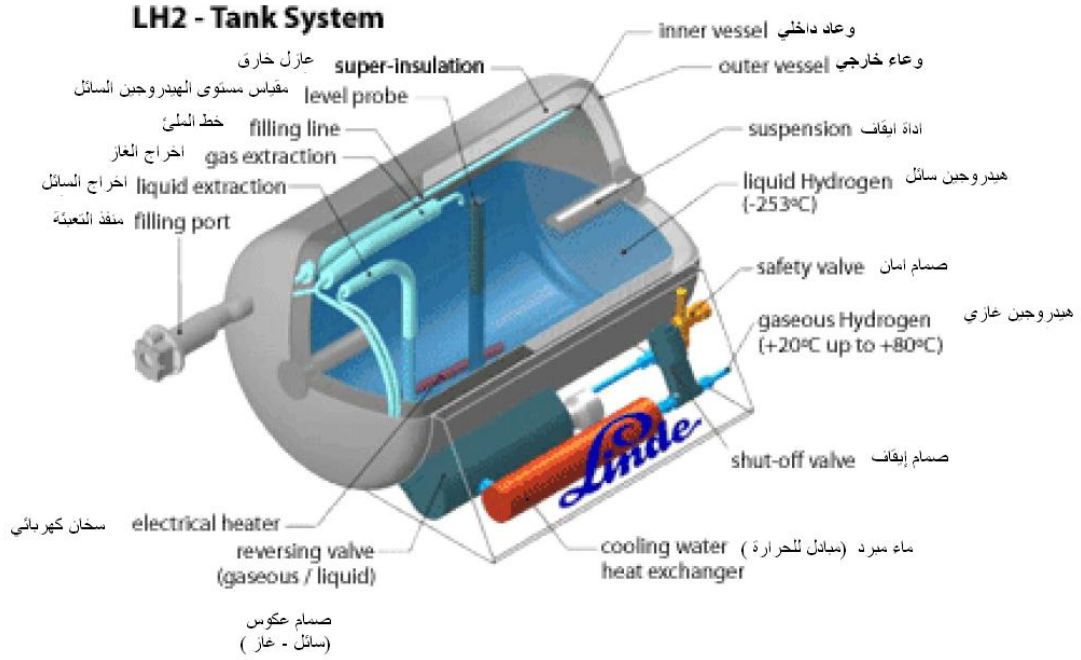
- يتم ضغط الهيدروجين وهو في الحالة الغازية .
- يتم تمييع الغاز بواسطة التبريد الشديد ($-253\text{ }^{\circ}\text{C}$) في خزان للهيدروجين السائل (LH_2)
- يتم التبريد بواسطة اسطوانة هيليوم .

▪ مشاكل هذه الطريقة :

1. حوالي 25% إلى 45% من الطاقة المخزونة في الهيدروجين سوف تستهلك على للتخزين .
2. التكلفة العالية للتمييع وتكلفة الخزان .
3. الخطورة المتشكلة بسبب الضغط والتبريد الشديدين .
4. التبخر .

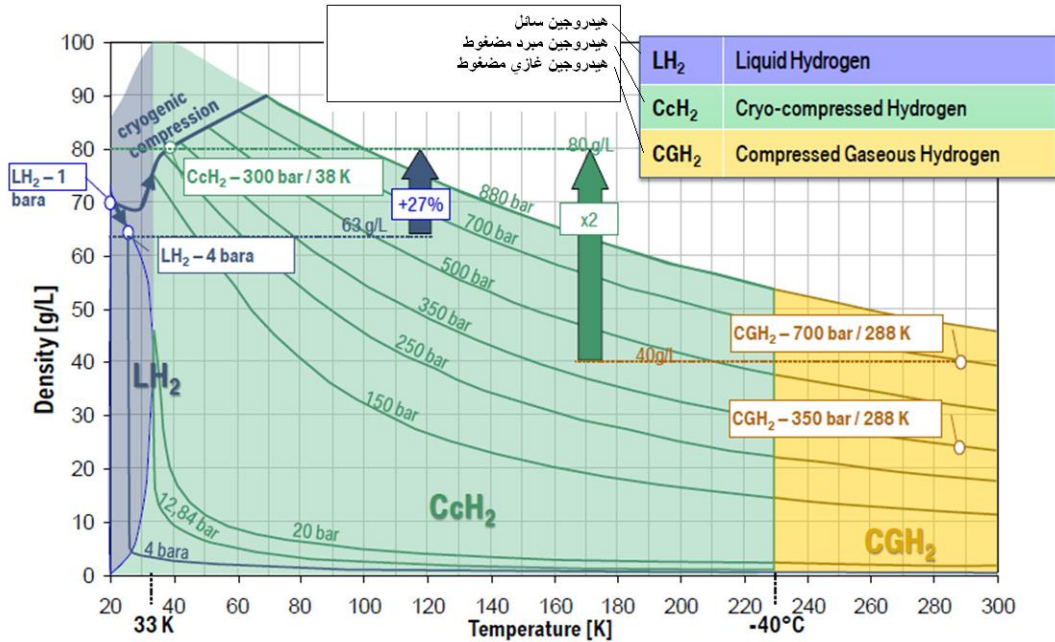
▪ خزان الهيدروجين السائل

يوضح الشكل التالي تصميم خزان لتخزين الهيدروجين بشكل سائل :



شكل 34 نظام تخزين الهيدروجين بشكل سائل

مقارنة تخزين الهيدروجين السائل - الغازي المبرد المضغوط - عالي الضغط



شكل 35 تابعة كثافة التخزين لدرجة الحرارة لخزانات من صناعة شركة BMW

يتضح من المخطط السابق أن :

التخزين الغازي لا يحتاج تبريد كبير نسبيا .

التخزين المبرد المضغوط يحتاج تبريد ضمن المجال : $[33-230] K$.

التخزين السائل يحتاج تبريد ضمن المجال : $[0-33]K$.

أكبر كثافة للتخزين تتواجد عند الدرجة 33K .

3- تخزين الهيدروجين في الحالة الصلبة Solid state hydrogen storage

(Krishna, Titus, Salimian, Okhay, Rajendran, & Rajkumar, 2012)

لحل مشاكل تخزين الهيدروجين السائل تم اقتراح التخزين في الحالة الصلبة :

1- هيدريدات المعادن Metal hydrides .

2- امتصاص الهيدروجين في إطار معادن العضوية Metal-organic frameworks

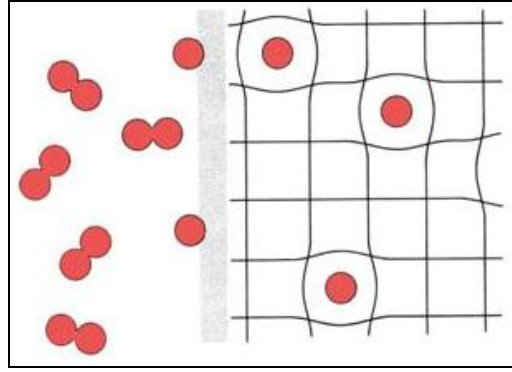
(MOFs) .

3- امتصاص الهيدروجين في الأنظمة معتمدة على الكربون Carbon based systems .

يتم تخزين جزئ الهيدروجين في مواد مسامية mesoporous materials بواسطة الامتصاص

الفيزيائي physisorption (المتميز بواسطة قوة فاندرفالس الضعيفة) في هذه الحالة كمية

الهيدروجين تعتمد على السطح النوعي .



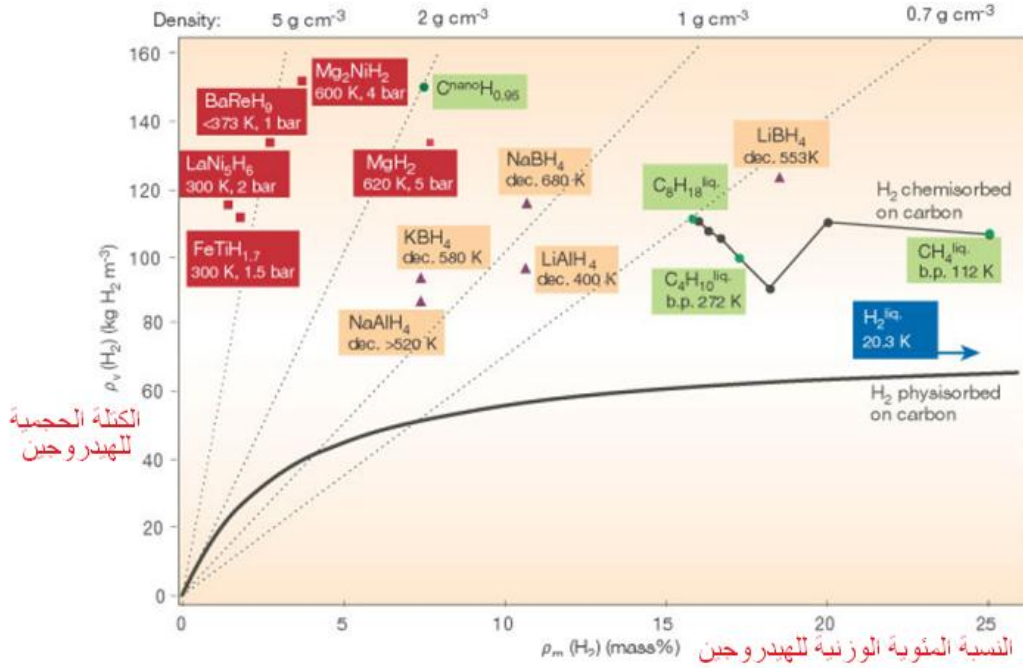
شكل 36 آلية تخزين الهيدروجين في خزان الحالة الصلبة



شكل 37 خزان هيدروجين بالحالة الصلبة

مميزات هذا النوع من التخزين :

انه أكثر أماناً لأنه لا يحتاج ضغط عالي شروط التبريد و شروط حجم مهمة .



شكل 38 مخطط يوضح تخزين الهيدروجين في بعض انواع مواد هيدريدات المعادن

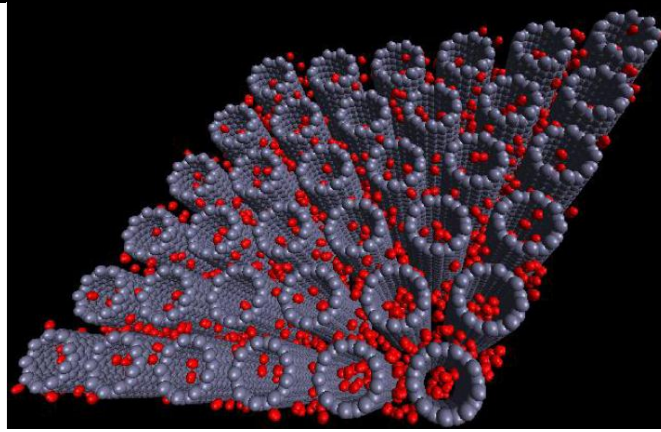
4- تخزين الهيدروجين في مواد نانوية Hydrogen storage in nanostructured

(Krishna, Titus, Salimian, Okhay, Rajendran, & Rajkumar, 2012)

- مؤخراً تم تطوير مواد نانوية لتخزين الهيدروجين مثل أنابيب الكربون . حيث يتميز بسعة تخزين أعلى من المواد الصلبة العادية :

جدول 5 أقطار مسام المواد (كبيرة - صغيرة - متوسطة - مسامية)

المادة	قطر المسام
nanoporous materials ^{''} مسامية نانوية	أقل من 100 nm
Microporous مسامية صغيرة	أقل من 2 nm
Mesoporous مسامية متوسطة	[2 - 50] nm
Macroporous مسامية كبيرة	أكثر من 50 nm



شكل 39 هيدروجين ممتص في مصفوفة أنابيب كربونية

الفصل الثالث :

طرق إنتاج الهيدروجين

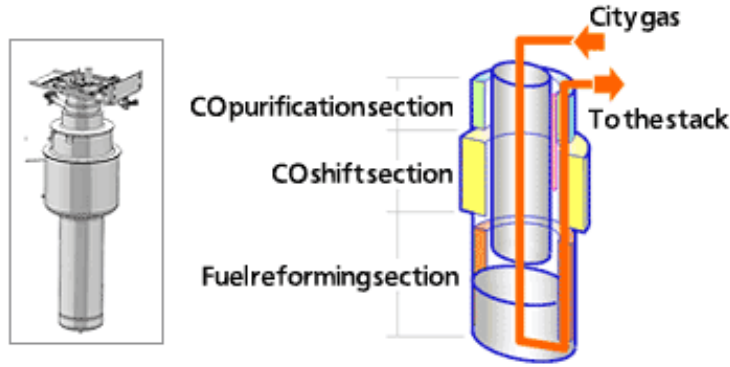
**Methods of Hydrogen
production**

مقدمة Introduction	1-3
<p>يمكن إنتاج الهيدروجين بعدد من الطرق أهمها :</p> <ol style="list-style-type: none"> 1- تحويل غاز الميثان Steam-methane reformation . 2- تحويل الكتلة الحيوية إلى غاز Biomass gasification . 3- إنتاج الهيدروجين من الفحم Hydrogen from coal . 4- طريقة بيوكيميائية Biochemical hydrogen production . 5- التفكك الحراري الكيميائي للماء Thermo-chemical decomposition of water . 6- إنتاج الهيدروجين الكيميائي الضوئي Photochemical hydrogen production . 7- إنتاج الهيدروجين الضوئي الكيميائي الكهربائي Photo electrochemical hydrogen production (pec) . 8- إنتاج الهيدروجين بالتحليل الكهربائي Hydrogen production by direct electrolysis . 9- إنتاج الهيدروجين باستخدام المحفز الضوئي Photo catalytic hydrogen production . <p>فيما يلي دراسة تفصيلية لكل طريقة</p>	

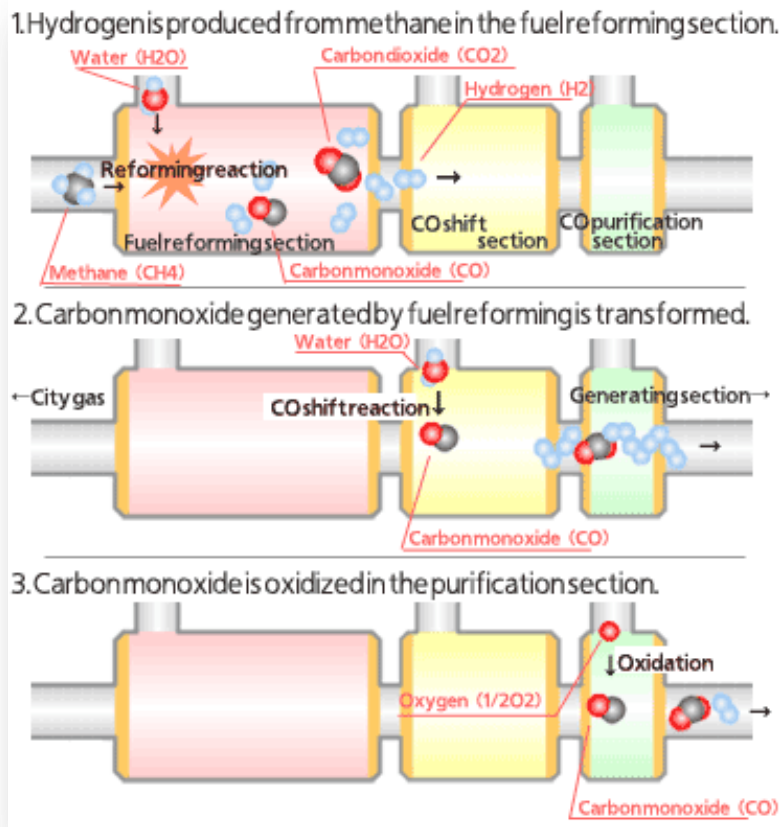
تحويل غاز الميثان Steam-Methane Reformation	2-3
<p>50 في المائة من الإنتاج العالمي للهيدروجين اليوم من الغاز الطبيعي</p> <p>مثال جهاز مستخدم في التحويل: (panasonic.co)</p> <p>يحول الجهاز التالي غاز الميثان المنزلي إلى هيدروجين .</p> <p>تمر عملية التحويل بالمراحل التالية :</p> <ol style="list-style-type: none"> 1- قسم تحويل الوقود (غاز الميثان) (fuel reforming section) تتم التفاعلات التالية : $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \text{ (Approx. 10 - 15\%)}$ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO} \text{ (Approx. 10 - 15\%)}$ <ol style="list-style-type: none"> 2- قسم تحويل CO إلى CO₂ <p>يتم ذلك بإضافة الماء إلى الناتج الحاوي على غاز CO وذلك لتحويله إلى غاز CO₂ وفق :</p> $\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	

3- قسم التنقية من غاز (CO purification section)
 يتم إضافة الأوكسجين لتحويل المتبقي من CO إلى CO₂ وفق :

$$\text{CO} + 1/2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2$$



شكل 40 جهاز تحويل غازالميثان الى هيدروجين من شركة panasonic



شكل 41 آلية تحويل غاز الميثان إلى هيدروجين في الجهاز

<p>تحويل الكتلة الحيوية إلى غاز</p> <p>Biomass Gasification</p> <p>(Sankaran & Magesh, 2006)</p>	<p>3-3</p>
<p>يمكن استخلاص الهيدروجين من الكتلة الحيوية الغنية بالهيدروجين مثل</p> <ul style="list-style-type: none"> - شرائح الخشب - النفايات الزراعية <p>آلية التحويل</p> <p>عند تسخين هذه المواد في جو متحكم به تتحول الكتلة الحيوية إلى غاز مركب ، والذي يتكون بشكل أساسي من غاز أول أكسيد الكربون CO، غاز ثاني أكسيد الكربون CO₂ غاز الهيدروجين H₂</p>	

<p>إنتاج الهيدروجين من الفحم</p> <p>Hydrogen from coal</p> <p>(wikibooks.org)</p>	<p>4-3</p>
<p>تحويل الفحم الحجري إلى الحالة الغازية (طريقة بوش)</p> <p>1- يتم إدخال البخار على فحم الكوك المسخن حتى 1200 C يتم التفاعل الماص للحرارة:</p> $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ <p>2- تنخفض درجة الحرارة إلى حوالي 800 C يدخل في الخطوة التالية الهواء (4N₂ + O₂) الذي يتفاعل مع الكربون و يؤدي إلى ارتفاع درجة الحرارة ثانية إلى حوالي 1200 C ذلك لأنه تفاعل ناشر للحرارة :</p> $2C + (4N_2 + O_2) \rightarrow 2CO + 4N_2$ <p>3- في الخطوة الأخيرة يعالج غاز الماء مع بخار الماء في الدرجة 450 C بوجود وسيط من أكسيد الحديد</p> $CO + H_2 + H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2 H_2$ <p>4- و نلاحظ أن التفاعل عكوس لذا يتخلص من CO₂ بمعالجته بمحلول قلوي ساخن أو بواسطة الماء تحت ضغط مرتفع 50bar .</p>	

طريقة بيوكيميائية

Biochemical Hydrogen production
(Sankaran & Magesh, 2006)

5-3

يتم إنتاج الهيدروجين في كائنات عضوية دقيقة بواسطة أنزيمات قادرة على إعطاء بروتونات لتشكيل جزيئات هيدروجين .

أمثلة على هذه الأنزيمات :

Hydrogenases

Nitrogenases

إنتاج الهيدروجين بواسطة هذه الأنزيمات يقترن عادة ببعض العمليات الكيميائية الأخرى .

التفكك الحراري الكيميائي للماء

Thermo-chemical decomposition of water

6-3

مناقشة التفكك الحراري Discussion Thermo-chemical

(Sankaran & Magesh, 2006)

يمكن تحقيق عملية التفكك بالإجمال بأحد الطريقتين :

1- طاقة جيبس سالبة .

2- طاقة جيبس موجبة صغيرة جدا .

▪ **تفكك الماء حراريا بخطوة واحدة (غير ممكن)** (Sankaran & Magesh, 2006)

القيمة الموجبة لطاقة جيبس الحرة ΔG_0 تتناقص مع زيادة درجة الحرارة :

زيادة درجة الحرارة تؤدي لتناقص بشكل بسيط

حتى تتعدم عند الدرجة $T = 4700k$

$$G = U - T S + P V + \mu n$$

$$dG = 0 - T dS + P dV + \mu dn$$

⇒

$$T \uparrow \Rightarrow (\Delta G > 0) \downarrow (slowly)$$

$$T = 4700k \Rightarrow \Delta G \approx 0$$

وذلك بسبب ثبات تغير الإنثالبية كتابع لدرجة الحرارة :

$$\Delta H = Q = \Delta U + \underbrace{P \cdot \Delta V}_{work} \approx cte$$

Enthalpy internal energy work

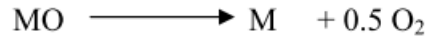
هذا يعني انه حتى في مفاعل نووي (حرارته في مجال 1300K) لا يمكن الحصول على حرارة تفكك كافية لانجاز التفكك مرحلة واحدة .

▪ تفكك الماء حراريا بخطوتين (غير ممكن) (Sankaran & Magesh, 2006)

تفكك الماء بخطوتين بوجود :

- أكسيد معدن metal oxide
- هيدريد معدن metal hydride
- هاليد هيدروجين hydrogen halide

يتحقق وفق المعادلات



or



or



وهذه التفاعلات تحتاج حرارة من رتبة 1273 K ، وهي حرارة عالية جدا من الصعب جدا تأمينها .

▪ تفكك الماء حراريا بعدة خطوات (ممكن)

يمكن تحقيق عملية التفكك بالإجمال بأحد الطريقتين :

1- طاقة جيبس سالبة .

2- طاقة جيبس موجبة صغيرة جداً .

