



(أسس التخزين الكامن)





منشورات جامعة دمشق
كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية

تخزين الطاقة الحرارية /2/ (أسس التخزين الحراري الكامن)

Latent Heat Storage (LHS)

الدكتور عيسى محمود

مدرس

قسم هندسة الميكانيك العام

الدكتور بسام بدران

أستاذ مساعد

قسم هندسة الميكانيك العام

1439 – 1440

2017 – 2018

جامعة دمشق



فهرس الكتاب

الصفحة	الموضوع
5	فهرس الكتاب.
13	مقدمة الكتاب.
17	الفصل الأول - نظم تخزين الطاقة.
18	مقدمة الفصل.
18	الفائدة العلمية من الفصل.
19	محتويات هذا الفصل.
20	1.1 نظم التخزين الطاقى.
27	2.1 عناصر نظم التخزين الطاقة.
30	3.1 بارامترات عناصر التخزين.
31	4.1 أنظمة التخزين الحرارى.
36	5.1 أنظمة تخزين الطاقة الفيزيائية
36	1.5.1 أنظمة تخزين الطاقة المحسوسة.
45	2.5.1 أنظمة تخزين الطاقة الكامنة.
45	6.1 أنظمة تخزين الطاقة الكيميائية.
45	1.6.1 أنظمة تخزين الطاقة الحرارية الكيميائية.

47	2.6.1 أنظمة تخزين الطاقة الاحتجازية.
48	7.1 مقارنة أنظمة تخزين الطاقة.
49	8.1 أمثلة عن أنظمة تخزين الطاقة.
49	1.8.1 تصميم نظام تخزين طاقي طويل الأمد.
51	2.8.1 تصميم نظام تخزين طاقي قصير الأمد.
53	الفصل الثاني - ترموديناميك التخزين الطاقي.
54	مقدمة الفصل.
54	الفائدة العلمية من الفصل.
55	محتويات هذا الفصل.
57	1.2 التغيرات الطورية في المادة.
62	1.1.2 التحول الطوري بين الحالة الصلبة والحالة السائلة.
67	2.1.2 التحول الطوري من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية.
68	2.2 قوانين الترموديناميك التوازني العامة.
71	3.2 مبادئ التوازن في الترموديناميك
73	4.2 شروط التوازن الحراري والميكانيكي لطورين.
75	5.2 العلاقات بين البارامترات الترموديناميكية (قوانين ماكسويل).
86	6.2 طاقة جيبس الحرة.
88	1.6.2 طاقة جيبس بدلالة درجة الحرارة.

92	2.6.2	طاقة جبس بدلالة الضغط.
97	7.2	تأثير المحاليل في درجة حرارة التجمد والغليان.
103	8.2	الترموديناميك الكيميائي - حرارة التفاعل الكيميائي.
109	1.8.2	التغيرات في الطاقة الداخلية والانتالبي في التفاعلات الكيميائية.
110	2.8.2	التغيرات في الطاقة الداخلية والانتالبي في التحولات الطورية.
112	9.2	التغير في إنتالبي التشكيل العياري.
114	10.2	التغير في إنتالبي التفاعل العياري.
116	11.2	التغير في إنتروبي التفاعل العياري.
118	12.2	حساب الطاقة الحرة لجبس في التفاعل العياري.
125	13.2	أهمية النويات في التحول الطوري.
125	1.13.2	النمو المتجانس.
133	2.13.2	النمو غير المتجانس.
134	14.2	تأثير السطح الفاصل على التحول الطوري.
135	15.2	المخططات الطورية.
141		الفصل الثالث - المواد المتحولة الطور.
142		مقدمة الفصل.
142		الفائدة العلمية من الفصل.

143	محتويات هذا الفصل.
145	1.3 عوامل اختيار المادة المتحولة الطور.
153	2.3 تصنيف المواد المتحولة الطور.
155	1.2.3 المواد العضوية.
155	1.1.2.3 البارفينات.
158	2.1.2.3 المواد غير البارافينية.
158	1.2.1.2.3 الشحوم الحمضية.
159	2.2.1.2.3 الكحول السكري.
163	2.2.3 المواد اللاعضوية.
163	1.2.2.3 الأملاح المهدرجة.
164	2.2.2.3 الأملاح.
165	3.2.2.3 المواد المعدنية أو المواد البيوتكتيكية.
166	3.2.3 المواد غير العضوية وغير اللاعضوية.
167	4.2.3 المواد التجارية.
168	1.4.2.3 المواد غير المركبة.
168	2.4.2.3 المواد المركبة.
169	3.4.2.3 المواد المكبسلة (المغلقة).
170	3.3 نقاط ضعف المواد المتحولة الطور وحلها.
170	1.3.3 الفصل في الطور.