مثال

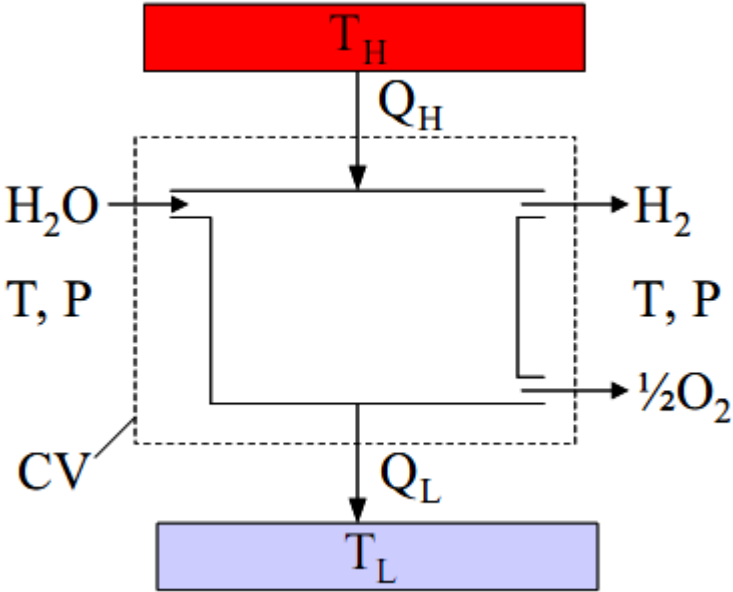
التفاعل بإضافة I_2 و SO_2 إلى الماء النقي .

(1)	$\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2 + 0.5 \text{O}_2$ it can be achieved in a sequence of steps as follows: يمكن اجراء هذا التفاعل بعدة خطوات تجعل ΔG سالبة	$\Delta G = + 87.6 \text{ KJ / REACTION} > 0$	
(2)	$2 \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{I}_{2(g)} + \text{SO}_{2(g)} \longrightarrow 2 \text{HI}_{(g)} + \text{H}_2\text{SO}_{4(g)}$	$\Delta G < 0$	} $\Delta G < 0$
(3)	$\text{H}_2\text{SO}_{4(g)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{SO}_{2(g)} + 0.5 \text{O}_{2(g)}$	$\Delta G < 0$	
(4)	$\text{Ni}_{(s)} + 2 \text{HI}_{(g)} \longrightarrow \text{NiI}_{2(s)} + \text{H}_{2(g)}$	$\Delta G < 0$	
(5)	$\text{NiI}_{2(s)} \longrightarrow \text{Ni}_{(s)} + \text{I}_{2(g)}$	$\Delta G < 0$	

التفاعل الأصلي له قيمة ΔG موجبة كبيرة 87.6 kJ/reaction بينما كل التفاعلات التالية لها قيم ΔG سالبة . مما يجعل التفاعل الكلي ممكن .

ثرموديناميك تقسيم الماء حراريا
General thermodynamics of thermal water splitting

(O'Brien, 2006)



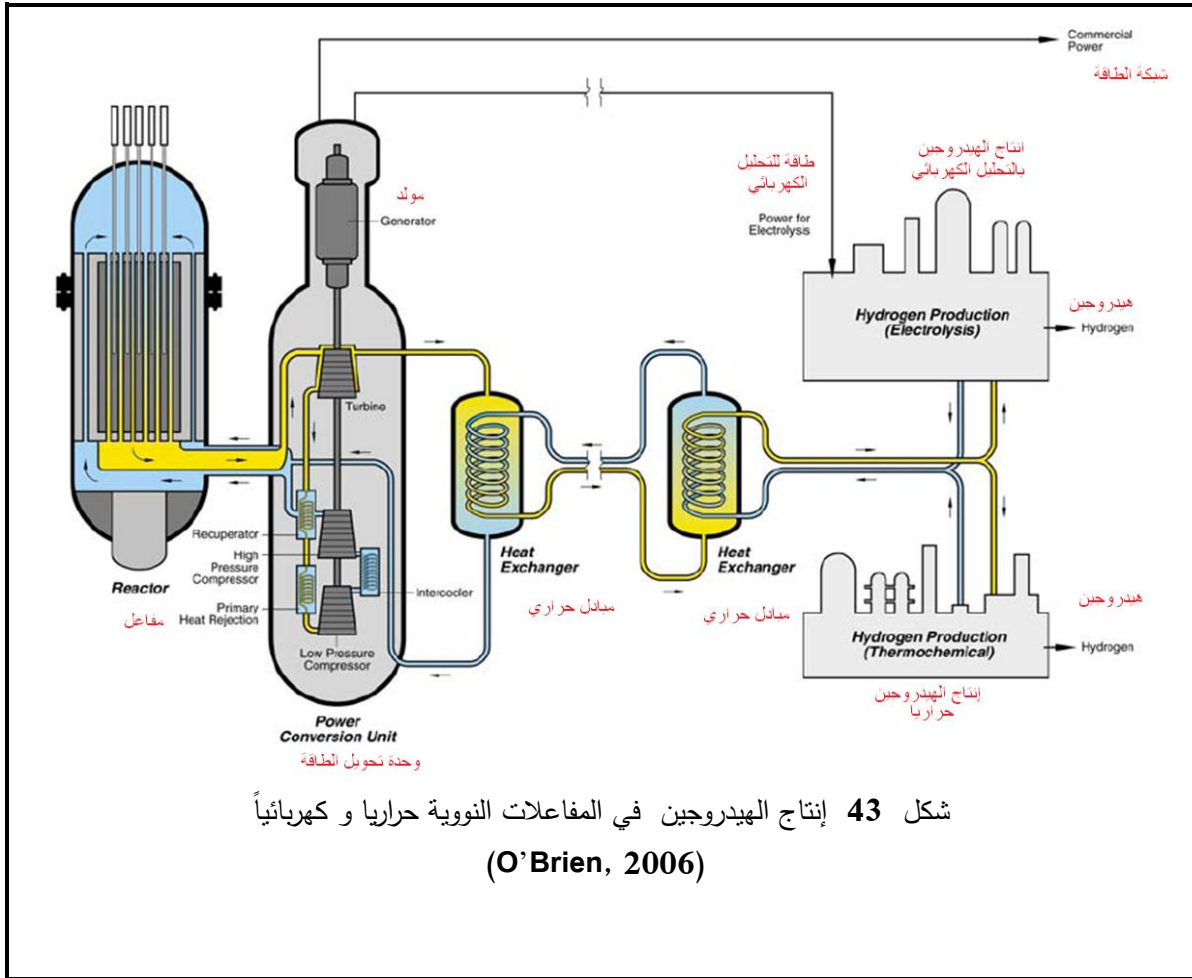
شكل 42 مخطط ثرموديناميك تفكيك الماء حراريا

- يدخل الماء ويخرج غازي الأوكسجين والهيدروجين بدرجة حرارة T وضغط P .
- يوجد خزانين حراريين (heat reservoirs)
 - 1- خزان حرارة مرتفعة high-temperature reservoir
 - 2- خزان حرارة منخفضة low-temperature reservoir
- حيث :

المتحول	الشرح
T_H	درجة حرارة الخزان الحراري الحار .
T_L	درجة حرارة الخزان الحراري البارد .
Q_H	كمية الحرارة المنتقلة من المخزن الحار إلى الجملة (الماء)
Q_L	كمية الحرارة المنتقلة من الماء إلى المخزن البارد .
$\Delta H = Q_H - Q_L$	تغير انتالبية التفاعل (enthalpy of reaction) $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$
$\Delta S \geq \frac{Q_H}{T_H} - \frac{Q_L}{T_L}$	تغير انتروبية التفاعل (the entropy change of the reaction) $H_2O \rightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$
$\eta_{H,max} = \left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right) \left(\frac{HHV}{-\Delta G_{f,H_2O}^o}\right) = \left(1 - \frac{T_L}{T_H}\right) \left(\frac{1}{0.83}\right)$	المردود EFFICIENCY

مبدأ إنتاج الهيدروجين في المفاعلات النووية

Nuclear hydrogen production concepts



شكل 43 إنتاج الهيدروجين في المفاعلات النووية حراريا و كهربائياً
(O'Brien, 2006)

فكرة التحليل الكهربائي The idea of electrolysis

(Sankaran & Magesh, 2006)

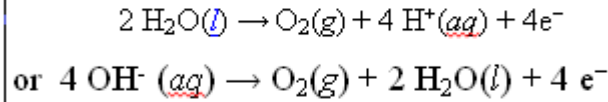
يتم تحليل الماء بمرار تيار كهربائي في الماء

مكونات التجربة :

- 1- منبع جهد مستمر (direct voltage source)
- 2- قطب موجب (Anode) مغمور في المحلول الكهربائي .
- 3- قطب سالب (cathode) مغمور في المحلول الكهربائي .
- 4- محلول كهربائي electrolyte solution .

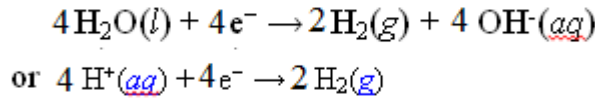
فكرة العمل :

- يولد المنبع الكهربائي جهد وبالتالي تيار كهربائي
- على القطب الموجب Anode يتم التفاعل التالي :



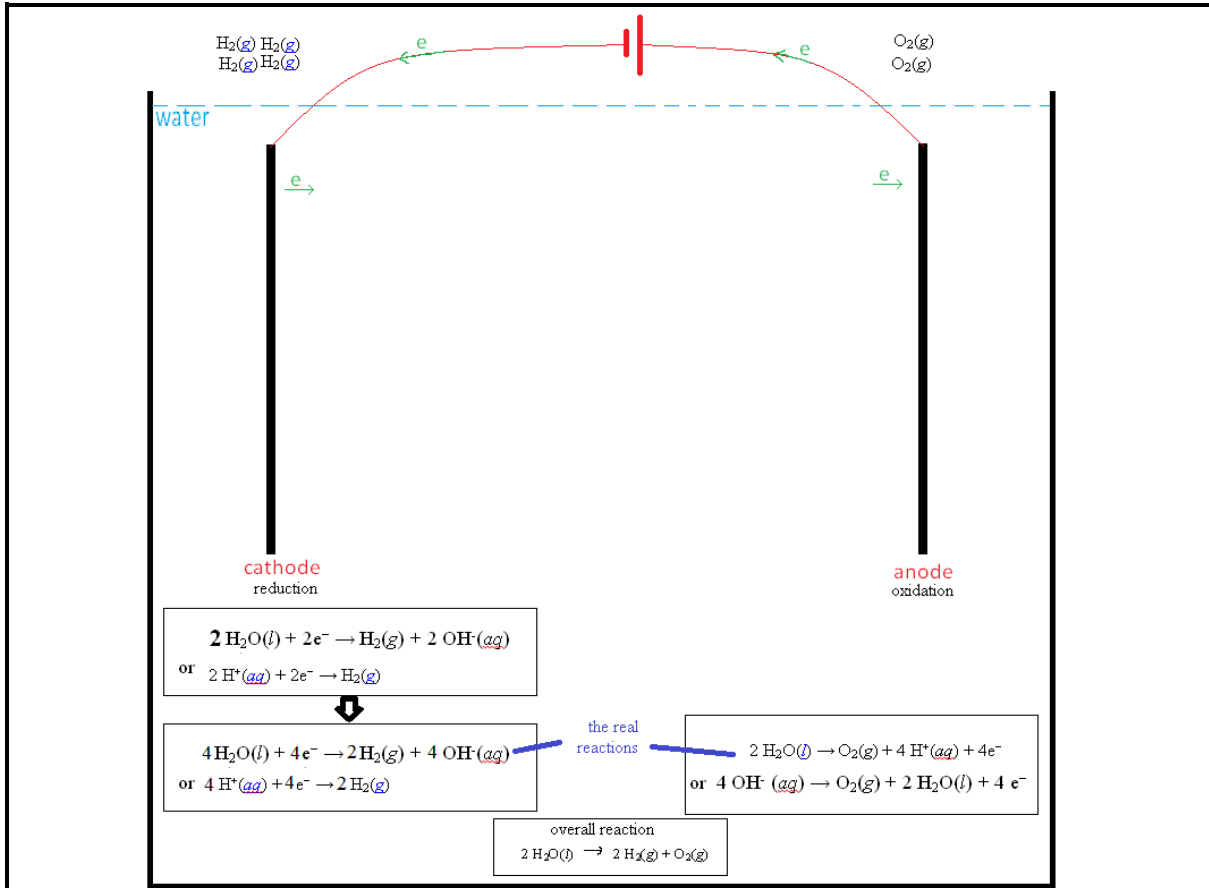
. فينتطلق غاز الهيدروجين على هذا القطب .

. على القطب السالب يحدث التفاعل التالي :



. فينتطلق غاز الهيدروجين على هذا القطب .

المخطط التالي يوضح فكرة العمل :



شكل 44 توضيح عملية التفكيك الكهربائي للماء

المحلول الناقل الأنسب The best electrolyte

- الماء النقي : الماء النقي عازل لذلك لا يمكن إجراء التحليل الكهربائي .
- الوسط الحمضي : لا يستخدم بسبب تآكل (corrosive) الأقطاب الكهربائية .
- الوسط الأساسي : هو الأفضل
- مثل هيدروكسيد البوتاسيوم KOH .

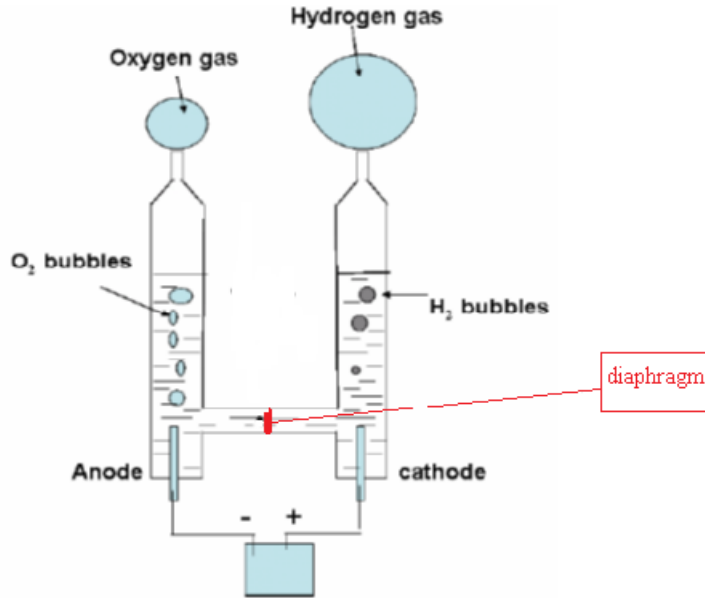
The electrodes الأقطاب الكهربائية

تصنع عادة من معادن خاملة كيميائياً (inert metal) مثل البلاتين (platinum) و الفولاذ المقاوم للصدأ (stainless steel) .

The diaphragm الغشاء

لمنع اختلاط غازي الهيدروجين و الأكسجين يجب استخدام غشاء حاجز .
خواص الغشاء الحاجز :

- 1- يقلل من انتشار جزيئات الغازين .
 - 2- لا يؤثر على الموصلية الكهربائية للسائل .
 - 3- مستقر في المحلول .
- يظهر التصميم التالي جهاز التحليل الكهربائي بوجود الغشاء .



شكل 45 التحليل الكهربائي للماء بوجود غشاء

كميات Quantities

- عدد جزيئات الهيدروجين = $2 \times$ عدد جزيئات الأكسجين .
- عند درجة حرارة وضغط متساويين للغازين فإن حجم غاز الهيدروجين = $2 \times$ حجم غاز الأكسجين .
- عدد الإلكترونات المتدفقة خلال المحلول الكهربائي = $2 \times$ عدد جزيئات الهيدروجين = $4 \times$ عدد جزيئات الأكسجين .

قوانين فرداي للتحليل الكهربائي Faraday's laws of electrolysis

القانون الأول

كتلة المادة المتفاعلة في قطب كهربائي أثناء التحليل الكهربائي تتناسب طردياً مع كمية الكهرباء المنقولة في هذا القطب.

القانون الثاني

لكمية معينة من الكهرباء فإن كتلة عنصر ما متفاعل عند قطب كهربائي تتناسب طردياً مع الوزن المكافئ لهذا العنصر.

الصيغة الرياضية

$$m = \left(\frac{Q}{F}\right)\left(\frac{M}{z}\right)$$

M هي كتلة المادة المتفاعلة عند القطب .

q هي كمية الشحنة الكهربائية العابرة خلال المادة .

$f = 96\,485 \text{ c mol}^{-1}$ هو ثابت فرداي .

m هي الكتلة المولية للمادة .

z معدل نقل الإلكترونات إلى عدد الأيونات .

m/z هي الوزن المكافئ للمادة .

الكمونات النصفية للقطب الموجب والقطب السالب

Cathode and anode half-cell potentials

(Sankaran & Magesh, 2006)

الكمون المطلوب (نظريا) للقطب الموجب و القطب السالب حسب معادلة نرنست

According to Nernst equation the cathode and anode required potentials (theoretically)

$$E_c = -0.828 - 0.059 \log[OH^-]$$

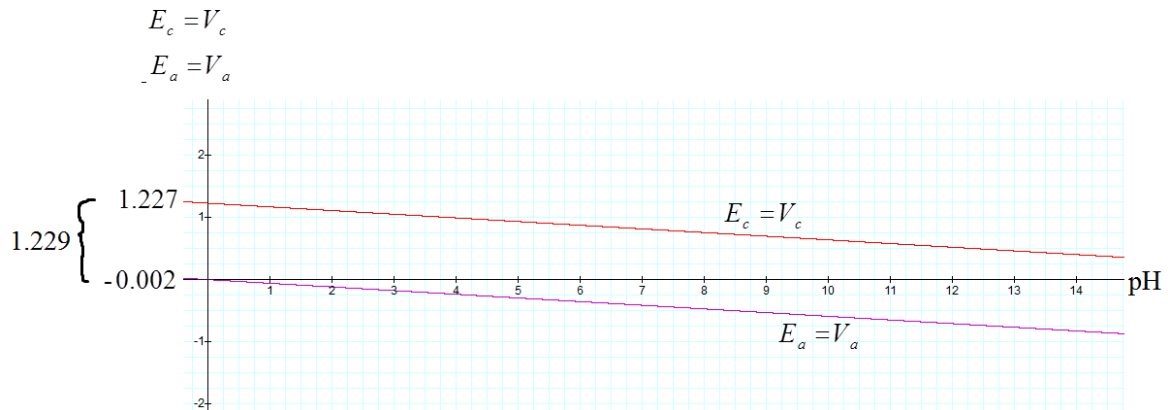
$$E_a = +0.401 - 0.059 \log[OH^-]$$

$$E_c = -0.828 - 0.059 (pH - 14)$$

$$E_a = +0.401 - 0.059 (pH - 14)$$

$$E_c = V_c = -0.059 pH - 0.002$$

$$E_a = V_a = -0.059 pH + 1.227$$



شكل 46 خطوط بيانية توضح علاقة كمون كل قطب بـ PH_الوسط

الخطوط مرسومة ببرنامج f(x)-Viewer

الجهد النظري و الجهد الحقيقي و الجهد الإضافي Real , theoretical and over potentials

عند $T = 25^{\circ}\text{C}$ و $\text{pH} = 14$ يكون :

■ الجهد النظري :

$$\left. \begin{array}{l} V_{cathode} = 0.401 \text{ V} \\ V_{anode} = -0.828 \text{ V} \\ E_c - E_a = 1.229 \approx 1.23 \text{ v} \end{array} \right\} \text{at} \left\{ \begin{array}{l} T = 25^{\circ}\text{C} \\ \text{pH} = 14 \end{array} \right.$$

■ الجهد الحقيقي اللازم لتفكيك الماء :

$$\left. \begin{array}{l} V_{practical} = V_{theoretical} + V_{over} \\ V_{practical} = 1.229 + 0.47 = 1.7 \end{array} \right\} \text{at} \left\{ \begin{array}{l} T = 25^{\circ}\text{C} \\ \text{pH} = 14 \end{array} \right.$$

■ الجهد الإضافي اللازم لتفكيك الماء :

$$V_{\text{Overvoltage}}(I, T) = 1.7 - 1.23 = 0.47 \text{ V}$$

تعريف الجهد الإضافي اللازم لتفكيك الماء Overvoltage potential definition

1- هو الفرق بين الجهد الحقيقي والجهد النظري

$$V_{\text{Over voltage}} = V_{\text{Over voltage}}(I, T) - 2$$

. يتعلق الجهد الإضافي بشدة التيار المار وبدرجة حرارة الوسط .

3- منشأ الجهد الإضافي

$V_{\text{Overvoltage}} =$

- (الجهد اللازم لنقل الشحنة V (activation or charge transfer
- + V (concentration or diffusion or mass transfer في المحلول (الجهد اللازم لنقل الكتلة في المحلول
- + V (resistance or ohmic over voltage (الجهد اللازم للمقاومة

بعض أنواع أجهزة التفكيك الكهربائي الصناعية للماء
Some types of industrial electrolysis stations

جدول 6 بعض أنواع محطات تفكيك الماء الصناعية ومعدلات إنتاجها باليوم والسنة
 (Ivy, September 2004)

معدل إنتاج الهيدروجين		نوع محطة التحليل
kg/year	kg/day	
315	0.9	Avalence Hydrofiller 15
396	1	Proton HOGEN 20
789	2	Proton HOGEN 40
1182	3	Avalence Hydrofiller 50
2205	6	Teledyne HM-50
2364	6	Stuart IMET 300, 1 cell stack, 300 cm ³
3622	10	Avalence Hydrofiller 175
3939	11	Stuart IMET 1000, 1 cell stack, 1000 cm ³
4410	12	Teledyne HM-100
5514	15	Teledyne HM-125
6615	18	Teledyne HM-150
7875	22	Proton HOGEN 3801
7875	22	Norsk HPE 10
8820	24	Teledyne HM-200
9450	26	Norsk HPE 12
12600	35	Norsk HPE 16
15747	43	Norsk HPE 20
18897	52	Norsk HPE 24
22047	60	Teledyne EC-500
23622	65	Stuart IMET 1000, 2 cell stack, 1000 cm ³
23622	65	Norsk HPE 30
26457	72	Teledyne EC-600
31494	86	Norsk HPE 40
33069	91	Teledyne EC-750
35433	97	Stuart IMET 1000, 3 cell stack, 1000 cm ³
39369	108	Norsk Atmospheric Type No.5010 (4000 Amp DC)
39369	108	Norsk Atmospheric Type No.5010 (5150 Amp DC)
39369	108	Norsk HPE 50
47241	129	Stuart IMET 1000, 4 cell stack, 1000 cm ³
47241	129	Norsk HPW 60

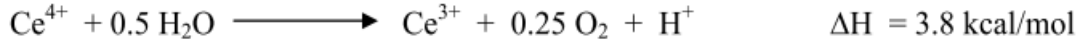
	70863	194	Stuart IMET 1000, 4 cell stack, 1000 cm³
	118104	324	Norsk Atmospheric Type No.5020 (4000 Amp DC)
	118104	324	Norsk Atmospheric Type No.5020 (5150 Amp DC)
	236205	647	Norsk Atmospheric Type No.5030 (4000 Amp DC)
	236205	647	Norsk Atmospheric Type No.5030 (5150 Amp DC)
	296832	813	Norsk Atmospheric Type No.5040 (4000 Amp DC)
	381864	1046	Norsk Atmospheric Type No.5040 (5150 Amp DC)

إنتاج الهيدروجين الكيميائي الضوئي

Photochemical hydrogen production
(Sankaran & Magesh, 2006)

8-3

يتم التفاعل بوجود شوارد من Ce^{4+} وباستخدام إشعاع طوله الموجي 254 nm كما التفاعلات التالية :

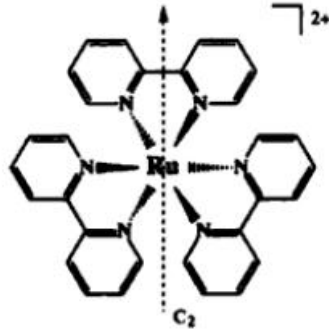


يمكن استخدام الشاردة الثلاثية Ce^{3+} لتحقيق إنتاج الهيدروجين بطول موجي أقصر



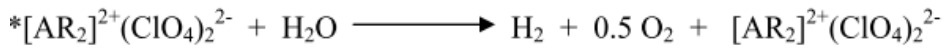
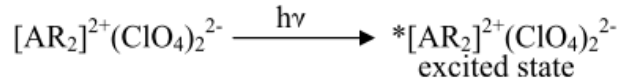
الكفاءة الكوانتية لهذا النوع من التفكك قليلة .

مادة أخرى يمكن استخدامها Ruthenium bipyridyl complex



شكل 47 مركب Ruthenium bipyridyl complex

حيث يتم إنتاج الهيدروجين وفق التفاعل التالي :



حيث $R = C_{18}H_{35}$ and $A =$ Ruthenium bipyridyl complex

إنتاج الهيدروجين الضوئي الكيميائي الكهربائي

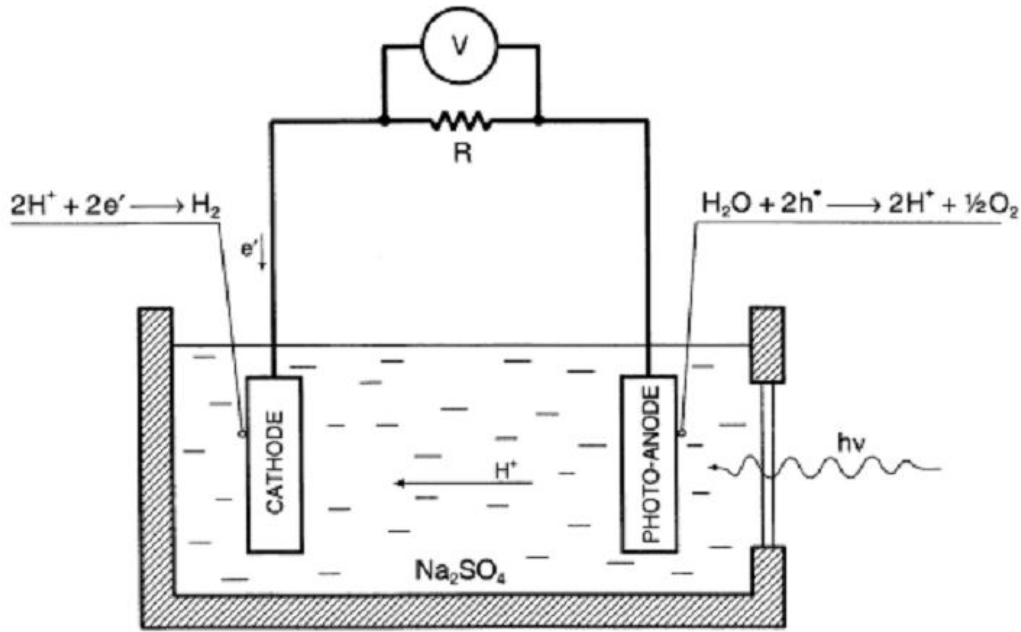
Photo electrochemical hydrogen production (PEC)

(Sankaran & Magesh, 2006)

9-3

يتكون من :

- قطب نصف ناقل . Semiconductor electrode
- قطب معدن . Metal electrode
- محلول مائي ناقل للكهرباء . Aqueous electrolyte



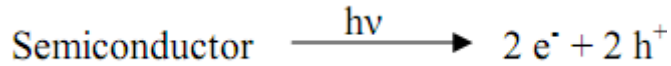
شكل 48 إنتاج الهيدروجين الضوئي الكيميائي الكهربائي

آلية العمل :

عندما يسقط الضوء على القطب النصف ناقل فإن نصف الناقل يمتص جزء من الضوء ويحوّله إلى كهرباء ،تستخدم الكهرباء لتحليل الماء نصف الناقل من نوع TiO_2 يتم إسقاط ضوء فوق بنفسجي عليه يحصل التالي

1-يولد الضوء إلكترون وثقب

حيث يوجد الإلكترون في عصابة النقل والثقب في عصابة التكافؤ

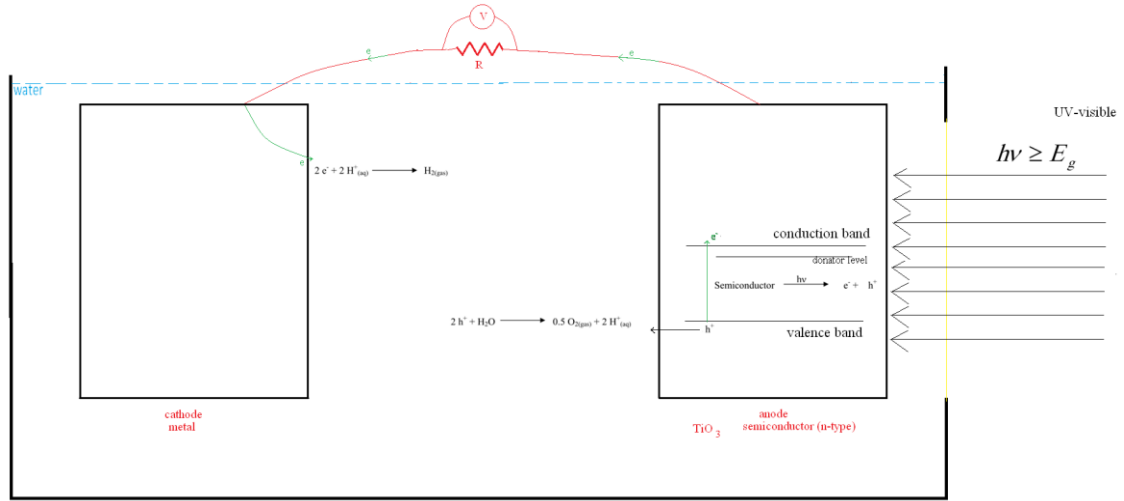
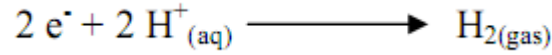


2-تفصل الشحنات

- تهاجر الثقوب نحو السطح الفاصل بين نصف الناقل والمحلول المائي .
 - تهاجر الالكترونات عبر الأسلاك إلى القطب المعدي المقابل .
- 3- الثقوب تتفاعل مع الماء منتجة غاز الأكسجين O_2 وشوارد الهيدروجين (بروتونات) H^+ وفق المعادلة :



- 4-الإلكترونات الواصلة إلى المعدن تتوضع على سطح المعدن المواجه للسائل وتعدل شوارد الهيدروجين إلى غاز الهيدروجين :
- وفق المعادلة :



شكل 49 المخططات الطاقية لإنتاج الهيدروجين الضوئي الكيمائي الكهربائي

الفصل الرابع :

إنتاج الهيدروجين باستخدام المحفز
الضوئي

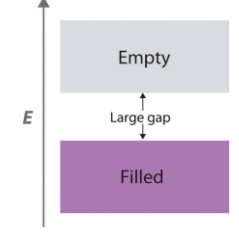
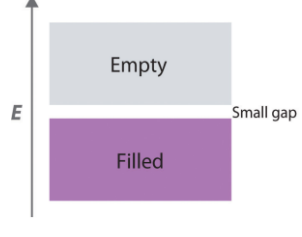
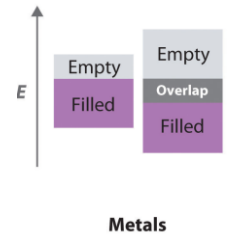
**Hydrogen production by
photo catalyst**

مقدمة Introduction	1-4
<ul style="list-style-type: none"> ▪ أول من شاهد هذه الظاهرة هو Fujishima و Honda عام 1972 . ▪ تم تطوير عدد من المحفزات الضوئية بهدف إنتاج الهيدروجين ومعالجة التلوث . ▪ ميزات هذه الطريقة عن الطريقة : <ul style="list-style-type: none"> 1- استخدام المحفز الضوئي (نصف الناقل) على شكل بودرة يزيد من سطح التفاعل حيث في الطريقة السابقة (photo electrochemical cell) فقط السطح الخارجي لنصف الناقل يتأثر أما الطبقات الداخلية لا يصلها الإشعاع . 2- التكلفة المنخفضة حيث يكفي وضع بودرة في الماء وتعرضها للضوء من أجل إنتاج الهيدروجين . 3- يمكن فصل البودرة عن الماء المتبقي بسهولة (بتصفية الماء) . 	

اصطلاحات Idioms	2-4
<p>⚡ التحفيز ضوئي (photo catalysis) :</p> <p>هو عملية تحفيز تفاعل كيميائي أو تغيير معدله بوجود مواد تسمى المحفزات الضوئية (photo catalyst) .</p> <p>⚡ المحفز الضوئي (photo catalyst) :</p> <p>وهو مادة قادرة على تحفيز تفاعل كيميائي أو تغيير معدله دون أن تتغير بنيته خلال التفاعل وذلك (من خلال امتصاص فوتونات الضوء) .</p>	

(معدن ، نصف ناقل ، عازل) أيهم الأنسب كمحفز ضوئي ؟ (metal , semiconductor , insulator) which of them is the best as a photo catalyst ?	3-4
<ul style="list-style-type: none"> ▪ العصابات المليئة بالالكترونات تسمى عصابة تكافؤ (valence band) والعصابات الفارغة (عند $T=0K$ وعدم وجود محفز للإلكترونات خارجي) تسمى عصابة النقل (conduction band) . ▪ فرق الطاقة بين قمة عصابة التكافؤ وقعر عصابة النقل يسمى المجال المحضور (band gab = forbidden gab) E_g . 	

جدول 7 مقارنة معدن - عازل - نصف ناقل

Insulator	Semiconductor	Metal
VB مليء بالإلكترونات	VB مليء بالإلكترونات	V B غير مليئة بالإلكترونات
$E_g > 5 \text{ ev}$	$E_g = [0 , 5] \text{ ev}$	لا يوجد E_g
		

▪ الطاقة اللازمة لفصل الماء لمكوناته هي $E = 1.32 \text{ ev}$.

من الجدول 7 والطاقة اللازمة لفصل الماء (1.32 ev) نجد أن أنصاف النواقل هي الأنسب لتقسيم الماء .

أسباب اعتبار المواد النصف الناقلة **semiconductors** الأنسب كمحفزات بصرية

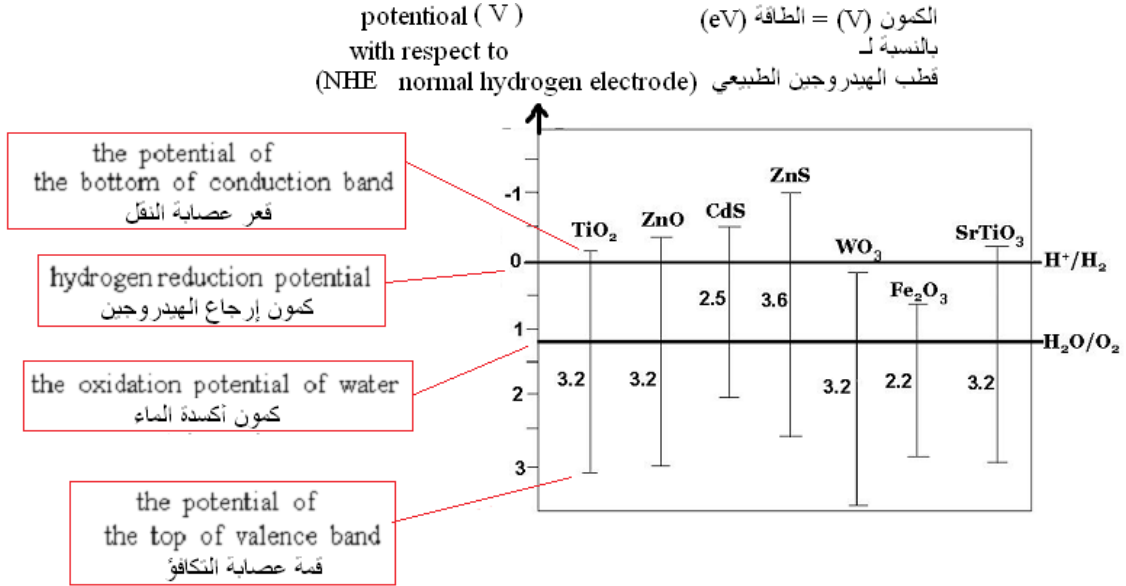
: photo catalyst

- 1- عرض المجال المحظور مناسب .
- 2- نصف الناقل رخيص .
- 3- غير سام .
- 4- يستطيع الحفاظ على نشاطه التحفيزي مع الزمن .

اختيار سويات الطاقة لنصف الناقل المناسب

4-4

Choosing the energy levels of the appropriate semiconductor



شكل 50 : مواقع السويات الطاقة لبعض أنواع المواد النصف ناقلة

و مواقع طاقات إرجاع الهيدروجين وأكسدة الماء

(Sankaran & Magesh, 2006)

✚ لإرجاع الماء : يجب أن يكون قعر عصابة النقل يجب أن يكون أعلى (أكثر سلبية) من
كمون إرجاع الهيدروجين .

✚ للأكسدة : يجب أن يكون قمة عصابة التكافؤ أدنى (أكثر إيجابية) من كمون أكسدة الماء .

(Sankaran & Magesh, 2006)

أنواع أنصاف النواقل

Types of semiconductors

5-4

1- مواد صلبة نقية pure solids :

مثل

- جيرمانيوم Germanium .
- سيلكون Silicon .

2- مواد هجينة Chalcogenoids

مثل

- أكاسيد المعادن Metal oxides .
- كبريتيدات المعادن Metal sulfides .
- فلوريدات المعادن Metal fluorides .

هندسة المجال المحضور للمواد النصف ناقلة

Engineering of semiconductors band gab
(Oudenhoven, Scheijen, & Wolffs, 2004)

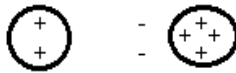
6-4

- هندسة المجال المحضور للمواد النصف ناقلة
- هو محاول تغيير التركيب الكيميائي للمواد نصف ناقلة لتحقيق أفضل مجال محضور مناسب لعملية تفكيك الماء .
- العوامل المؤثرة على المجال المحضور E_g :
 - العامل الأول : الكهرسلبية electro negativity .
 - العامل الثاني : الرابطة bonding situation .

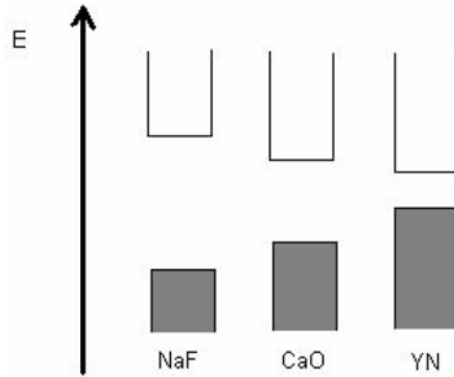
العامل الأول : الكهرسلبية

1-6-4

- العامل الأول يؤثر على E_g أكثر من العامل الثاني
- المواد الشاردية تتكون من أيون موجب وأيون سالب ، تتشكل الرابطة نتيجة التجاذب بين الأيونات ، الكترولونات التكافؤ تتوضع قرب الأيون الأكثر كهرسلبية .



- E_g عرض المجال المحضور يزداد بزيادة السلبية للعناصر في المواد الأيونية .



شكل 51 أثر الكهرسلبية على المجال المحضور

- أي أن كهرسلبية العناصر المشكلة للمادة نصف الناقلة : تساهم بتحديد E_g

العامل الثاني : الروابط

1- الروابط في نصف الناقل النقي

2- الروابط في خليط (معدن مع مادة اخرى)

2-6-4

ب- الروابط في نصف الناقل النقي

أغلب المواد المستخدمة كأصناف نواقل موجودة في المجموعة 13 و المجموعة 14 من الجدول الدوري .

g لأنصاف النواقل النقية تتأثر بالعوامل التالية :

1- تركيب الشبكة البلورية Configuration in the crystal lattice

2- كمية الإلكترونات في مدار التكافؤ Amount of electrons in the valance shell

3- تهجين المدارات Hybridisation of the orbitals .

حيث

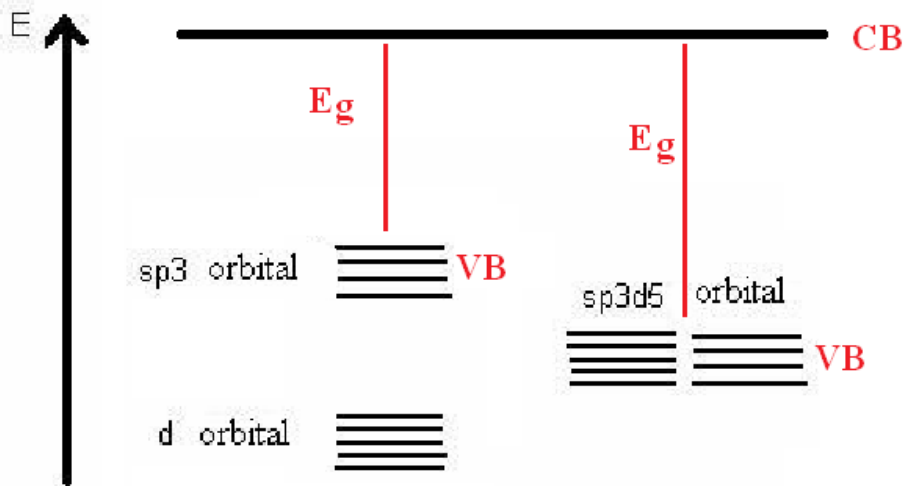
الأول : يظهر تأثير البنية البلورية على خواص النقل .

الثاني : الكترونات أكثر تؤدي لمدارات أكثر .

الثالث : الأهم والذي بواسطته نستطيع التحكم بقيمة Eg عن طريق الهندسة الجزيئية .

في الكيمياء الجزيئية مدارات الروابط تنخفض في الطاقة بسبب تهجين المدار S و المدار p

إلى sp^3 ، أي عند تهجين المدارات SP^3 والمدار d فإن VC تنخفض وبالتالي Eg يزداد.