180	2.3.3	التبريد الدوني.
182	3.3.3	الاستقرار الميكانيكي
182	4.3.3	عامل انتقال الحرارة
184	4.3	تطبيقات المواد المتحولة الطور.
189		الفصل الرابع - مبدأ انتقال الحرارة في المواد المتحولة الطور.
190		مقدمة الفصل.
190		الفائدة العلمية من الفصل.
191		محتويات هذا الفصل.
193	1.4	تعريف مهمة.
194	2.4	التحول الطوري في المواد.
194	3.4	مناطق التحول الطوري.
197	4.4	الشروط الابتدائية في تشكل الطور.
201	5.4	المعادلات الكلاسيكية التفاضلية من الدرجة الثانية.
203	1.5.4	معادلة لابلاس.
207	2.5.4	معادلة الموجة.
207	3.5.4	معادلة الحرارة.
208	6.4	معادلة انتقال الحرارة بالتوصيل بالإحداثيات الديكارتية.
208	1.6.4	الشكل التفاضلي لمعادلة التوصيل الحراري ببعد واحد.

211	2.6.4	شرط السطح الفاصل المتحرك - شرط ستيفان
216	7.4	مسألة ستيفان.
220	8.4	مسألة ستيفان نومان لطور واحد.
225	1.8.4	الشكل الأبعدي لمسألة ستيفان نومان لطور واحد.
226	2.8.4	عدد ستيفان.
238	9.4	مسألة المادة المتحولة بطورين في خزان نصف لانهائي.
248	10.4	الطرق التحليلية التقريبية في حل مسألة التحول الطوري.
249	1.10.4	الطريقة المكانية الستاتيكية لسطوح مستوية.
260	2.10.4	الطريقة المكانية الستاتيكية لسطوح أسطوانية وكروية.
272	3.10.4	طريقة التآرجح.
272	4.10.4	طريقة ميرلغن.
276	5.10.4	طريقة تكامل الطاقة.
279	11.4	الطرق العددية.
287		الفصل الخامس - التحليل الحراري والكالوريمتري.
288		مقدمة الفصل.
288		الفائدة العلمية من الفصل.
289		محتويات هذا الفصل.
290	1.5	تعريف التحليل الحراري والكالوريمتري.

291	2.5 الكالوريمتري.
293	1.2.5 الكالوريمتري بضغط ثابت (كالوريمتري فنجان القهوة).
295	2.2.5 الكالوريمتري بحجم ثابت (كالوريمتري المتفجر).
297	3.5 تصنيف أجهزة التحليل الحراري والكالوريمتري.
300	1.3.5 جهاز تحليل مئني التسخين أو التبريد.
300	2.3.5 جهاز التحليل الحراري التفاضلي (DTA).
308	3.3.5 الماسح الكالوريمتري التفاضلي (DSC).
312	4.5 خواص التحليل الحراري والكالوريمتري
313	الفصل السادس - الخزانات الحرارية.
314	مقدمة الفصل.
314	الفائدة العلمية من الفصل.
315	محتويات هذا الفصل.
316	1.6 أنظمة التخزين الحرارية.
316	1.1.6 الخزانات الطاقية الأحادية.
318	2.1.6 الخزانات الطاقية الثنائية.
323	2.6 أنظمة التخزين التبريدي.
324	1.2.6 أنظمة تخزين الماء البارد.
326	2.2.6 أنظمة تخزين الجليد.

331	3.2.6	أنظمة التخزين باستخدام المحاليل اليوتكتيكية.
331	3.6	إختيار نظام التخزين.
334	1.3.6	الحمل التقليدية.
336	2.3.6	الحمل الكامل.
338	3.3.6	تعويض الحمل.
339	4.3.6	محدودية الطلب.
341	4.6	طرق التحكم بأنظمة التخزين التبريدية.
341	1.4.6	طرق التحكم بالذوبان الداخلي.
345	2.4.6	طرق التحكم بالذوبان الخارجي.
351		المصطلحات العملية.
358		المراجع العملية.
360		نهاية الكتاب

مقدمة الكتاب

الغاية من هذا الكتاب هي إغناء المكتبة العلمية العربية بكتاب جديد ليكون مرجعاً رئيسياً لطلاب اختصاصات العلوم الحرارية وخصوصاً اختصاص الطاقات المتجددة ومرجعاً لكل من يعمل في مجال الهندسة الحرارية وسمينا هذا الكتاب باسم أسس التخزين الكامن (*Latent Heat Storage, LHS*) لأنه يقوم على سرد كافة المبادئ المستخدمة في تحليل الأنظمة التخزينية الكامنة ويدرس بالتفصيل ظاهرة التحول الطوري بحسب مسألة ستيفان وستيفان - نومان. لقد قمنا عند تأليف هذا الكتاب بمراجعة الكثير من الكتب العلمية والتعليمية والمراجع التدريسية المتخصصة في عرض مادة التخزين الحراري وخصوصاً التخزين الكامن لمعرفة الطرائق المناسبة والأساسية لوضع مفردات هذا الكتاب. وقد تضمن كل فصل النقاط الآتية:

- (1) مقدمة تشرح ماهية الفصل باختصار .
- (2) فقرة تتحدث عن أهمية المواضيع الموجودة في الفصل.
- (3) مفردات الفصل.
- (4) تفاصيل الفصل.