شكل 52 عند تهجين المدارات SP^3 والمدار d

فإن قمة عصابة التكافؤ تنخفض وبالتالي المجال المحظور يزداد

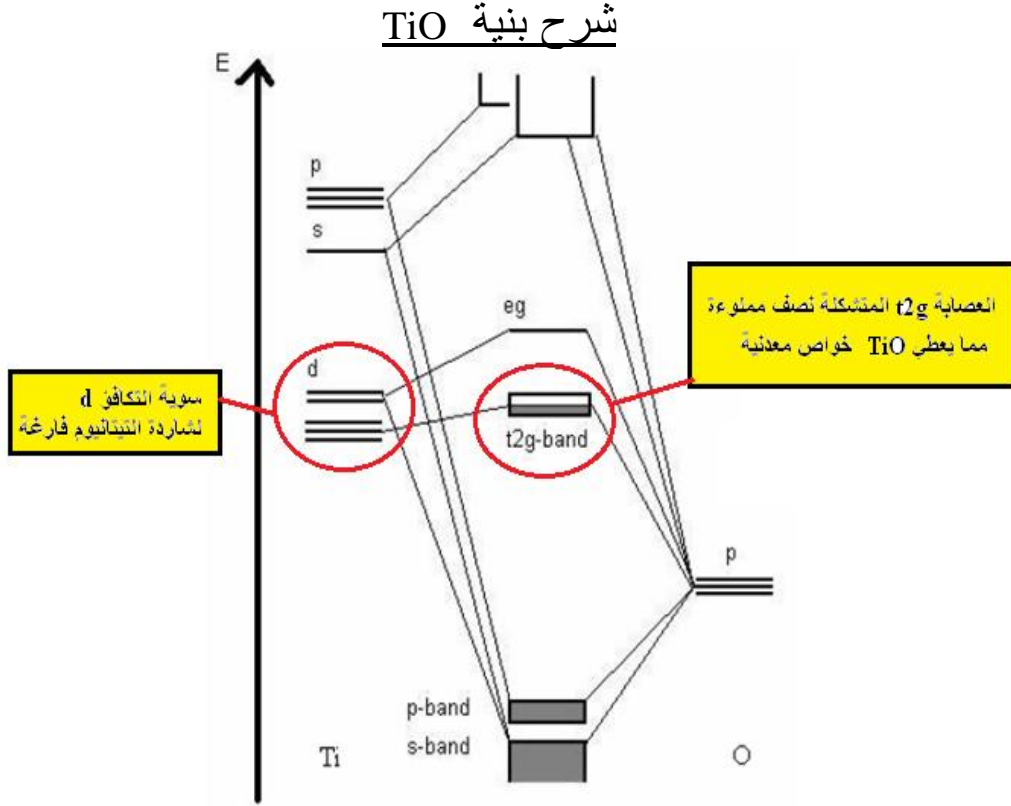
الروابط في خليط (معدن مع مادة أخرى)

العوامل المؤثرة على عرض المجال المحظور :

- وجود عيوب في البلورة (imperfections) يؤدي تغير الناقلية بالتالي تغير المجال المحظور .
 - التركيب الذري للمعدن .
- مثال يظهر ذلك بوضوح في شرح بنية أكسيد التيتانيوم التالي (TiO_2) .Titanium dioxide

جدول 8 : بعض الأمثلة على أكاسيد المعادن الانتقالية (transition metal oxides)

المركب Compound	البنية Structure	الخاصية الكهربائية Electrical Properties
CaO_x	Rock salt	Isolator
TiO_x	Rock salt	Metal
VO_x	Rock salt	Metal
MnO_x	Rock salt	Semiconductor
FeO_x	Rock salt	Semiconductor
CoO_x	Rock salt	Semiconductor
NiO_x	Rock salt	Semiconductor
CuO_x	PtS	Semiconductor
ZnO_x	Wurzite	Wide gap n-type Semiconductor



■ **TiO يصنف كمعدن ناقل.**

تفسير ذلك :

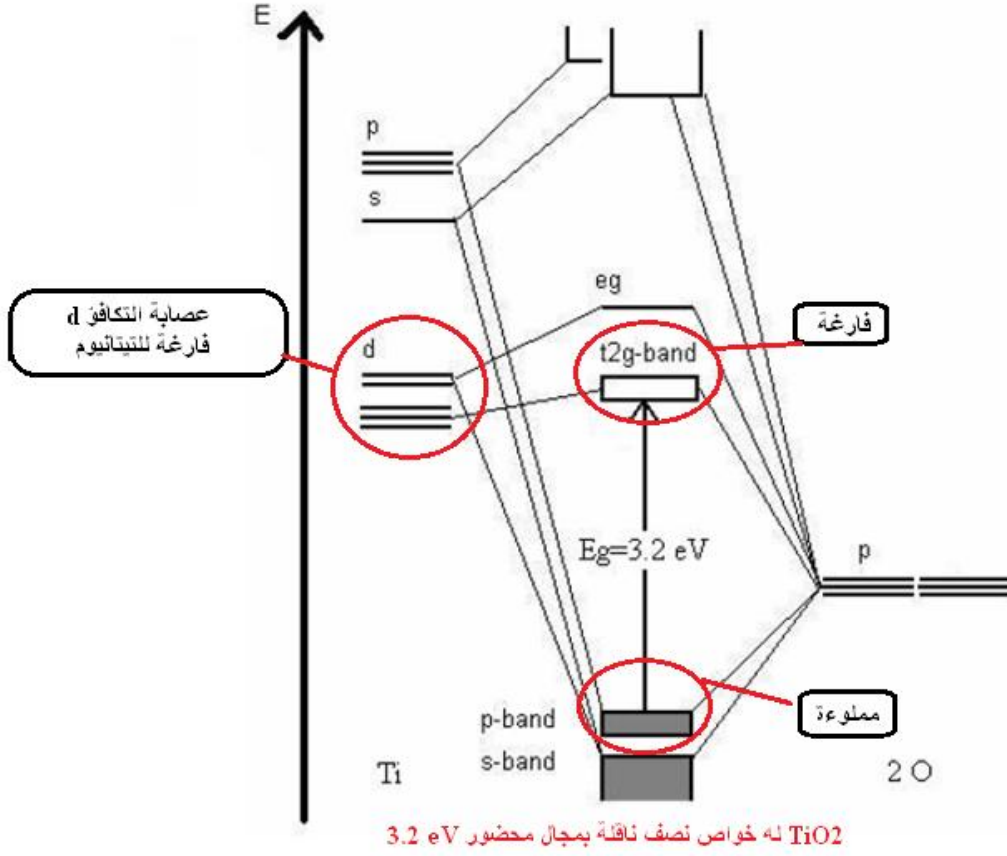
إن العصابة t2g الناتجة مملوءة بشكل جزئي بسبب النقص في إلكترونات Ti (titanium) السبب

سويات الطاقة للعصابة t2g تقابل عصابة d التابعة لذرة Ti أكثر من العصابات التابعة لـ O هذا يعني أن النقص في الإلكترونات في هذه العصابة ينتج من النقص في إلكترونات d في المعدن .

■ **ملاحظة**

الفرق الرئيسي في الرابطة (بين المواد المختلفة) يأتي من الفرق في كمية الإلكترونات في مدار التكافؤ للمعدن.

هذا يعني أن عصابة t2g تملئ بالإلكترونات عند الانتقال من التيتانيوم (titanium) إلى النيكل (nickel) في الجدول الدوري .



شكل 54 المخطط الطاقي لـ TiO₂

- التيتانيوم عندما يكون بحالة أكسدة 4 + (T⁺⁴) فإنه لا يملك إلكترونات في سوية التكافؤ d فينتج عصابة t₂g فارغة .
- E_g بين p-band (valence band) المملوءة و t₂g-band (conduction band) الفارغة .
- مخطط المدارات يمكن أن يعتبر قياسي للمعادن الانتقالية Transition metals .
- لماذا أكسيد التيتانيوم مناسب كمحفز ضوئي :
 - 1 يمتص الضوء بشكل جيد .
 - 2 سوياات الطاقة مناسبة .
 - 3 حامل كيميائيا .
 - 4 مقاوم للصدأ الكيميائي

حيل يمكن أن تطبق لهندسة المجال المحظور Eg .

إضافة معادن إضافية يقلل عرض المجال المحظور

- البزموت (bismuth) يستخدم ك معدن مرافق (co-metal)
- العصابة $6s^2$ للزيموت تقع (طاقياً) أعلى من العصابة p للأكسجين

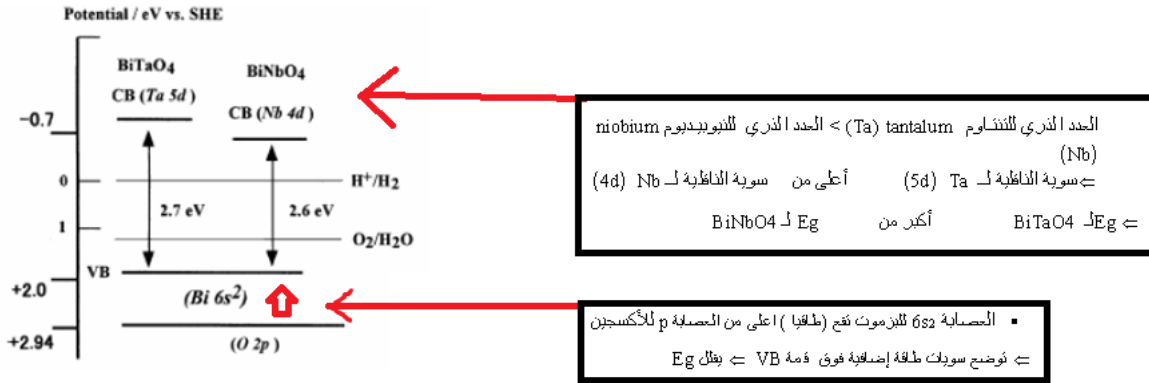
\Leftarrow توضع سويات طاقة إضافية فوق قمة VB \Leftarrow يقلل Eg

BiTaO₄ ↓ Eg أكبر من BiNbO₄ ↓ Eg

العدد الذري للتنتاوم (Ta) Tantalum < العدد الذري للنيوبيديوم (Nb) Niobium

\Leftarrow سوية الناقلية ل Ta (5d) أعلى من سوية الناقلية ل Nb (4d)

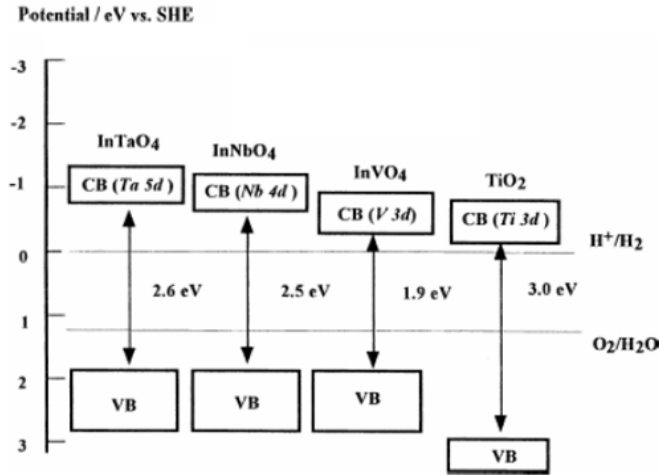
\Leftarrow BiTaO₄ ↓ Eg أكبر من BiNbO₄ ↓ Eg



شكل 55 مقارنة سويات طاقة BiTaO₄ مع سويات طاقة BiNbO₄

إضافة بعض أنواع المعادن

يبين المخطط التالي تأثير المجال المحظور بتغيير المعدن



التغير في المجال المحظور يمكن ان يكون في
 عصابة التكافؤ valence band
 عصابة النقل conduction band
 ويتم ذلك باضافة مواد مختلفة

شكل 56 تغير المجال المحظور بإضافة معادن مختلفة لمادة المحفز الضوئي

إضافة مواد باتجاه إزاحة العمود الثالث للجدول الدوري للأسفل .

التفسير : 5d-orbital يقع أعلى من 3d-orbital لذلك عصابة النقل تصبح أعلى في الطاقة و

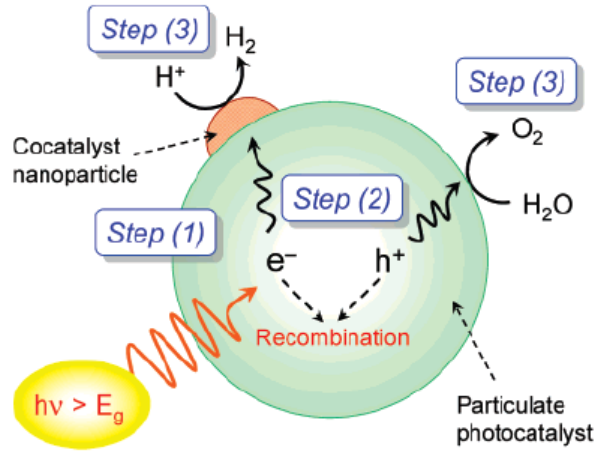
Eg يصبح أكبر

مثال إضافة (إيتريوم Yttrium Y) .

فكرة عامة للتفكيك على جزئ المحفز الضوئي

10-4

The general idea of water splitting on a photo catalyst particle



شكل 57 آلية تفكك الماء على جزئ المحفز الضوئي وبوجود مساعد التحفيز

(Maeda & Domen, 2007)

- 1- يقوم جزئ المحفز الضوئي بامتصاص ضوء ذو طول موجة مناسب .
- 2- يتولد زوج إلكترون (في عصابة النقل) - ثقب (في عصابة التكافؤ) .
- 3- تهاجر الإلكترونات إلى المحفز المساعد ، co-catalyst فتولد غاز الهيدروجين على سطح المحفز المساعد .
- 4- تهاجر الثقوب إلى سطح المحفز فتولد غاز الأكسجين .

آلية التفكيك على سطح TiO_2

11-4

Mechanistic Understanding

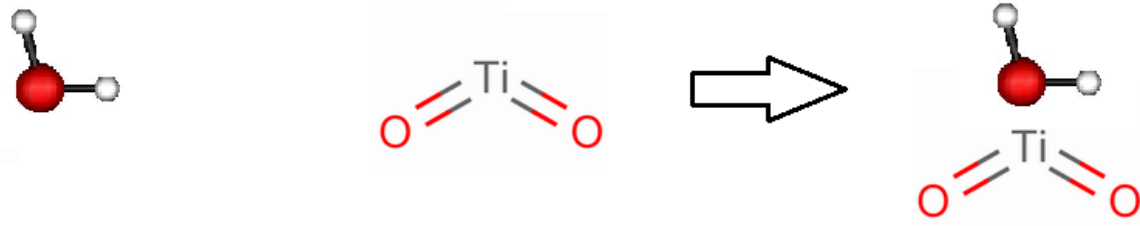
إمتزاز جزيئة واحدة على السطح 110 لجزيئة TiO_2

Adsorption of one water molecule on TiO_2 (110)-surface

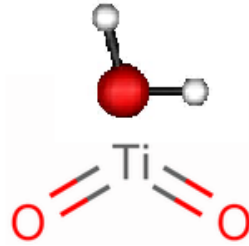
تظهر الدراسات أن موقعين سطحيين يلعبان دور في عملية الإمتزاز هما :
موقع التيتانيوم الخماسية five-fold coordinated titanium site
و موقع الأكسجين الجسري bridging oxygen site

حيث

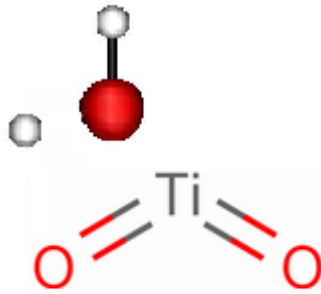
- 1- أكسجين جزئ الماء يسحب باتجاه موقع التيتانيوم (titanium site ive-fold coordinated)



2- هذا التأثير يستمر لكن الهيدروجين يتوجه إلى الأكسجين الجسري بواسطة الرابطة الهيدروجينية (hydrogen bonding).



3- هذه الرابطة الهيدروجينية تصبح أقوى بشكل متزايد وبالنهاية تسبب تفكك جزيئة الماء إلى شاردة هيدروكسيل (OH^- hydroxyl anion) وبروتون H^+ ، حيث يتراصف H^+ مع الجسر الأكسجيني .

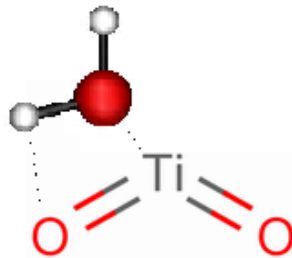


-4

H^+ يتراصف مع الجسر الأكسجين

OH^- يتراصف مع التيتانيوم

لكن تبقى OH^- متصلة مع H^+ برابطة هيدروجينية . هذا يؤدي إلى حالة متوازنة بين H^+ على الجسر الأكسجيني و OH^- على التيتانيوم .



ملاحظات

- تشكيل الرابطة الهيدروجينية بين ذرة الأوكسجين (التي تمتص إلى التيتانيوم) و البروتون على الجسر الأوكسجيني يسبب ثبات الإمتزاز التفككي .
- هذا التوازن سوف ينزاح نحو امتزاز تفككي اكبر تم تخفيض شدة الرابطة الهيدروجينية بزيادة المسافة .
- استبدال التيتانيوم بذرة اكبر مثل (القصدير Sn : tin) يمكن أن يعطي النتيجة المطلوبة لامتزاز تفككي اكبر .

استخدام مساعدات التحفيز co-catalyst

The use of co-catalyst
(Oudenhoven, Scheijen, & Wolffs, 2004)

12-4

آلية عمل مساعدات التحفيز :

Catalyst : (TiO₂)

co-catalyst : Pt : **Platinum** البلاتين

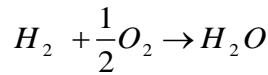
مثال 1

- شوارد الهيدروجين H^+ و جزيئات الهيدروجين H_2 الموجود في السائل ترتبط بسهولة إلى سطح البلاتين
- البلاتين يحفز التفاعلين :

التفاعل مفيد	$H^+ + H^+ \rightarrow H_2$
تفاعل يعيق عملية إنتاج الهيدروجين الحل : إضافة (اليود Iodine : I)	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

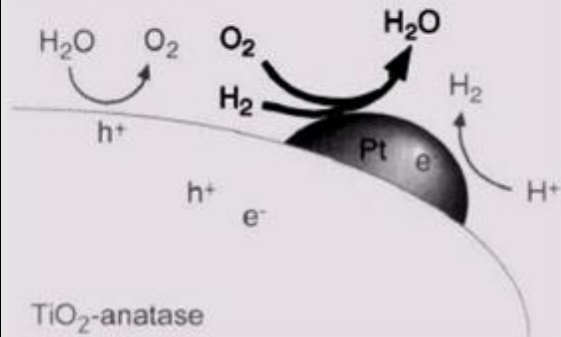
- البلاتين معدن و المعدن يستطيع نقل الإلكترونات .
هذا يعني أن الإلكترونات المولدة في المحفز الضوئي (photo catalyst) تنقل إلى السطح الخارجي للبلاتين بواسطة ناقلية البلاتين .
إضافة (اليود Iodine : I) إلى مزيج الفاعل
السبب :

محفز البلاتين يعكس التفاعل هذا يعني أن إذا أنتج الهيدروجين فان الهيدروجين سوف يتحد مباشرة مع الأكسجين منتج الماء



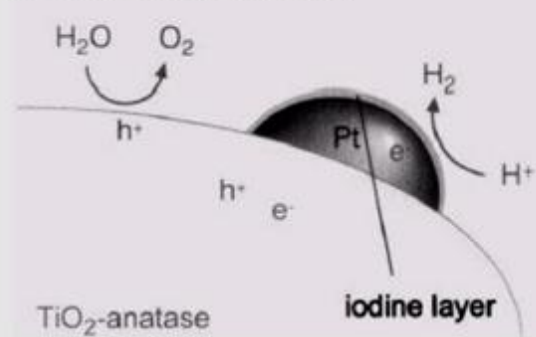
- لذلك بإضافة (اليود Iodine : I) المزيج التفاعل .
اليود يشكل طبقة على سطح البلاتين ويمنع إنتاج الماء على سطح البلاتين .
ومن ناحية أخرى لا زال من الممكن إنتاج الهيدروجين .
الإلكترونات الضرورية تنقل بواسطة نفق خلال طبقة اليود كما في الشكل .

(a) in pure water



TiO₂-anatase

(b) in NaI aqueous solution



TiO₂-anatase

iodine layer

استخدام البلاتين كمساعد للتحفيز
co-catalyst
بدون وجود طبقة اليود

استخدام البلاتين كمساعد للتحفيز
co-catalyst
بوجود طبقة اليود

شكل 58 استخدام البلاتين كمساعد للتحفيز بوجود اليود وعدم وجوده

Catalyst : SrTiO₃

co-catalyst : (NiO : Nickel oxide)

مثال 2

إضافة أكسيد النيكل (NiO) إلى السطح يحسن تقسيم الماء .

سبب أن أكسيد النيكل يسبب إنتاج إضافي للهيدروجين غير واضح

Domen et al يعطي اقتراحين لنقل الإلكترونات خلال المحفز

1- مخطط فوتون واحد One-photon scheme

2- مخطط فوتونين Two-photon scheme .

محفز (SrTiO₃ : strontium-titanium oxide)

بوجود

مساعد التحفيز (NiO: nickel oxide أكسيد النيكل)

التحفيز بفوتون واحد	التحفيز بفوتونين
<ul style="list-style-type: none"> - يمتص SrTiO₃ فوتون واحد - ينتقل إلكترون من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل في SrTiO₃ - ينتقل الإلكترون من عصابة النقل الخاصة بـ SrTiO₃ إلى سطح NiO عبر نفق كمي - الثقب في عصابة التكافؤ في SrTiO₃ يتفاعل وفق $\text{OH}^- + 2\text{h}^+ \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}^+$ - الإلكترون الذي انتقل إلى السطح يتفاعل وفق $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ 	<ul style="list-style-type: none"> - يمتص SrTiO₃ فوتون فيتولد إلكترون وثقب - يمتص (أكسيد النيكل nickel oxide: NiO) فوتون فيتولد إلكترون وثقب - الثقب في عصابة التكافؤ في SrTiO₃ يتفاعل وفق $\text{OH}^- + 2\text{h}^+ \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}^+$ - الإلكترون في عصابة النقل لـ NiO يتفاعل وفق $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$
الاختلاف بين الأليتين	
<p>إذا استخدم الثقب النظام سيعود إلى حالته العادية</p>	<p>استخدام ثقب يزيد الشحنة السالبة على SrTiO₃ والشحنة الموجبة على NiO هذه الحالة هي حالة مثارة وتحتاج أن تعود إلى الحالة الطبيعية</p>
<p>أكثر واقعية لأنه بعد التفاعل النظام لا يحوي أي انفصال شحنات</p>	<p>يحوي انفصال شحنات</p>

<p style="text-align: center;">خصائص المحفز الجيد Properties of a good photo catalyst</p>	<p style="text-align: center;">13-4</p>
<p style="text-align: right;">-1 $E_g \in [2.43, 3.2] eV$</p> <p>-2 قمة عصابة التكافؤ يجب أن تكون اقل من كمون الأكسدة للأكسجين (oxygen oxidation potential).</p> <p>-3 قعر قمة الناقلية يجب أن تكون أعلى من كمون إرجاع الأكسجين (hydrogen reduction potential)</p> <p>-4 يجب التقليل من إعادة اتحاد الأكسجين والهيدروجين لتشكيل الماء .</p> <p>-5 يجب التقليل من إعادة اتحاد الإلكترونات و الثقوب وذلك باستخدام بلورات نصف ناقل (المحفز الضوئي) أكثر مثالية لان عيوب البلورة تلعب دور مواقع إعادة اتحاد للإلكترونات والثقوب .</p> <p>-6 يجب أن يمتص المحفز أكبر كمية من الضوء .</p> <p>-7 انتقال الإلكترون إلى سطح المحفز ضروري .</p> <p>-8 يجب أن يكون المحفز الضوئي خامل كيميائياً <i>chemically inert</i> .</p> <p>-9 يجب أن يكون المحفز الضوئي التفاعل مستقر (stable) .</p> <p>-10 أن يكون المحفز الضوئي مقاوم للصدأ الضوئي <i>photo corrosion</i> .</p> <p>-11 مساعدة <i>co-catalyst</i> لإنتاج الهيدروجين ضرورية .</p> <p>ملاحظة : يجب أن يكون ضياع الطاقة سواء بالامتصاص في الماء والنوافذ أو الانعكاس على النوافذ أقل ما يمكن .</p>	

<p style="text-align: center;">العوامل المؤثرة على عملية التحفيز the parameters which affect the photo catalytic process</p>	<p style="text-align: center;">14-4</p>
<p>إذا كان المحفز الضوئي يقوم بعملية التحفيز ،العوامل التي تؤثر على هذه العملية هي :</p> <p>1- عرض المجال المحضور <i>Band gap</i> .</p> <p>2- السطح المعرض للإشعاع <i>surface exposed to radiation</i> .</p> <p>3- طور التبلور <i>crystal phase</i> .</p> <p>4- معدل انتقال الشحنات للسطح <i>rate of interfacial charge transfer</i> .</p> <p>5- كثافة حامل الشحنات <i>carrier density</i> .</p>	

بعض المحفزات الضوئية المستخدمة

Some of used photo catalysts
(Kudo, 2003)

15-4

يوضح الجدول التالي بعض أنواع المحفزات الضوئية وعرض المجال المحضور مع كمية غازي الهيدروجين والأكسجين المنتجة وذلك عند الشروط التالية :

حجم الماء : 390mL

كتلة المحفز الضوئي : 1g

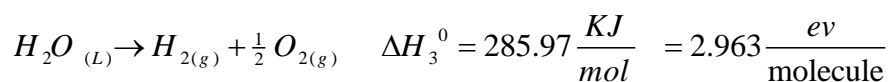
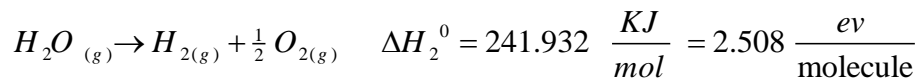
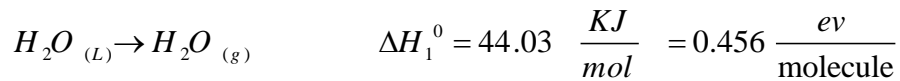
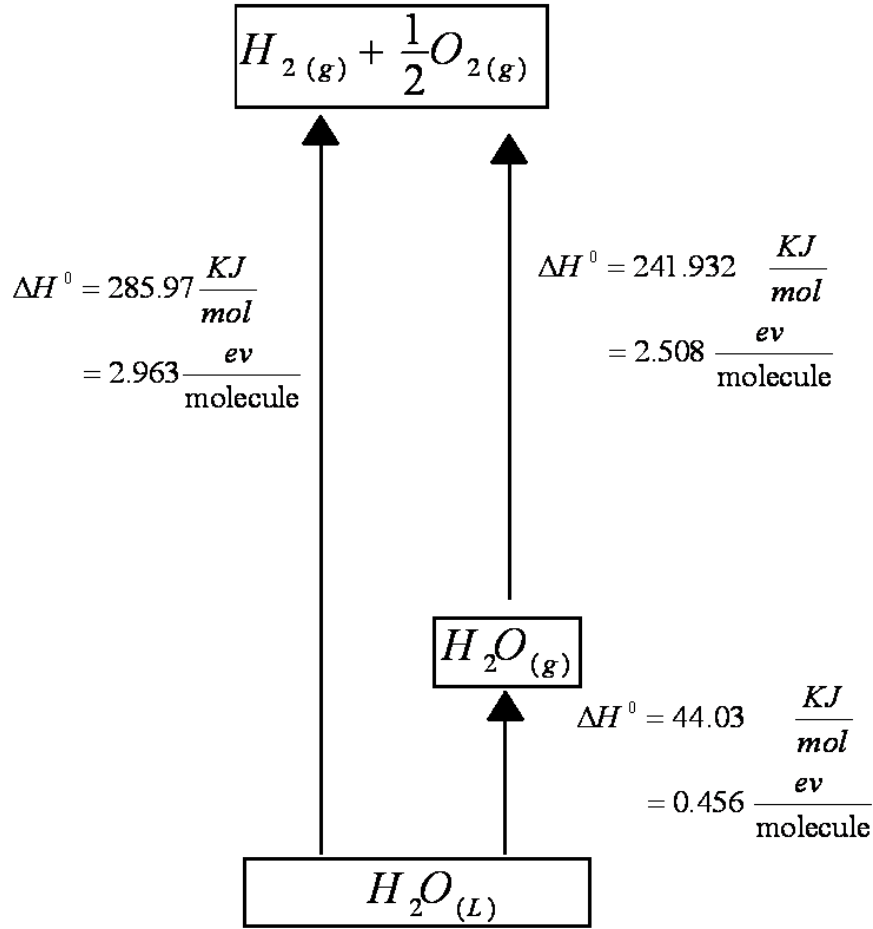
المنبع الضوئي : مصباح زئبقي عالي الضغط 400W

المحفز الضوئي Catalyst	المجال المحضور Band gap (eV)	نسبة تحميل مساعد التحفيز NiO loaded (mass %)	نشاط الإنتاج Activity ($\mu\text{mol/h}$)	
			H ₂	O ₂
K ₃ Ta ₃ Si ₂ O ₁₃	4.1	None	53	23
K ₃ Ta ₃ Si ₂ O ₁₃	4.1	1.3	390	200
LiTaO ₃	4.7	None	430	220
LiTaO ₃	4.7	0.10	98	52
NaTaO ₃	4.0	None	160	86
NaTaO ₃	4.0	0.05	2180	1100
KTaO ₃	3.6	None	29	13
KTaO ₃	3.6	0.10	7.4	2.9
CaTa ₂ O ₆	4.0	None	21	8.3
CaTa ₂ O ₆	4.0	0.10	72	32
SrTa ₂ O ₆	4.4	None	140	66
SrTa ₂ O ₆	4.4	0.10	960	490
BaTa ₂ O ₆	4.1	None	33	15
BaTa ₂ O ₆	4.1	0.30	629	303
Sr ₂ Ta ₂ O ₇	4.6	None	57	18
Sr ₂ Ta ₂ O ₇	4.6	0.15	1000	480
K ₂ PrTa ₅ O ₁₅	3.8	None	10	3
K ₂ PrTa ₅ O ₁₅	3.8	0.1	1550	830

التغير في إنتالبية التفاعل **Change in enthalpy** (تجريبياً)

1

مصدر القيم: (Lide, 2008)



ملاحظات :

1- بما أن $\Delta H^0 > 0$ للتفاعلات فالتفاعلات ماصة للحرارة أي لا تحدث إلا بامتصاص الحرارة

2- تفسير :

- الطاقة اللازمة لتحويل مول من الماء السائل $H_2O_{(L)}$ إلى الحالة الغازية $H_2O_{(g)}$: $\Delta H_1^0 = 0.456 \frac{ev}{molecule}$.
- الطاقة اللازمة لتفكيك مول من الماء بالحالة الغازية $H_2O_{(g)}$ إلى مول هيدروجين $H_{2(g)}$ ونصف مول أكسجين $O_{2(g)}$: $\Delta H_2^0 = 2.508 \frac{ev}{molecule}$.
- الطاقة اللازمة لتفكيك مول من الماء بالحالة السائلة $H_2O_{(L)}$ إلى مول هيدروجين $H_{2(g)}$ ونصف مول أكسجين $O_{2(g)}$: $\Delta H_3^0 = 2.963 \frac{ev}{molecule}$.

$$\Delta H_1^0 = \Delta H_2^0 + \Delta H_3^0 \quad -3$$

التغير في إنتالبية التفاعل بدلالة إنتالبيات التكون

2

Change in enthalpy in term of formation Enthalpies

- يمكن حساب إنتالبية التفاعل التالي $H_2O_{(L)} \rightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$ بواسطة إنتالبية التكون للمواد المشاركة بالتفاعل
- إنتالبيات التشكل القياسية للمواد المشاركة بالتفاعل (Lide, 2008) :

$$\Delta H_f^0[H_{2(g)}] = 0 \frac{KJ}{mol}$$

$$\Delta H_f^0[O_{2(g)}] = 0 \frac{KJ}{mol}$$

$$\Delta H_f^0[H_2O_{(L)}] = -285.97 \frac{KJ}{mol}$$

▪ إنتالبية التفاعل :

$$\begin{aligned} \Delta H_{reaction}^0 &= 1 \times \Delta H_f^0[H_{2(g)}] + \frac{1}{2} \times \Delta H_f^0[O_{2(g)}] - 1 \times \Delta H_f^0[H_2O_{(L)}] \\ &= 1 \times 0 + \frac{1}{2} \times 0 - 1 \times (-285.97) \\ &= 285.97 \frac{KJ}{mol} = 2.963 \frac{ev}{molecule} \end{aligned}$$

التغير في إنتالبية التفاعل بدلالة طاقات الروابط
Change in enthalpy in term of bonds energies

3

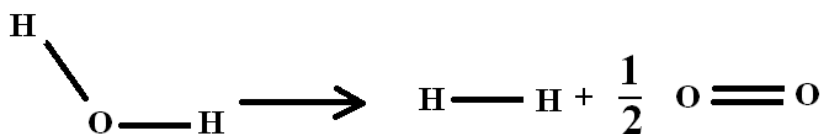
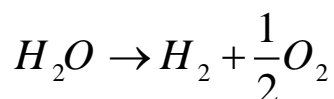
▪ يمكن حساب إنتالبية التفاعل التالي $H_2O_{(g)} \rightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$ بواسطة طاقات الروابط .

▪ طاقات الروابط المشاركة في التفاعل

(قنديل، الشوا، مهنا، جريكوس، النداف، و نوفل، 2013) :

الرابطة Bond	الطاقة Energy ($\frac{KJ}{mol}$)
$O - H$	463
$H - H$	436
$O = O$	495

▪ التفاعل بشكل مفصل :



▪ إنتالبية التفاعل :

$$\begin{aligned} \Delta H^0_{reaction} &= 2E_{O-H} - E_{H-H} - \frac{1}{2}E_{O=O} \\ &= 2 \times 463 - 436 - \frac{1}{2} \times 495 \\ &= 242.5 \frac{KJ}{mol} = 2.51 \text{ ev} \end{aligned}$$

الطاقة الكلية للفصم (وجهة نظر أولى)

$$H = U + PV$$

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V$$

$$\Delta H = 285.83 \frac{kJ}{mol} = 2.96 eV$$

$$P \Delta V = 3.72 \frac{kJ}{mol} = 0.038 eV$$

$$\Delta U = 282.1 \frac{kJ}{mol} = 2.92 eV$$

القوانين والقيم

الاستنتاج

$$\underline{\Delta H} \quad -1$$

▪ محسوب بالفقرة السابقة .

$$\underline{P \Delta V} \quad -2$$

$$\left[\begin{array}{l} P = 1 atm \\ T = 25 C^0 \end{array} \right] \quad \text{شروط المسألة} \quad \text{▪}$$

▪ حساب حجم مول من الغاز في شروط المسألة

$$P = 1 atm = \text{constant} \Rightarrow$$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{22.4}{0+273} = \frac{V_2}{25+273} \Rightarrow V_2 = 24.45 \frac{L}{mol} = 24.45 \times 10^{-3} \frac{m^3}{mol}$$

▪ من المعادلة $H_2O_{(L)} \rightarrow H_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)}$ يكون

$$P \Delta V = P (n_{H_2} \times V_{mol} \left[\begin{array}{l} P=1atm \\ T=25C^0 \end{array} \right] + n_{O_2} \times V_{mol} \left[\begin{array}{l} P=1atm \\ T=25C^0 \end{array} \right] - V_{H_2O})$$

$$= 101.3 \times 10^3 \times \left(1 + \frac{1}{2}\right) \times 24.45 \times 10^{-3}$$

$$= 3715 \frac{J}{mol} = 3.715 \frac{KJ}{mol}$$

$$\underline{\Delta U} \quad -3$$

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = 285.83 - 3.72 = 282.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

الشرح Explanation	الاسم name	الرمز Symbol
الطاقة الكلية المستهلكة لتفكيك الماء	تغير الإنثالبية Enthalpy change	ΔH
طاقة الفصم	تغير الطاقة الداخلية Change in internal energy	ΔU
الطاقة المصروفة على تمديد حجم	العمل System work	$P\Delta V$
الضغط المطبق على الجملة	الضغط Pressure	P
تغير حجم مكونات التفاعل	تغير الحجم Volume change	ΔV

الطاقة الكلية للفصم (وجهة نظر ثانية)

القوانين والقيم

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

$$\Delta H = 285.83 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 2.96 \text{ev}$$

$$T \Delta S = 48.7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 0.504 \text{ev}$$

$$\Delta G = 237.1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = 2.45 \text{ev}$$

الشرح Explanation	الاسم name	الرمز Symbol
الطاقة الكلية المستهلكة لتفكيك الماء	تغير الإنثالبية Enthalpy change	ΔH
الطاقة المقدمة من الجو المحيط عن طريق الحرارة	تغير الإنتروبية Entropy change	$T \Delta S$
الطاقة المقدمة من البطارية	طاقة جيبس الحرة Gibbs free energy	ΔG

مناقشة طاقة تفكيك الماء بالضوء
Discussion energy of water splitting by light

5

بينت الدراسات أن المحفز الضوئي المناسب لتفكيك الماء هو ضمن المجال

$$E_g \in [2.43, 3.2] \text{ eV}$$

أي أن الحد الأدنى للطاقة المطلوبة هو $E = 2.43 \text{ eV}$.

ملاحظات

1- جميع الدراسات السابقة هي في الشروط القياسية $\left[\begin{array}{l} P = 1 \text{ atm} \\ T = 25 \text{ C}^0 \end{array} \right]$

2- التحويل من وحدة $\frac{\text{KJ}}{\text{mol}}$ إلى وحدة $\frac{\text{ev}}{\text{molecule}}$

$$\begin{aligned} \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} &= \frac{10^3 \times \text{J}}{\text{mol}} \\ &= \frac{10^3 \times \text{J}}{N_A \times \text{molecule}} \\ &= \frac{10^3 \times \frac{\text{ev}}{e}}{N_A \times \text{molecule}} \\ &= \frac{10^3}{N_A \times e} \frac{\text{ev}}{\text{molecule}} \\ &= \frac{10^3}{(6.02214179 \times 10^{24}) \times (1.602176487 \times 10^{-19})} \frac{\text{ev}}{\text{molecule}} \end{aligned}$$

لكل خاصة من خواص الليزر الأساسية ميزة رئيسية في استخدامه في عملية التحفيز :

1- أحادية اللون Monochromatic

أهم قضية في الامتصاص الضوئي هي اختيار الطول الموجي الأنسب وتوافقه مع المحفز الضوئي فيجب أن يكون طاقة الفوتون أكبر من طاقة المجال المحظور للمحفز الضوئي ويجب أن يكون امتصاص الإشعاع في الماء والبوابات الشفافة وضياع الطاقة بدون فائدة أقل ما يمكن والذي يعتمد على الطول الموجي بشكل رئيسي .
لذلك أحادية اللون تساعد جدا في اختيار طول موجي محدد وليس طيف واسع مثل الصادر عن المصابيح العادية

2- الاتجاهية Directionality

توجيه الحزمة الليزرية يساعد بالتالي:

- الحفاظ على الطاقة الضوئية موجهة والاستفادة منها بشكل كامل في عملية التحفيز الضوئي .
- إمكانية استخدام بلورات لا خطية لتغيير الأطوال الموجية بما يناسب المحفز الضوئي .

3- السطوع (الشدة العالية) Brightness

تفيد الشدة العالية في :

- إمكانية تغيير الطول الموجي باستخدام بلورات لاخطية .
- الشدة العالية تؤدي لمردود أكبر .

4- الترابط الخطي Coherence

مجهول : لم أجد مرجع أو تجربة تحدد فيما إذا كان الترابط الخطي يؤثر على عملية التحفيز الضوئي .

الفصل الخامس :

منهج البحث

Research Methodology

مقدمة

Introduction

1-5

الهدف من الدراسة التالية والبرنامج

- 1- إجراء حسابات الطاقة الخاصة بالليزر المستخدم .
- 2- حساب قرائن الانكسار الخاصة بالماء والزجاج الملكي من أجل طول الموجة المستخدم .
- 3- البحث عن قيمة معامل الامتصاص من أجل الطول الموجي المحدد من قاعدة بيانات.
- 4- دراسة توسيع الحزمة الليزرية .
- 5- حساب ضياعات الطاقة على النافذة أو العدسات .
- 6- حساب ضياعات الطاقة بالامتصاص في الماء .
- 7- البحث عن المحفزات الضوئية المناسبة من أجل الليزر المستخدم .
- 8- حساب كمية الهيدروجين الناتج $\frac{Mol}{h}$.
- 9- إظهار النتيجة على شكل مخطط أعمدة يبين كميات الهيدروجين المنتجة .

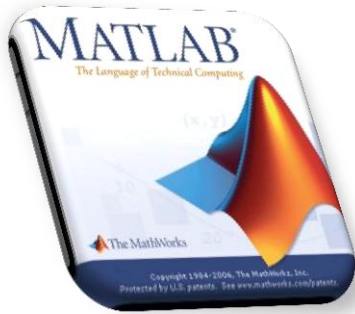
أدوات البحث

Research instruments

2-5

1- مخبر نمذجة حاسوبية simulation laboratory

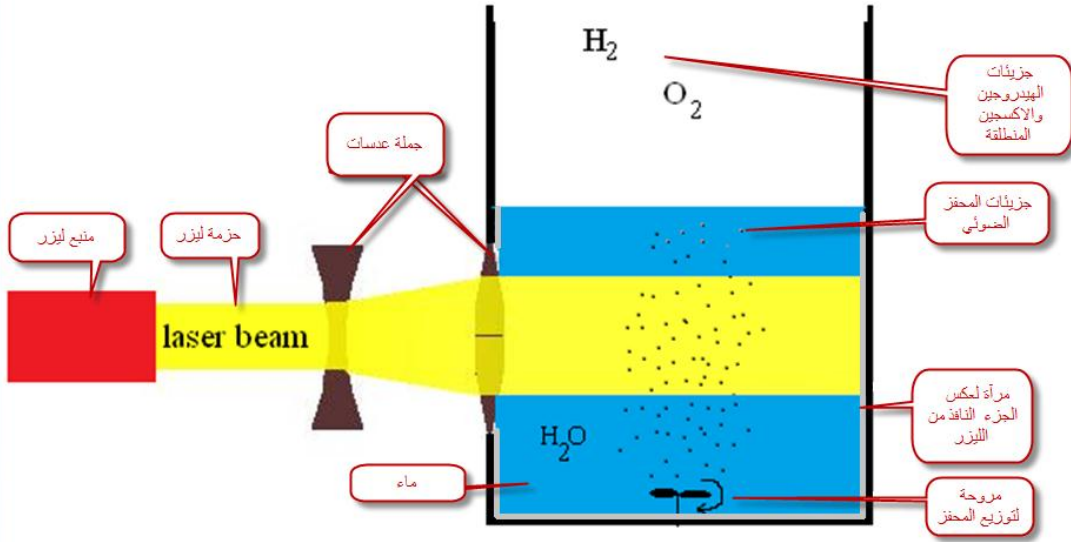
2- Matlab 2011



مخطط التجربة

3-5

Experiment diagram



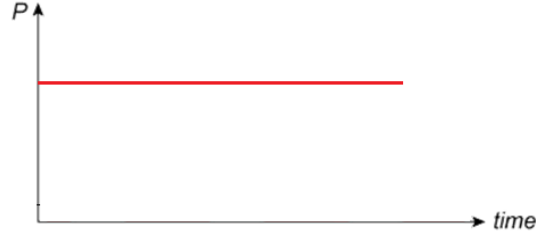
شكل 59 مخطط التجربة

الليزر المستمر

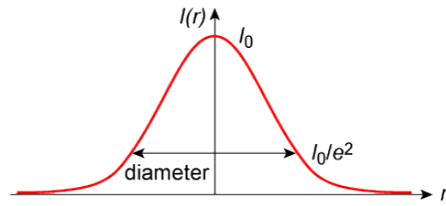
Continuous laser

(سيوف، 2011)

4-5



شكل 60 مخطط استطاعة الليزر اللحظية المستمر كتابع الزمن



شكل 61 مخطط توزيع شدة الليزر المستمر كتابع لنصف قطر الحزمة

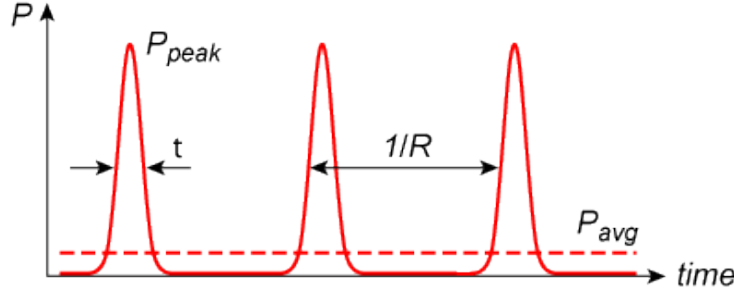
العامل parameter	الرمز Symbol	الواحدة Unit
الطاقة Energy	E	Watt
استطاعة الإشعاع power of radiation	$P = \frac{E}{t}$	Watt
الشدة الإشعاعية intensity	$I = \frac{P}{\text{Area of laser spot}}$	Watt/m ²
طاقة الفوتون Photon energy	$E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$ space	Joule
عدد الفوتونات في واحدة الزمن Number photons per time unit	$N_{\text{photon/sec}} = \frac{P}{E_{\text{photon}}}$	$\frac{\text{photon}}{s}$
عدد الفوتونات في واحدة الزمن في واحدة السطح Number photons per time unit and area unit	$N_{\frac{\text{ph}}{s \text{ m}^2}} = \frac{I_{\text{Intensity}}}{E_{\text{photon}}}$	$\frac{\text{ph}}{s \text{ m}^2}$

الليزر النبضي

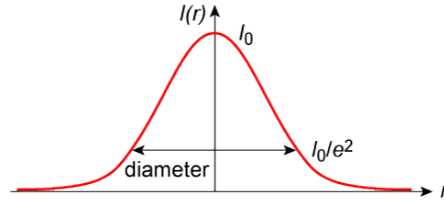
Pulse laser

(سيوف، 2011)

5-5



شكل 62 مخطط تابعة استطاعة الليزر النبضي اللحظية للزمن



شكل 63 مخطط تابعة شدة الليزر كتابع لنصف القطر

الشرح Explanation	الحسابات Calculations	الوحدة Unit
طاقة النبضة Pulse energy (peak energy)	$E_{pulse} = \int_{peak} E(t) dt$	$\frac{J}{pulse}$
زمن النبضة - عرض النبضة الزمني Pulse duration	t_{pulse}	s
استطاعة النبضة Pulse power (peak power)	$P_{pulse} = \frac{E_{pulse}}{t_{pulse}}$	Watt
شدة النبضة الإشعاعية Pulse intensity	$I_{pulse} = \frac{P_{pulse}}{\text{Area of laser spot}}$	Watt/m ²
دور النبضات Pulses period	T_{repeat}	Sec
معدل تكرار النبضات Repetition rate	$f_{repeat} = \frac{1}{T_{repeat}}$	Hz
الاستطاعة المتوسطة Average power	$P_{average} = E_{pulse} \cdot f_{repeat}$	Watt
الشدة المتوسطة Average intensity	$I_{intensity} = \frac{P_{average}}{\text{Area of laser spot}}$	Watt/m ²

<p>طاقة الفوتون Photon energy</p>	$E_{\text{photon}} = h \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda_{\text{space}}}$	Joule
<p>عدد الفوتونات بالنبضة Number of photon in each pulse</p>	$N_{\text{pulse}} = \frac{E_{\text{pulse}}}{E_{\text{photon}}}$	Photon
<p>عدد الفوتونات بالثانية Number of photon per second</p>	$N_{\frac{\text{photon}}{\text{sec}}} = N_{\text{pulse}} \cdot f_{\text{period}}$	$\frac{\text{photon}}{\text{s}}$
<p>عدد الفوتونات بالثانية في واحدة السطح Number of photon per second per square meter</p>	$\begin{aligned} N_{\frac{\text{ph}}{\text{s m}^2}} &= \frac{I_{\text{Intensity}}}{E_{\text{photon}}} \\ &= \frac{P_{\text{average}}}{\text{Area of laser spot} \cdot E_{\text{photon}}} \\ &= \frac{E_{\text{pulse}} \cdot f_{\text{repeat}}}{\text{Area of laser spot} \cdot E_{\text{photon}}} \\ &= \frac{N_{\text{pulse}} \cdot f_{\text{repeat}}}{\text{Area of laser spot}} \\ &= \frac{N_{\frac{\text{photon}}{\text{sec}}}}{\text{Area of laser spot}} \\ &= N_{\frac{\text{ph}}{\text{s m}^2}} \end{aligned}$	$\frac{\text{photon}}{\text{s} \cdot \text{m}^2}$

The calculation of energy in laser beam

قيم الطاقة المختلفة الموجودة في الإشعاع الليزري

الشرح Explanation	الحسابات Calculations	الوحدة Unit
The energy density of the electric field كثافة الطاقة للحقل الكهربائي	$U_e = \varepsilon E_0^2$	$\frac{J}{m^3}$
The energy density of the magnetic field كثافة الطاقة للحقل المغناطيسي	$U_m = \frac{1}{\mu} H_0^2$	$\frac{J}{m^3}$
The energy density كثافة الطاقة	$U = U_e + U_m = \varepsilon E_0^2 + \frac{1}{\mu} H_0^2$	$\frac{J}{m^3}$
The average energy density of an electric field كثافة الطاقة للحقل الكهربائي المتوسط	$\langle U_e \rangle = \frac{1}{2} \varepsilon E_0^2$	$\frac{J}{m^3}$
The average energy density of a magnetic field كثافة الطاقة للحقل المغناطيسي المتوسط	$\langle U_m \rangle = \frac{1}{2} \frac{1}{\mu} H_0^2$	$\frac{J}{m^3}$
The average energy density كثافة الطاقة المتوسطة	$\langle U \rangle = \langle U_e \rangle + \langle U_m \rangle = \frac{1}{2} \varepsilon E_0^2 + \frac{1}{2} \frac{1}{\mu} H_0^2$	$\frac{J}{m^3}$
Pointing vector متجه بوينتغ	$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H}$ $= [\vec{E}_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})] \times [\vec{H}_0 \cos(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r} + \phi)]$ we will consider the beam } has a linear polarization } $\Rightarrow \phi=0$ $\vec{S} = \vec{E}_0 \times \vec{H}_0 \cos^2(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})$	$\frac{W}{m^2}$
Average Pointing vector = irradiance متجه بوينتغ الوسطي = الشدة الإشعاعية		$\frac{W}{m^2}$

$$I = \frac{P}{\text{Area of laser spot}} = \left\langle \bar{S} \right\rangle = \left\langle \bar{E} \times \bar{H} \right\rangle$$

$$\left\langle \bar{S} \right\rangle = \left\langle \bar{E}_0 \times \bar{H}_0 \cos^2(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}) \right\rangle$$

$$= \left\langle \frac{1}{T} \int_{t-\frac{T}{2}}^{t+\frac{T}{2}} \bar{E}_0 \times \bar{H}_0 \cos^2(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}) dt \right\rangle$$

$$= \left| \bar{E}_0 \times \bar{H}_0 \right| \cdot \frac{1}{T} \int_{t-\frac{T}{2}}^{t+\frac{T}{2}} \cos^2(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r}) dt$$

تم إجراء التكامل باستخدام برنامج matlab

Command Window

```
>> syms x T y
>> int ((cos(2*pi*x/T+y))^2, x, 0, T)
ans =
T/2
fx >> |
```

$$I = \left\langle \bar{S} \right\rangle = \left\langle \bar{E} \times \bar{H} \right\rangle = \left| \bar{E}_0 \times \bar{H}_0 \right| \cdot \frac{1}{2}$$

$$I = \left\langle \bar{S} \right\rangle = \left\langle \bar{E} \times \bar{H} \right\rangle = E_0 \times H_0 \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) \cdot \frac{1}{2}$$

$$I = \left\langle \bar{S} \right\rangle = \left\langle \bar{E} \times \bar{H} \right\rangle = E_0 \times H_0 \cdot \frac{1}{2}$$

نعتبر ان وسط العدسة غير ناقل (زجاج او بلاستيك)

فتكون الناقلية الكهربائية $\sigma = 0$

اذا يمكن كتابة العلاقات التالية

$$v^2 \varepsilon \mu = 1$$

$$H_0 = E_0 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} = \varepsilon v E_0 = \frac{1}{\mu v} E_0$$

$$I = \left\langle \bar{S} \right\rangle = \left\langle \bar{E} \times \bar{H} \right\rangle = E_0 \times H_0 \cdot \frac{1}{2}$$

$$= \frac{1}{2} E_0^2 \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} = \frac{1}{2} \varepsilon v E_0^2 = \frac{1}{2} \varepsilon v E_0^2$$

$$= \frac{1}{2} \varepsilon \frac{c}{n} E_0^2$$

reflection coefficient
معامل انعكاس

$$r = \frac{E_{0r}}{E_{0i}} = \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1}$$

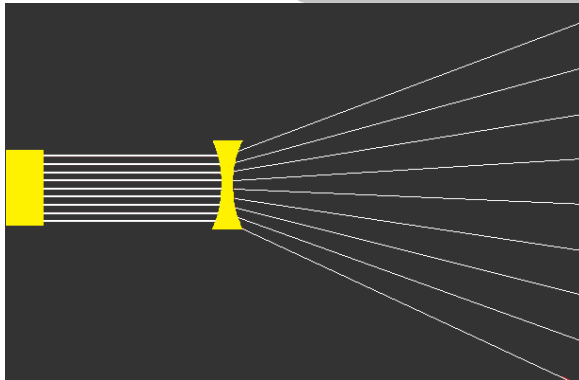
@ حالة استقطاب خطي

-

<p>transmission coefficient معامل النفوذ</p>	$t = \frac{E_{0t}}{E_{0i}} = \frac{2n_1}{n_2 + n_1}$ <p>حالة استقطاب خطي @</p>	-
<p>reflectance الانعكاسية</p>	<p>▪ شرط تطبيق القانون التالي : الإشعاع يرد بشكل ناظمي على السطح المدروس</p> $R = \frac{I_r}{I_i} = \frac{\left\langle \vec{S} \right\rangle_r}{\left\langle \vec{S} \right\rangle_i} = \frac{\frac{1}{2} \varepsilon v E_{0r}^2}{\frac{1}{2} \varepsilon v E_{0i}^2}$ $= \frac{E_{0r}^2}{E_{0i}^2} = \left(\frac{n_t - n_i}{n_t + n_i} \right)^2 = r^2$	-
<p>Transmittance النفوذية</p>	<p>▪ شرط تطبيق القانون التالي : الإشعاع يرد بشكل ناظمي على السطح المدروس</p> $T = \frac{I_t}{I_i} = \frac{\left\langle \vec{S} \right\rangle_t}{\left\langle \vec{S} \right\rangle_i} = \frac{\frac{1}{2} \varepsilon_t v_t E_{0t}^2}{\frac{1}{2} \varepsilon_i v_i E_{0i}^2} = \frac{\frac{1}{2} \frac{1}{v_t \mu_t} E_{0t}^2}{\frac{1}{2} \frac{1}{v_i \mu_i} E_{0i}^2}$ $= \frac{\frac{1}{2} \frac{n_t}{c \mu_t} E_{0t}^2}{\frac{1}{2} \frac{n_i}{c \mu_i} E_{0i}^2} = \frac{n_t}{n_i} \frac{E_{0t}^2}{E_{0i}^2} = t^2 = \frac{4n_t n_i}{(n_t + n_i)^2}$ <p>▪ <u>ملاحظة هامة</u> : إذا تغيير نصف قطر الحزمة عند النفوذ عندها نستخدم</p> $T = \frac{P_t}{P_i} = \frac{4n_t n_i}{(n_t + n_i)^2}$ <p>وذلك بدلا من</p> $T = \frac{I_t}{I_i} = \frac{4n_t n_i}{(n_t + n_i)^2}$ <p>وذلك لان الثابت عند تغير قطر الحزمة هو الاستطاعة الكلية وليس الاستطاعة في واحدة السطح.</p>	-
<p>علاقات مهمة Important relationships</p>	$H = \varepsilon v E = \frac{1}{v \mu} E = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} E$ $v^2 \mu \varepsilon = 1$ $n = \frac{c}{v}$	

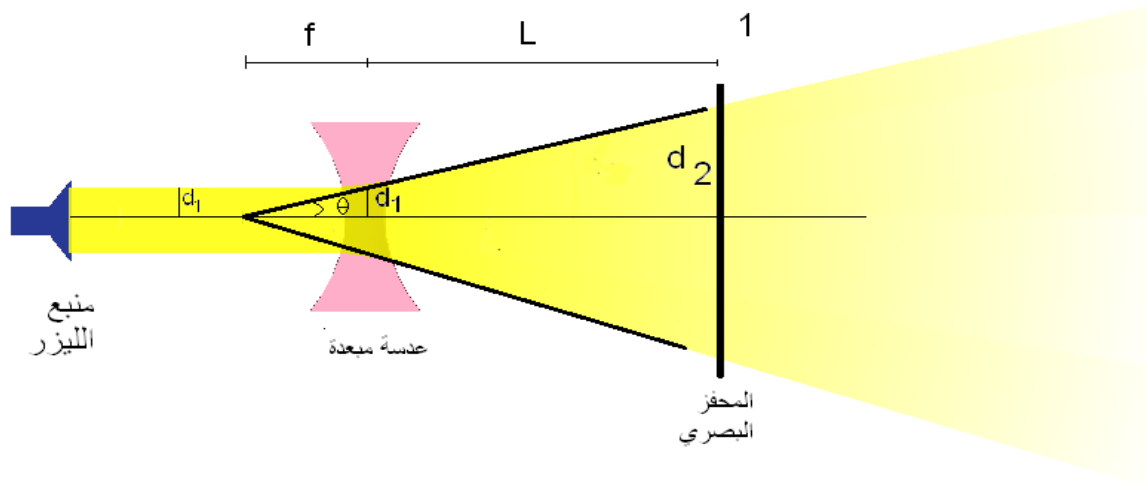
the power of the lens	قوة العدسة	P	m^{-1} (diopter)
Refractive index of the lens material	قرينة الانكسار لمادة العدسة	n_{lens}	-
index of refraction of the medium surrounding the lens	قرينة الانكسار للوسط المحيط	n_{medium}	-
the radius of curvature (with sign) of the lens surface closest to the light source	نصف قطر الوجه الأقرب للمنبع	R_1	m
the radius of curvature of the lens surface farthest from the light source	نصف قطر الوجه الأبعد عن المنبع	R_2	m
the thickness of the lens (the distance along the lens axis between the two surface vertices)	سماعة العدسة عند المحور البصري	d	m

الحالة الأولى (عدسة مبعدة فقط)



- يتم مبعادة الحزمة لكنها لا تتكون متوازية كما يبين الشكل المجاور :

الدراسة التالية لتحديد مساحة الحزمة الليزرية الجديدة باستخدام العدسة المبعدة :



الاستنتاج

من العلاقة

$$\frac{1}{s} + \frac{1}{s'} = \frac{1}{f} = P = \left(\frac{n_{lens}}{n_{medium}} - 1 \right) \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} + \frac{(n_{lens} - 1)d}{n_{lens} R_1 R_2} \right)$$

و بما أن حزمة الليزر متوازية فيمكن اعتبار:

$$s = \infty$$

$$\Rightarrow s' = f$$

هذا يعني أن الحزمة تبدو وكأنها تتبع من المحرق ، لذلك يمكن كتابة :

$$\tan(\theta) = \frac{d_2}{L+f} = \frac{d_1}{f}$$

$$\Rightarrow A = \pi (d_2)^2 = \pi \left[\frac{d_1 (L+f)}{f} \right]^2$$

القانون

$$A = \pi (d_2)^2 = \pi \left[\frac{d_1 (L+f)}{f} \right]^2$$

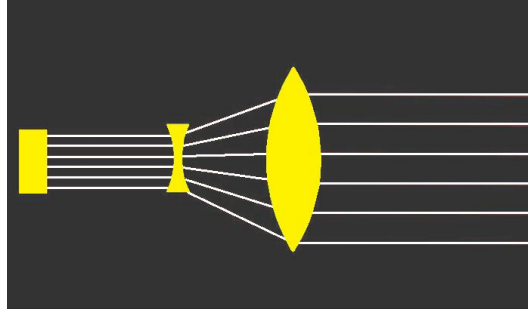
قطر الحزمة الليزرية قبل العدسة Diameter of laser beam before lens	d_1	m
قطر الحزمة الليزرية بعد العدسة Diameter of laser beam after lens	d_2	m
The focal length of the lens البعد المحرقي للعدسة	f	m
البعد بين العدسة و المحفز الضوئي The distance between the lens and photo catalyst	L	m
المساحة الجديدة للحزمة الليزرية على سطح المحفز الضوئي The new area of laser beam on the photo catalyst	A	m ²

الحالة الثانية (عدسة مبعدة ثم مقربة)

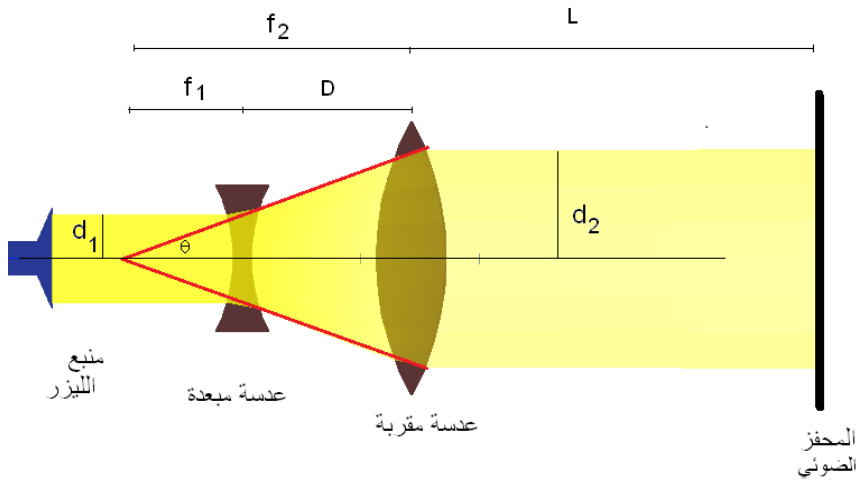
الهدف من استخدام العدسة المقربة بعد المبعدة:

1- توسيع الحزمة وإبقائها متوازية.

2- تفيد كون الحزمة متوازية في انتظام توليد الهيدروجين من سطح .



الدراسة التالية لتحديد مساحة الحزمة الليزرية الجديدة باستخدام عدسة مبعدة ثم مقربة بهدف إبقاء الحزمة متوازية :



كيف نضمن خروج حزمة متوازية؟

نكتب العلاقات لكل عدسة

$$\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s'_1} = \frac{1}{f_1} = p_1$$

$$\frac{1}{s_2} + \frac{1}{s'_2} = \frac{1}{f_2} = p_2$$

لكن لدينا الشعاع الوارد على العدسة الأولى متوازي ، ونريد أن يكون الشعاع الصادر من العدسة الثانية ايضاً متوازي لذلك يكون :

$$\left. \begin{array}{l} S_1 = \infty \\ S_2' = \infty \end{array} \right\} \begin{array}{l} S_1' = f_1 \\ S_2 = f_2 \end{array}$$

من الشكل والعلاقة السابقة يمكن كتابة :

$$f_2 = f_1 + D$$

أي نضع محرق العدسة الثانية على محرق العدسة الأولى من جهة منبع الليزر (كما في الشكل السابق)

استنتاج مساحة الحزمة الخارجة المتوازية

▪ lens 1 العدسة الأولى

بما أن الحزمة متوازية فيمكن القول أن :

$$\frac{1}{s} + \frac{1}{s'} = \frac{1}{f}$$

$$s = \infty$$

$$\Rightarrow s' = f$$

▪ lens 1 & lens 2 العدسة الأولى والعدسة الثانية

$$\tan(\theta) = \frac{d_2}{f_2} = \frac{d_1}{f_1}$$

$$\Rightarrow A = \pi (d_2)^2 = \pi \left[\frac{d_1 f_2}{f_1} \right]^2$$

القانون

$$A = \pi (d_2)^2 = \pi \left[\frac{d_1 f_2}{f_1} \right]^2$$

$$f_2 = f_1 + D$$

قطر الحزمة الليزرية قبل العدسة Diameter of laser beam before lens	d_1	m
قطر الحزمة الليزرية بعد العدسة Diameter of laser beam after lens	d_2	m
البعد المحرقي للعدسة الأولى The focal length of the first lens	f_1	m
البعد المحرقي للعدسة الثانية The focal length of the second lens	f_2	m
البعد بين العدستين The distance between the two lenses	D	m
البعد بين الثانية العدسة و المحفز الضوئي The distance between the second lens and photo catalyst	L	m
المساحة الجديدة للحزمة الليزرية على سطح المحفز الضوئي The new area of laser beam on the photo catalyst	A	m ²

معادلة Sellmeier
Sellmeier equation
(Morris, 2010)

8-5

▪ **الهدف**

تحديد قرينة الانكسار بدقة في الزجاج و الماء تبعا لطول موجة الليزر المستخدم

▪ **معادلة كوشي :**

$$n(\lambda) = B + \frac{C}{\lambda^2}$$

مشكلة معادلة كوشي أنها صحيحة فقط في المجال المرئي لذلك استخدمت بدلا منها معادلة Sellmeier التي تبقى صحيحة في مجالات أوسع .

معادلة Sellmeier

(Morris, 2010)

$$n^2(\lambda) = 1 + \frac{B_1 \lambda_0^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2 \lambda_0^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3 \lambda_0^2}{\lambda^2 - C_3}$$

$$n(\lambda) = \frac{v}{c} = \frac{\lambda_0}{\lambda}$$

ملاحظة 1 :

المعادلة صحيحة في المجالات : تحت الأحمر - المرئي - فوق البنفسجي

الزجاج الملكي (النقي) BK7 (المستعمل في صناعة العدسات)

(refractiveindex.info)

جدول 9 : الثوابت لمعادلة Sellmeier عند الدرجة C 20

للزجاج borosilicate crown glass known as BK7

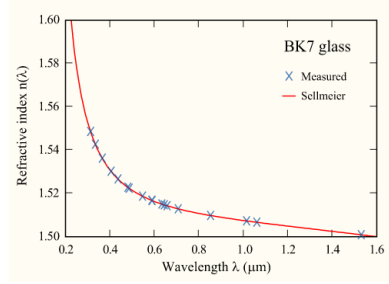
Value	Coefficient
1.03961212	B ₁
0.231792344	B ₂
1.01046945	B ₃
6.00069867×10 ⁻¹⁵ m ²	C ₁
2.00179144×10 ⁻¹⁴ m ²	C ₂

$$1.03560653 \times 10^{-10} \text{ m}^2$$

C_3

borosilicate crown glass known as BK7 ($T=20C^0$)

$$n(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{1.03961212 \lambda_0^2}{\lambda_0^2 - 6.00069867 \times 10^{-15}} + \frac{0.231792344 \lambda_0^2}{\lambda_0^2 - 2.00179144 \times 10^{-14}} + \frac{1.01046945 \lambda_0^2}{\lambda_0^2 - 1.03560653 \times 10^{-10}}}$$



الماء

قيم الثوابت من (Kedenburg, Vieweg, Gissibl, & Giessen, 2012)

water ($T=20C^0$)

$$n(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{0.75831 \lambda_0^2}{\lambda_0^2 - 0.01007 \times 10^{-12}} + \frac{0.08495 \lambda_0^2}{\lambda_0^2 - 8.91377 \times 10^{-12}}}$$

the vacuum wavelength طول موجة الإشعاع الكهرومغناطيسي في الخلاء	λ_0	M
the wavelength in the material طول موجة الإشعاع الكهرومغناطيسي في المادة المدروسة	λ	M
Sellmeier coefficients معاملات (تتعلق بنوع المادة)	$B_1 B_2 B_3$	
Sellmeier coefficients معاملات (تتعلق بنوع المادة)	$C_1 C_2 C_3$	m^2
refractive index قرينة الانكسار	$n(\lambda)$	-

قانون بير-لامبرت - Beer

قانون بير-لامبرت Beer-Lambert law		
$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha \cdot X}$ $\alpha = \alpha(\lambda, T)$		
Transmission (or transmissivity) النفوذية	T	-
Absorption coefficient معامل الامتصاص	α	$\frac{1}{m}$
The distance which light travels through the material المسافة التي يسيرها الإشعاع ضمن المادة	x	m
Intensity of the incident radiation الشدة الإشعاعية للإشعاع الوارد	I_0	$\frac{W}{m^2}$
Intensity of the radiation After traveling a distance x in the material الشدة الإشعاعية للإشعاع بعد مسير مسافة X	I	$\frac{W}{m^2}$

مخطط قيم معامل الامتصاص للماء كتابع لطول الموجة

Water absorption coefficient as a function of wavelength

- يظهر المخطط التالي قيم معامل الامتصاص للماء كتابع لطول الموجة $\alpha = \alpha(\lambda)$ في المجال $\lambda \in [10, 10E + 6] nm$.

$$\alpha = \alpha(\lambda)$$

$$\lambda \in [10, 10E + 6] nm$$



شكل 64 مخطط معمل امتصاص الماء للإشعاع الكهرومغناطيسي كتابع لطول الموجة (wikipedia)

جدول قيم معامل الامتصاص كتابع لطول

أرفق ملف Microsoft Office Excel يحوي 1260 قيمة .
مصدر القيم : (Segelstein, 1981)⁴

ملاحظة حول امتصاص الأمواج الكهرومغناطيسية

الطور الغازي

امتصاص الأشعة الكهرومغناطيسية عن طريق المياه في الطور الغازي يحدث في ثلاث مناطق من الطيف الكهرومغناطيسي.

- 1- الأشعة الميكروية المسؤول عن امتصاصها الانتقالات الدورانية لجزيئات الماء .
- 2- الأشعة تحت الحمراء البعيدة المسؤول عن امتصاصها الانتقالات الدورانية لجزيئات الماء منتصف الأشعة تحت الحمراء و الأشعة تحت الحمراء القريبة المسؤول عن امتصاصها الانتقالات الاهتزازية حيث المنطقة الاهتزازية لها بنية دورانية ناعمة .
- 3- تحدث الانتقالات الإلكترونية في منطقة Vacuum UV .

⁴ From <http://omlc.ogi.edu/spectra/water/data/segelstein81.dat>

الطور السائل

. المياه السائلة لديها طيف دوراني في مجال الأمواج الميكروية .

الطور الصلب

الجليد لديه طيف مماثل للماء .

مردود المحفز الضوئي

Photo catalyst efficiency
(Liao, Huang, & Wu, 2012)

10-5

لنعرف بداية المردود الكوانتي (quantum yield)

$$\begin{aligned} QY &= \frac{\text{Number of reacted electrons}}{\text{Number of incident photons}} \times 100 \\ &= \frac{2 \times \text{Number of evolved H}_2 \text{ molecules}}{\text{Number of incident photons}} \times 100 \\ &= \frac{4 \times \text{Number of evolved O}_2 \text{ molecules}}{\text{Number of incident photons}} \times 100 \end{aligned}$$

حساب كمية الهيدروجين المنطلقة خلال واحدة الزمن

$$\text{Number of evolved H}_2 \text{ molecules} = \frac{QY}{2} \times \text{Number of incident photons} \frac{1}{100}$$

$$\frac{\text{Number of evolved H}_2 \text{ molecules}}{t} = \frac{QY}{2} \times \frac{\text{Number of incident photons}}{t} \frac{1}{100}$$

تقريب للدراسة التالية :

تم اعتبار أن جميع الفوتونات الواردة تصطدم بمادة المحفز الضوئي (كمية المحفز الضوئي كافية)

1- قبل تم إدخال الجدول التالي في برنامج Microsoft office Excel والذي يحوي عدة مواد مستخدمة كمحفزات بصرية مع قيمة المجال المحضور والمردود الكوانتي لكل منها

جدول 10 عدة محفزات ضوئية مع المجال المحضور والمردود الكوانتي

(Chen, Shen, Guo, & Mao, 2010)

اسم المادة	المجال المحضور لكل مادة	المردود الكوانتي
The material	Eg (ev)	QY
PbTiO3	3.5	0.33
SrCrO4	2.44	5.2
TiO2	3.2	1.4
NiO (0.2% wt)/NaTaO3:La(2%)	4.1	0.56
NaTaO ₃ :La	4.1	0.56
SrTiO3	3	0.5
K4Nb6O17	3	0.5
NaTaO3	3	0.5
CaIn2O4	3	0.5

2- يتم استيراد المعلومات من برنامج Microsoft office Excel إلى برنامج Matlab

(باستخدام تعليمة import)

فتولدت المصفوفات التالية :

المصفوفة data

$$Data = \begin{pmatrix} 3.5 & 0.33 \\ 2.44 & 5.2 \\ 3.2 & 1.4 \\ 4.1 & 0.56 \\ 4.1 & 0.56 \\ 3 & 0.5 \\ 3 & 0.5 \\ 3 & 0.5 \\ 3 & 0.5 \end{pmatrix}$$

والمصفوفة textdata

$$textdata = \begin{pmatrix} PbTiO3 \\ SrCrO4 \\ TiO2 \\ NiO (0.2\% wt) / NaTaO3 : La (2\%) \\ NaTaO_3 : La \\ SrTiO3 \\ K4Nb6O17 \\ NaTaO3 \\ CaIn2O4 \end{pmatrix}$$

ملاحظة هامة : لم يتم دمج البيانات فوراً بالبرنامج بدلاً من استدعائها من برنامج Microsoft

office Excel من أجل إمكانية (تعديل - إضافة - حذف) القيم من برنامج Microsoft

office Excel بشكل أسهل .

3- شرح البرنامج

مسح الشاشة

يطلب إدخال نصف قطر وعاء التفكيك $r_{container}$ بوحدة m
(باعتباره اسطوانة) و الهدف من ذلك تحديد المسافة التي يسيرها الليزر في
الماء من أجل تحديد امتصاص الماء للإشعاع

يطلب هنا إدخال نوع الليزر

▪ مستمر

▪ - نبضي

1- إذا كان الليزر مستمر

- يطلب إدخال طول الموجة λ بوحدة m
- يطلب إدخال استطاعة الليزر P بوحدة watt
- يطلب إدخال نصف قطر الليزر r بوحدة m

2- إذا كان الليزر نبضي

- يطلب إدخال طول الموجة λ بوحدة m
- يطلب إدخال طاقة النبضة E_{pulse} بوحدة joule
- يطلب إدخال معدل تكرار النبضات f_{repeat} بوحدة Hz
- يطلب إدخال نصف قطر الليزر $r_{laser\ beam}$ بوحدة m

3- إذا لم اختيار احد النوعين تظهر رسالة تطلب اختيار احد النوعين .

يطلب تحديد هل تستخدم (كمدخل الليزر لوعاء التحليل)

1- لوح زجاجي

2- عدسة مبعدة

3- عدسة مبعدة ثم مقربة

في حال اختيار

الحالة 1

لا تفعل شئ

الحالة 2

ادخل البعد المحرقي f للعدسة بوحدة m

الحالة 3

ادخل البعد المحرقي f_1 للعدسة المبعدة بوحدة m

ادخل البعد المحرقي f_2 للعدسة المقربة بوحدة m

الحالة 4

يظهر رسالة عليك اختيار 1 أو 2 أو 3

حساب قرينة الانكسار للزجاج الملكي من اجل طول موج الليزر المستخدم
عند الدرجة 20 C

الزجاج الملكي (النقي) BK7 المستعمل في صناعة العدسات
عند الدرجة 20 C

borosilicate crown glass known as BK7

borosilicate crown glass known as BK7 (T=20C⁰)

$$n(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{1.03961212 \lambda_0^2}{\lambda_0^2 - 6.00069867 \times 10^{-15}} + \frac{0.231792344 \lambda_0^2}{\lambda_0^2 - 2.00179144 \times 10^{-14}} + \frac{1.01046945 \lambda_0^2}{\lambda_0^2 - 1.03560653 \times 10^{-10}}}$$

حساب قرينة للماء من اجل طول موج الليزر المستخدم عند الدرجة 20 C

water (T=20C⁰)

$$n(\lambda) = \sqrt{1 + \frac{0.75831 \lambda_0^2}{\lambda_0^2 - 0.01007 \times 10^{-12}} + \frac{0.08495 \lambda_0^2}{\lambda_0^2 - 8.91377 \times 10^{-12}}}$$

قرينة انكسار الهواء

بتقريب مقبول (عند درجة حرارة الغرفة)

حساب النفوذية عند انتقال الإشعاع من الهواء إلى الزجاج

$$T = \frac{P_t}{P_i} = \frac{4n_{glass}n_{air}}{(n_{glass} + n_{air})^2}$$

حساب النفوذية عند انتقال الإشعاع من الزجاج إلى الماء

$$T = \frac{P_t}{P_i} = \frac{4n_{glass}n_{water}}{(n_{glass} + n_{water})^2}$$

حساب طول موجة الليزر داخل الماء

$$\lambda_{water} = \frac{\lambda_o}{n_{water}}$$

حساب استطاعة الليزر الجديدة بعد انتقال الحزمة الليزرية بين الأوساط المختلفة، حيث أن جزء من الطاقة ينعكس عند كل انتقال.

حالة 1 : استخدام نافذة زجاجية

$$P_{water} = T_{Air \rightarrow Glass} T_{Glass \rightarrow Water} P_{air}$$

حالة 2 : استخدام عدسة مبعدة

$$P_{water} = T_{Air \rightarrow Glass} T_{Glass \rightarrow Water} P_{air}$$

حالة 3 : استخدام عدسة مبعدة ثم مقربة

$$P_{water} = T_{Air \rightarrow Glass} T_{Glass \rightarrow air} T_{air \rightarrow glass} T_{glass \rightarrow water} P_{air}$$

حسابات توسيع الحزمة الليزرية الجديد بعد المرور بالعدسات

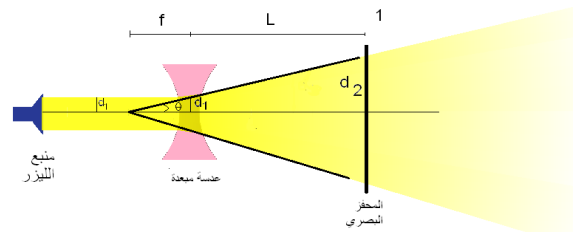
حالة 1 : استخدام نافذة زجاجية

المساحة تبقى ثابت

حالة 2 : استخدام عدسة مبعدة

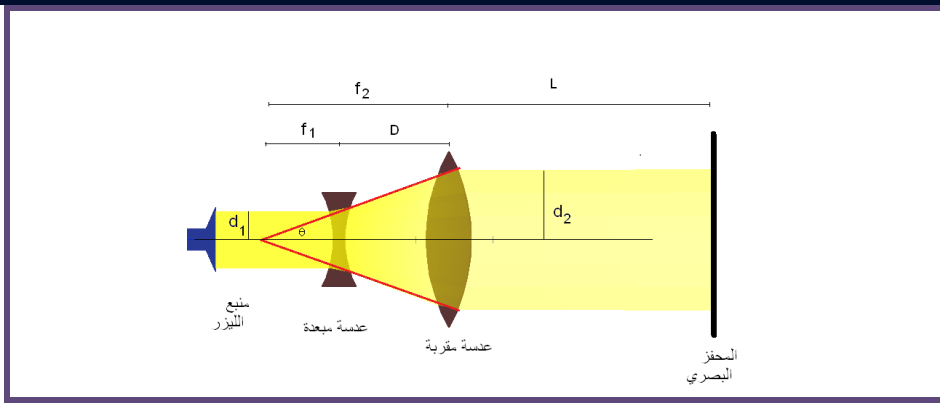
$$A = \pi (d_2)^2 = \pi \left[\frac{d_1 (r_{container} + f)}{f} \right]^2$$

$$= \pi \left[\frac{r_{laser} (r_{container} + f)}{f} \right]^2$$



حالة 3 : استخدام عدسة مبعدة ثم مقربة

$$A = \pi (d_2)^2 = \pi \left[\frac{d_1 f_2}{f_1} \right]^2 = \pi \left[\frac{r_{laser} f_2}{f_1} \right]^2$$



```

a=[1.00E-08 2192800
1.10E-08 2709900
1.20E-08 3297200
1.30E-08 3936200
1.40E-08 4644200
1.60E-08 6250200
1.80E-08 8130800
2.00E-08 10279000
2.20E-08 12732000
2.40E-08 15453000
2.60E-08 18453000
2.80E-08 21779000
3.00E-08 25409000
3.20E-08 29308000
...
....
9.51E+00 0.0096383
9.59E+00 0.0094411
9.70E+00 0.0092477
9.80E+00 0.0090575
9.91E+00 0.0088921
1.00E+01 0.0087097
];

```

تم إدخال مصفوفة مكونة من عمودين و 1260 سطر
العمود الأول يمثل طول الموجة
العمود الثاني يمثل معامل امتصاص الماء للطول الموجة الموافق

$$a = \begin{bmatrix} \lambda_{water} & \alpha \end{bmatrix}$$

البحث عن معامل الامتصاص المناسب
يقوم البرنامج ببدء حلقة For بـ 1260 دورة
من اجل الدورة رقم i
▪ إذا كان

$$\lambda_{water} = a[i,1]$$

عندها يكون

$$\alpha = a[i,2]$$

▪ إذا كان

$$\lambda_{water} > a[i,1]$$

$$\text{and } \lambda_{water} < a[i+1,1]$$

عندها يكون

$$\alpha = \frac{a[i,2] + a[i+1,2]}{2}$$

الشرح : في كل دورة يبحث عن طول الموجة المناسب بمطابقة طول الموجه
في الماء مع قيم العمود الأول
فإذا كانت القيمة موجودة بذاتها فان معامل الامتصاص يساوي إلى القيمة في
العمود لمقابل
فإذا كانت القيمة موجودة بين قيمتين لطول الموجة فان معامل الامتصاص
يساوي إلى وسطي القيمتين المقابلتين

الاستطاعة النهائية عند قطع الإشعاع الليزري مسافة في الماء تساوي إلى
مسافة وسطية تساوي نصف قطر وعاء التحليل

$$P_{water\ final} = P_{water} e^{-\alpha r}$$

حساب عدد الفوتونات

الواصلة خلال واحدة الزمن

$$N_{\frac{ph}{s}} = \frac{P_{water\ final}}{E_{photon}} = \frac{P_{water\ final}}{\frac{h c}{\lambda_{final\ water}}}$$

البحث عن المحفزات المناسبة مع تقدير كمية الهيدروجين الناتجة في واحدة الزمن ، و يتم ذلك باستدعاء البيانات المستوردة من برنامج

Microsoft office Excel

1- يقوم البرنامج بتحديد عدد المحفزات الضوئية الموجودة وذلك من خلال

التعليمة length (data)

2- يتم إنشاء حلقة For

عدد دوراتها مساوي لعدد المواد الموجودة لدينا

3- في حلقة ما | (من اجل كل مادة)

▪ يقوم باختبار فيما إذا كانت طاقة الفوتون الموجود في الماء اكبر

من المجال المحضور للمادة المحفز الضوئي

اي هل يتحقق الشرط

$$E_{ph} = \frac{h v_{water}}{\lambda_{final\ water}} = \frac{h \frac{c}{n_{water}}}{\lambda_0} = \frac{h c}{\lambda_0 n_{water}} > E_g$$

ملاحظة : يتم استدعاء قيمة المجال المحضور من المصفوفة Data وهو

العنصر data(l,1)

▪ في حال تحقق الشرط

يطبع اسم المادة بعد استدعائها من المصفوفة textdata وهو

العنصر textdata[l,1]

يقوم بحساب عدد جزيئات الهيدروجين بالثانية من العلاقة

$$\frac{\text{Number of evolved H}_2 \text{ molecules}}{t} = \frac{QY}{2} \times \frac{\text{Number of incident photons}}{t} \times \frac{1}{100}$$

حيث المردود الكوانتي يستدعى من العمود الثاني في المصفوفة data أي
العنصر data (1,2)

يحسب عدد المولات المنطلقة خلال ساعة واحدة .

الرسم البياني :

1- قبل الدخول بالحلقة يقوم البرنامج بإسناد قيمة الصفر لمتحول Z

(Z=0) وكذلك للمتحول B B=0 .

2- ضمن الشرط if أي كلما تحقق الشرط يتم إضافة قيمة واحد للمتحول

Z (Z=Z+1) .

3- يتم إضافة كمية الهيدروجين المنتجة لكل لمصفوفة شعاع B مكان

العنصر Z

وفق B(Z)=H2

4- يتم رسم الأعمدة البيانية للشعاع B بـ bar (B)

كود البرنامج أنظر (الملحق 1)

مثال

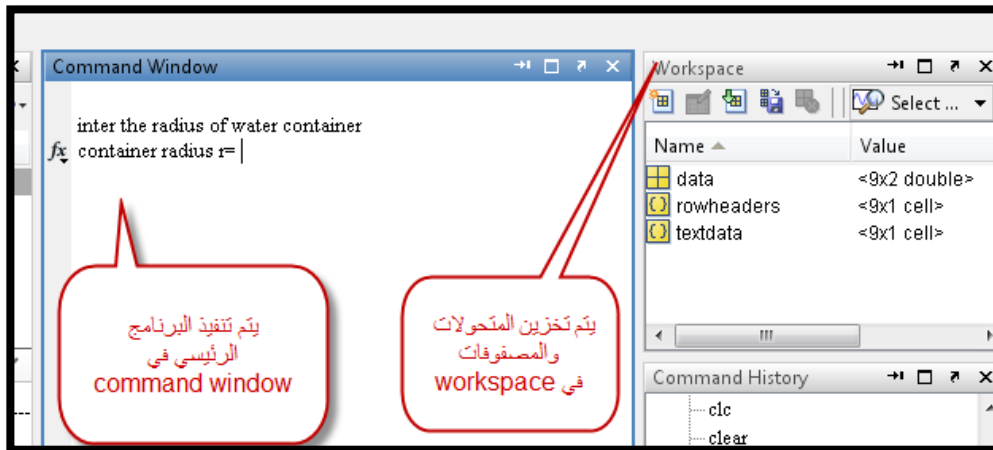
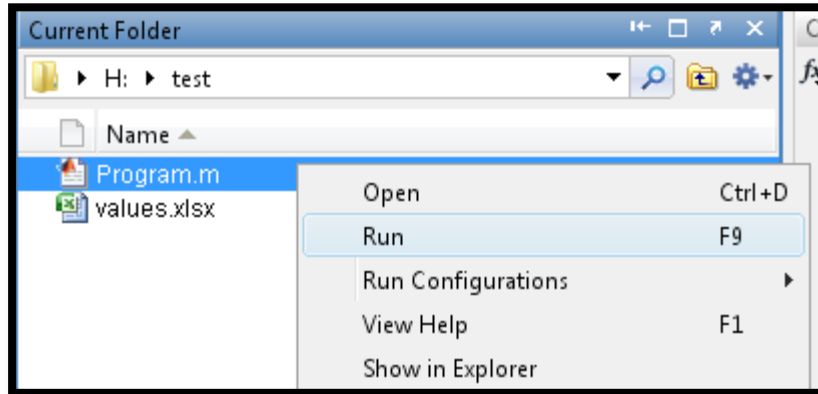
اختبار إنتاج الهيدروجين

- بواسطة ليزر مستمر ذو الطول الموجي $\lambda = 300 \text{ nm}$ والاستطاعة $P = 10W$ نصف قطر الحزمة $r = 0.1 \text{ cm}$
- وعاء التحليل الموضوع فيه الماء و المحفز الضوئي نصف قطره 0.5 m
- يدخل شعاع الليزر من نافذة زجاجية مصنوعة من الزجاج الملكي (الزجاج الذي تصنع منه العناصر الضوئية)

1- تشغيل برنامج **matlab** .

2- استدعاء مصفوفة المحفزات الضوئية ن برنامج **Microsoft Excel**

3- تشغيل البرنامج الرئيسي .



a. يطلب إدخال نصف قطر وعاء التحليل الحاوي على الماء
← ندخل 0.5 m (رقم افتراضي)

```
inter the radius of water container @ unit : m  
container radius r= 0.5
```

b. يطلب البرنامج تحديد نوع الليزر (نبضي - مستمر)
← ندخل مستمر

```
inter the type of laser 1- Continuous laser 2-Pulse laser
```

c. يطلب البرنامج إدخال طول الموجة بوحدة المتر
← ندخل $\lambda = 300 \text{ nm}$

```
inter wavelength @ unit : m  
lambda=300e-9
```

d. يطلب إدخال استطاعة الليزر (الإشعاع)
← ندخل 10 W

```
inter power of laser @ unit: Watt  
power=10
```

e. يطلب إدخال نصف قطر الحزمة الليزرية
← ندخل $r = 0.1 \text{ cm}$

```
inter radius of laser beam @ unit: m  
radius=0.1e-2
```

f. يطلب تحديد استخدام نافذة بلورية أو عدسة أو عدستين
← نختار نافذة زجاجية

fx do you use 1- glass plate 2- use diverging lens 3-use diverging +converging lenses

g. النتيجة :

تظهر القائمة والمخطط البياني التالي :

المحفز	رقم المحفز	صيغة المحفز البصري	عدد مولات الهيدروجين المتوقع انتاجها خلال ساعة واحدة لهذا المحفز
the appropriate materials			
1			
the material name			
'PbTiO3'			
the expected number of hydrogen mole per hour	0.0074		
2			
the material name			
'SrCrO4'			
the expected number of hydrogen mole per hour	0.1161		
3			
the material name			
'TiO2'			
the expected number of hydrogen mole per hour	0.0313		
4			
the material name			
'NiO (0.2%wt)/NaTaO3:La(2%)'			
the expected number of hydrogen mole per hour	0.0125		
5			
the material name			
'NaTaO3:La'			
the expected number of hydrogen mole per hour	0.0125		
6			
the material name			
'SrTiO3'			
the expected number of hydrogen mole per hour	0.0112		
7			
the material name			
'K4Nb6O17'			
the expected number of hydrogen mole per hour	0.0112		
8			
the material name			
'NaTaO3'			
the expected number of hydrogen mole per hour	0.0112		
9			
the material name			
'CaIn2O4'			
the expected number of hydrogen mole per hour	0.0112		

يظهر المخطط التالي الذي يوضح كمية إنتاج الهيدروجين بالساعة لكل محفز ضوئي



الخاتمة والتوصيات

**Conclusion and
recommendations**

تركزت معظم الدراسات السابقة على هندسة المجال المحظور للمحفز الضوئي بشكل تجريبي

بإدخال مواد جديدة على المحفزات الضوئية دون الأخذ بعين الاعتبار شروط الوسط المحيط .

إدخال البرنامج في الأبحاث القادمة يزيد من دقة الدراسات

ليس من الضروري أن يكون المحفز ذو المردود الكوانتي الأكبر هو الذي ينتج كمية أكبر من

الهيدروجين .

إمكانية تقدير الكميات المنتجة بدون تجريب مما يفيد في التطبيقات التجارية ودراسة الجدوى

الاقتصادية .

عند تطوير مواد جديدة أو ليزر جديد يمكن اختباره نظريا قبل وضع تكلفة مالية على التجهيزات .

عدد عناصر مصفوفة الامتصاص 1260 عنصر مما يزيد في تقارب الأطوال الموجية الموجودة

بالتالي زيادة الدقة بالحسابات .

تم الاكتفاء في البرنامج بتحديد مساحة سطح المحفز المعرض للتشعيع بينما فعليا القانون

المستخدم يحتاج لإضافة معامل σ يمثل السطح الفعال للمحفز الضوئي .

1- فكرة لدراسة تأثير سطح التعرض للضوء على عملية التحفيز

- 1- تصوير الماء الحاوي على المحفز الضوئي بواسطة كاميرا رقمية ذات دقة عالية .
- 2- تحويل الصورة في برنامج matlab (وبواسطة التعليمة imread) .
- 3- تتحول الصورة إلى مصفوفة تساوي عناصرها دقة الصورة .
- 4- النقاط التي تحوي على المحفز تكون قيمها في المصفوف مختلفة عن باقي العناصر .
- 5- باستخدام حلقتي فور وتحليل القيم الموجودة في المصفوفة نستطيع جمع عدد النقاط التي تحوي محفز وكذلك عدد النقاط التي لا تحوي محفز .
- 6- نستطيع عندها إيجاد علاقة رياضية تحدد قيمة σ .

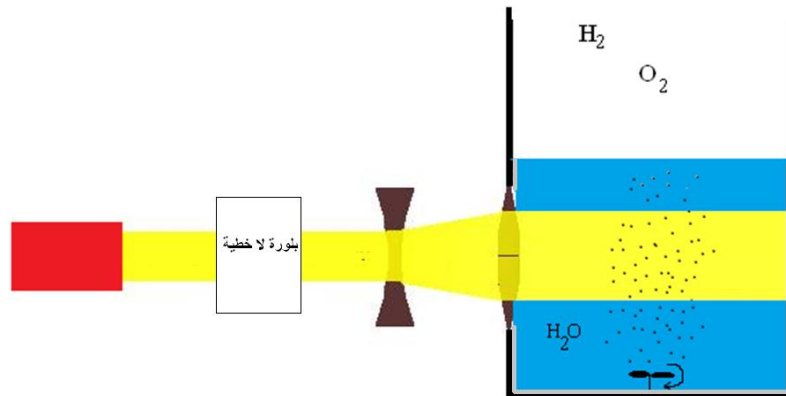
2- دراسة العلاقة بين عدد الفوتونات الواصلة إلى سطح المحفز وطول الموجة

وذلك للبحث عن أفضل طول موجي نظرياً .

3- استخدام ليزر يضيخ بالطاقة الشمسية

دراسة توافق الليزر الشمسي ودراسة جدوى اقتصادية له

وفي حال عدم توافق الليزر يمكن استخدام بلورة لتعديل الطول الموجي لتحقيق التردد الأمثل .

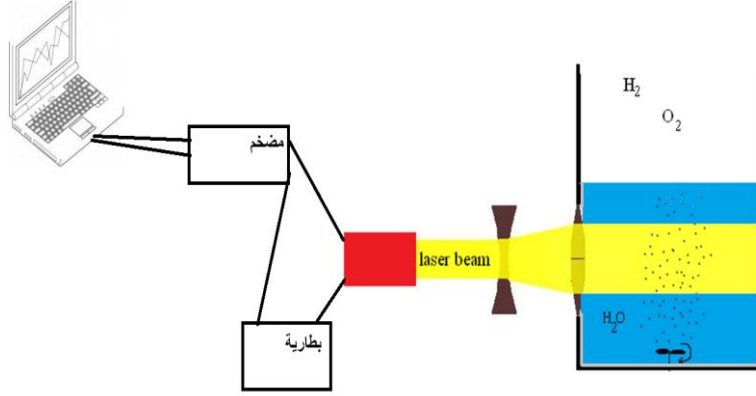


يجب إجراء دراسة لتحديد أفضل بلورة والتي تحقق أكبر مردود .

ملاحظة : يمكن تعديل البرنامج لإجراء الحسابات بوجود الليزر الشمسي والبلورة اللاخطية .

4- تحميل إشارة ضوئية

يمكن تحميل إشارة بتردد معين على الليزر و البحث عن تردد معين للوصول إلى تردد طنين
يخفض من طاقة التفكيك .



قائمة المراجع Biography

المراجع الأجنبية

1. (n.d.). Retrieved 2014, from wikipedia: <http://en.wikipedia.org/wiki/Hydroelectricity>
2. (n.d.). Retrieved 2014, from wikipedia: http://en.wikipedia.org/wiki/Wind_power
3. (n.d.). Retrieved 2014, from wikipedia: <http://en.wikipedia.org/wiki/Biofuel>
4. (n.d.). Retrieved 2014, from greenliving:
http://greenliving.lovetoknow.com/Advantages_and_Disadvantages_of_Biofuels
5. (n.d.). Retrieved 2014, from wikipedia.org:
http://ar.wikipedia.org/wiki/%D8%B7%D8%A7%D9%82%D8%A9_%D9%86%D9%88%D9%88%D9%8A%D8%A9
6. (n.d.). Retrieved 2014, from wikipedia: http://en.wikipedia.org/wiki/Energy_density
7. (n.d.). Retrieved from home-energysolutions-ukltd: <http://home-energysolutions-ukltd.com/solar-thermal/>
8. (n.d.). Retrieved 2013, from panasonic.co.
9. (n.d.). Retrieved 2014, from wikibooks.org.
10. 'Iain Johnston .(2005) .*the impee project* .University of Cambridge.
11. (2004). *National Geographic* .
12. abe, i. (1998). *PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF HYDROGEN*.
13. Bergman, D. (2006). *Hydrogen—Element*.
14. boronowski, s., monahan, K., & van kooten, C. (2008). *The Economics of Tidal Stream Power*. University of Victoria.
15. Brown, E. (1988). *An Introduction to Solar Energy*.
16. Castaldi, D., Chastain, E., Windram, M., & Ziatyk, L. (2003). *Study of Hydroelectric Power*. College of Earth and Mineral Sciences .
17. Chen, X., Shen, S., Guo, L., & Mao, S. (2010). *Semiconductor-based Photocatalytic Hydrogen Generation*.
18. David, ,. A. (2009). *wind turbines*. UNITED STATES INTERNATIONAL TRADE COMMISSION.
19. Demirel, y. (2012). *Green Energy and Technology*. London: Springer-Verlag.
20. Doman, L., Arora, V., Metelitsa, A., Leahy, M., Barden, J., Ford, M., et al. (2013). *INTERNATIONAL ENERGY OUTLOOK*. U.S. Energy Information Administration.
21. Dudley, B. (January 2014). *BP Energy Outlook 2035*. International energy agency.
22. E Glueckauf و 'G Kitt .(2006) .The hydrogen content of atmospheric air at ground level .
Royal Meteorological Society.528–522 ' .
23. Harris, A. (2012). Tidal energy comes of age. *Engineering and Technology* .
24. <http://www.worldometers.info/>. (n.d.). Retrieved 4 6, 2014, from <http://www.worldometers.info/>: <http://www.worldometers.info/>
25. <http://www.worldometers.info/>. (n.d.). Retrieved 4 6, 2014, from <http://www.worldometers.info/>: <http://www.worldometers.info/>
26. Ivy, J. (September 2004). *Summary of Electrolytic Hydrogen Production*. National Renewable Energy Laboratory .
27. Kagel, A., Bates, D., & Gawell, K. (2007). *Geothermal Energy and the Environment*. Geothermal Energy Association.
28. Kedenburg, S., Vieweg, M., Gissibl, T., & Giessen, H. (2012). *Linear refractive index and absorption measurements of nonlinear optical liquids in the visible and near-infrared spectral region*. Physics Institute and Research Center SCOPE, University of Stuttgart.
29. Krishna, R., Titus, E., Salimian, M., Okhay, O., Rajendran, S., & Rajkumar, A. (2012). *Hydrogen Storage for Energy Application*.
30. Kudo, A. (2003). *Photocatalyst materials for water splitting*. Tokyo: University of Tokyo.
31. Laleu, V. (2009). *La Rance Tidal Power Plant*.
32. Liao, C.-H., Huang, C.-W., & Wu, J. (2012). *Hydrogen Production from Semiconductor-based photocatalysis via watersplitting*. taiwan.

33. Lide, D. (2008). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Taylor and Francis Group LLC 2009 .
34. Maeda, K., & Domen, K. (2007). New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light. *The Journal of Physical Chemistry C* .
35. *Measuring Solar Activity*. (n.d.). Retrieved 2014, from global greenhouse warming: <http://www.global-greenhouse-warming.com/measuring-solar-activity.html>
36. Morris, P. (2010). *Relativistic corrections to the Sellmeier equation allow derivation*.
37. O'Brien, J. E. (2006). *Thermodynamic Considerations for Thermal Water Splitting Processes and High Temperature Electrolysis*. Boston: Idaho National Laboratory.
38. *Oil depletion*. (n.d.). Retrieved 4 2014, from wikipedia: http://en.wikipedia.org/wiki/Oil_depletion
39. Oudenhoven, J., Scheijen, F., & Wolffs, M. (2004). *fundamental of photocatalytic water splitting by visible light*.
40. Owen, N., Inderwildi, O., & King, D. (2010). The status of conventional world oil reserves—Hype or cause for concern. *Energy Policy* .
41. *Rance Tidal Power Station*. (2014). Retrieved 22014, from wikipedia: http://en.wikipedia.org/wiki/Rance_Tidal_Power_Station
42. *refractiveindex.info*. (n.d.). Retrieved 2014, from refractiveindex.info: <http://refractiveindex.info/legacy/?group=GLASSES&material=BK7>
43. Sankaran, M., & Magesh, G. (2006). *AN INTRODUCTION TO ENERGY SOURCES*. MADRAS: INDIAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY.
44. Schneider, M., & Froggatt, A. (2013). *World Nuclear Industry*. london.
45. Segelstein, D. J. (1981). *The complex refractive index of water*. Missouri-Kansas: University of Missouri-Kansas City.
46. Thomas, G. (2000). *Overview of Storage Development*. California: Sandia National Laboratories.
47. *wikipedia*. (n.d.). Retrieved 2014, from wikipedia: <http://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen>
48. *wikipedia*. (n.d.). Retrieved 2014, from wikipedia: http://en.wikipedia.org/wiki/Electromagnetic_absorption_by_water

المراجع العربية

49. المركز الوطني لبحوث الطاقة NERC - سورية. (بلا تاريخ). تاريخ الاسترداد 2014، من <http://www.nerc.gov.sy/>: <http://www.nerc.gov.sy/index.php/research/windenergy>
50. إيغور فاسيلفيتش بتريانوف. (1987). *الماء: تلك المادة العجيبة (مترجم)*. دار مير للطباعة والنشر.
51. تيسير قرقماز، و فاطمة الحلموشي. (2007). *فيزياء الطاقة*. منشورات جامعة البعث.
52. جورج مارديروسيان، و محمد بشير مكي. (1987). *مبادئ الهندسة النووية*. حلب: منشورات جامعة حلب.
53. ستيفن وينبرغ. (1986). *الدقائق الثلاث الأولى من عمر الكون*.
54. فاروق قنديل، ملك الشواء، بشار مهنا، حسن جريكوس، عبد الستار النداف، و محمد نوفل. (2013). *الكيمياء*. دمشق: المؤسسة العامة للطباعة.
55. فواز نصر و سيفوف. (2011). *أساسيات الليزر*. دمشق: منشورات جامعة دمشق.
56. محمد حسين موسوي، هاشم ورقوزق، و محمود الأحمد. (2009). *دراسة خواص خلايا الوقود من نوع PEM وديناميكية تشغيلها*. مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسية المجلد الخامس والعشرون .
57. *وزارة الموارد المائية - سد الفرات*. (بلا تاريخ). تاريخ الاسترداد 2014، من وزارة الموارد المائية: <http://www.irrigation.gov.sy/index.php?d=142>

ملحق (1)

كود البرنامج

Program code

```
clc

%-----
% inter the radius of water container

disp(' ')
disp('inter the radius of water container @ unit : m ')
r_container =input('container radius r= ');
disp(' ')

%-----

type=input('inter the type of laser 1- Continuous laser 2-Pulse laser');
disp(' ')

if ( type==1)
    disp('Continuous laser')
    disp(' ')

    disp('inter wavelength @ unit : m ')
    lambda=input('lambda=');
    disp(' ')

    disp('inter power of laser @ unit: Watt ')
    power=input('power=');
    disp(' ')

    disp('inter radius of laser beam @ unit: m ')
    radius=input('radus=');
    disp(' ')

elseif (type==2)
    disp('pulse laser')
    disp(' ')

    disp('inter wavelength @ unit : m ')
    lambda=input('lambda=');
    disp(' ')

    disp('inter energy of a pulse @ unit : joule ')
    energy=input('pulse energy=');
    disp(' ')

    disp('inter Pulse repetition frequency @ unit : joule ')
    f=input('repetition frequency =');
    disp(' ')

disp('inter radius of laser beam @ unit: m ')
```



```

radius=input('radius=');
disp(' ')
power=energy*f;

else
disp('you have to choice 1 or 2')
return
end

%-----

lense=input('do you use 1- glass plate 2- use diverging lens 3-use diverging +converging lenses');
disp(' ')
switch lense
case 1

case 2
disp('The focal length of the diverging lens f @ unit: m')
f=input('diverging lens f =');
disp(' ')

case 3
disp('The focal length of the lenses f1 , f2 @ unit: m')
f1=input('diverging lens f1 =');
f2=input('converging lens f2 =');
disp(' ')
otherwise
disp('you have to input 1 or 2 or 3')

end
disp(' ')

%-----
% refractive index of (glass - water - air ) + Transmittance

n_glass=sqrt(1+((1.03961212*lambda^2)/((lambda^2)-6.00069867e-15)
)+((0.231792344*lambda^2)/((lambda^2)-2.00179144e-14) )+((1.01046945*lambda^2)/((lambda^2)-
1.03560653e-10) ));
n_water=sqrt(1+((0.75831*lambda^2)/((lambda^2)-0.01007e-12) )+((0.08495*lambda^2)/((lambda^2)-
8.91377e-12) ));
n_air=1;

T_AG=(4*n_air*n_glass)/(n_air+n_glass)^2;

T_GW=(4*n_glass*n_water)/(n_glass+n_water)^2;

%-----
% laser wave length in water

lambda_water=lambda/n_water;
%-----

%p_water : power of laser beam in water

```

```

if lense==1
    p_water=T_AG*T_GW*power;
end

if lense==2
    p_water=T_AG*T_GW*power;
end

if lense==3
    p_water=T_AG*T_AG*T_AG*T_GW*power;
end

%-----

% beam area

A=pi*radius^2;
if lense ==1

end
if lense ==2
    A=pi*(radius*(r_container+f)/f)^2;
end
if lense==3

    A=pi*(radius*f2/f1)^2;
end

% i have considerd that the length between the lense and photo catalyst is
% equal to the container radius and i think this is no right always

%-----
% the matrix of absorption coefficient of water
% first coloumn lambda m second coefficient 1/m
a=[1.00E-08 2192800
1.10E-08 2709900
1.20E-08 3297200
1.30E-08 3936200
1.40E-08 4644200
1.60E-08 6250200
1.80E-08 8130800
2.00E-08 10279000
2.20E-08 12732000
2.40E-08 15453000
2.60E-08 18453000
2.80E-08 21779000
3.00E-08 25409000
3.20E-08 29308000
3.40E-08 33577000
3.60E-08 38185000
3.80E-08 43067000
4.00E-08 48204000
4.20E-08 53822000
4.40E-08 59701000
4.60E-08 65903000
4.80E-08 72459000

```

5.00E-08	75348000
5.20E-08	76196000
5.40E-08	77099000
5.60E-08	78523000
5.80E-08	81094000
6.00E-08	86297000
6.20E-08	92473000
6.40E-08	98869000
6.60E-08	101850000
6.80E-08	103990000
7.00E-08	103990000
7.20E-08	102340000
7.40E-08	98631000
7.60E-08	96838000
7.80E-08	96383000
8.00E-08	96392000
3.70E+00	0.062798
3.80E+00	0.05956
3.90E+00	0.056628
4.00E+00	0.053829
4.10E+00	0.05116
4.20E+00	0.048853
4.30E+00	0.04655
4.39E+00	0.044576
4.50E+00	0.042549
4.60E+00	0.040732
4.70E+00	0.038991
4.80E+00	0.037408
4.90E+00	0.035893
5.00E+00	0.034507
5.10E+00	0.033182
5.20E+00	0.031923
5.30E+00	0.030769
5.39E+00	0.029651
5.50E+00	0.028586
5.60E+00	0.027544
5.70E+00	0.0266
5.79E+00	0.025701
5.90E+00	0.024826
6.00E+00	0.024052
6.10E+00	0.023277
6.19E+00	0.02254
6.30E+00	0.021779
6.40E+00	0.021137
6.50E+00	0.020509
6.61E+00	0.019857
6.70E+00	0.019321
6.81E+00	0.018754
6.90E+00	0.018198
7.00E+00	0.017702
7.10E+00	0.017178
7.19E+00	0.016711
7.30E+00	0.016292
7.40E+00	0.015849
7.50E+00	0.015417
7.60E+00	0.015032
7.69E+00	0.014622
7.80E+00	0.014257
7.91E+00	0.0139

```

8.00E+00  0.013553
8.09E+00  0.013244
8.20E+00  0.012911
8.30E+00  0.012618
8.39E+00  0.012301
8.49E+00  0.012022
8.59E+00  0.011749
8.71E+00  0.011481
8.79E+00  0.011221
8.89E+00  0.010965
9.00E+00  0.01074
9.10E+00  0.010496
9.20E+00  0.010281
9.29E+00  0.010069
9.40E+00  0.009841
9.51E+00  0.0096383
9.59E+00  0.0094411
9.70E+00  0.0092477
9.80E+00  0.0090575
9.91E+00  0.0088921
1.00E+01  0.0087097
];
%-----

% searching for the best absorption coefficient of water

for i=1:1260

if (lambda_water== a(i,1))
    c =a(i,2);

    disp(c)
end

if (lambda_water > a(i,1) && lambda_water < a(i+1, 1) )

c =(a(i,2)+a(i+1,2))/2;
disp(c)

end
end

%-----
disp(' ')
disp('the laser power ')
p_water_final= p_water*exp(-1*c * r_container );
disp(p_water_final)

disp(' ')
disp('the number of photon per second ')
nph=p_water_final / ((6.626075e-34)*(299792458)/(lambda_water ));
disp(nph)

%-----
disp('the appropriate materials ')
disp('-----')

```


Abstract

This research interests in the various energy sources resulting from water dissolving .It focus on hydrogen as clean and industrially desirable carrier of energy due to its physical and chemical properties.

It researches in water disassociation methods and focus on water disassociation by appropriate photo catalysts and lasers because this methods requires the lowest energy comparing by the other methods and it has no harmful emissions .

A simple Hydrogen reactor (water-photo catalysts – laser) has been studied and simulated in Matlab environment to simulate the operations and results to get hydrogen as energy .

Keywords: Laser – hydrogen – renewable energy – photo catalysis

إهداء

✚ إلى والدي (م . نزيه عبد القادر المفتي رحمه الله)
إلى والدتي (ميساء المطر)
إلى إخوتي (إحسان - باسل - يمام)

✚ إلى أستاذي (أ . د . فواز نصر وسيوف)

✚ إلى أساتذتي في المعهد العالي لبحوث الليزر وتطبيقاته

✚ إلى زملائي

✚ إلى سورية

Syrian Arab Republic

Damascus university

Higher institute for laser research and applications

Department of physics and laser technology



Evaluation of the process of breaking the strong and weak O - H bond by laser to provide hydrogen energy

A dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the
Requirements for the Master Degree in
Laser technology and applications

By
Wessam Abed Elkader

Supervisor
Prof . Fawaz Saiof