يحتوي هذا الكتاب على مجموعة من الفصول المرتبة علمياً لتشكّل كتاباً علمياً واضحاً ومفهوماً في علم التخزين الكامن.

يقوم الفصل الأول على وضع الأسس العلمية والمفاهيم الضرورية لنظم التخزين وأنواعها المحسوس والكامنة الكيميائية المستخدمة في عصرنا هذا ومقارنة هذه النظم مع بعضها من حيث درجات الحرارة وكمية الطاقة المخزنة.

سنتعرف في الفصل الثاني على القوانين الترموديناميكية التي تُستخدم في أنظمة التخزين الكامنة وعلى مبادئ التوازن في الترموديناميك من خلال مبدأ تناقض الطاقة الداخلية ومبدأ تزايد الإنتروبي ونحدد شروط التوازن في الجمل الترموديناميكية، وسنستخرج علاقات ماكسويل في الترموديناميك التي تعطي قيم البارامترات الحسابية بدلالة البارامترات القياسية وسندرس أهمية طاقة جبس الحرة في بدء التحول الطوري وسندرس الترموديناميك الكيميائي الذي يعطي كمية الطاقة الناتجة عن التفاعل وهل هذا التفاعل تلقائي أم لا، وسنحدد طاقة جبس في التفاعلات الكيميائية وأسباب وجود النويات ضمن الطور.

يتضمن الفصل الثالث الخواص الفيزيائية والحرارية لعملية التحول الطوري بين الحالة الصلبة والسائلة ونطلق على هذه المواد اسم المواد المتحولة (المتغيرة) الطور *Phase Change Materials (PCM)*.

يبدأ الفصل الرابع بالدخول في تفاصيل التحول الطوري وكيفية تشكله من خلال مناقشة قانون انحفاظ الطاقة وشرح مفهوم مشكلة ستيفان وتبسيط المسألة من خلال دراسة مسألة ستيفان - نومان أحادية البعد، وعن عملية انتقال الحرارة ضمن المادة المتحولة الطور والمعادلات المستخدمة في تحديد مكان جبهة التحول الطوري وسرعة انتشارها، كما سنقوم بشرح ظاهرة ستيفان - نومان وتحديد العدد اللابعدي لستيفان الذي يساعدنا على تحديد أهمية عملية التحول الطوري في المادة، كما سنتعرف على الطرق التقريبية والعديدية في حل هذه الظاهرة.

يتناول الفصل الخامس الحديث عن الأجهزة المستخدمة في قياس البارامترات الفيزيائية للمواد المتحولة الطور والطرق الحرارية المستخدمة في تحليل المواد المتحولة الطور وكيفية

معرفة مواصفاتها الفيزيائية والأساسية لاستخدامها في عمليات التخزين. كما سنتعرف على الأجهزة المستعملة في إيجاد درجة حرارة الانصهار وكمية الطاقة الناتجة عن هذا التحول لمواد غير متجانسة مثل جهاز الماسح التفاضلي الكالوريمتري

يتضمن الفصل السادس والأخير الحديث عن أنواع الخزانات الحرارية المستخدمة في محطات توليد الطاقة الكهربائية والخزانات التبريدية وخصوصاً خزانات الجليد، وسندرس فيه طرق التبريد المستخدمة وكيفية اختيار المبرد المناسب لاختيار النظام الأفضل في تخزين الطاقة التبريدية، كما سنتعرف على نظم التحكم بالخزان الحراري التبريدي وكيفية استرجار الحمل التبريدي من الخزان.

نأمل أن نكون قد وقفنا في هذا الكتاب بما يحقق الفائدة المرجوة منه.



الفصل الأول

نظم تخزين الطاقة

Thermal Energy Storage (TES) Systems

مقدمة

سنتعرف في هذا الفصل على عناصر أنظمة التخزين الطاقية وأنواعها ومواصفات كل منها على حدة وسنقسم الأنظمة بحسب الطاقة المستهلكة إلى أنظمة حرارية وأنظمة كهربائية، كما سندرس أنظمة التخزين المحسوس ذات الوسائط السائلة والصلبة والمشتركة وأنظمة التخزين الكامن موضوع هذا الكتاب والوسائط المستخدمة فيها وحالات التحول الطوري لهذه المواد وأنظمة التخزين الكيميائي ذات التفاعلات الكيميائية الصافية التي تُنتج الطاقة وأنظمة التخزين الحرارية - الكيميائية وسنقارن بين هذه الأنظمة ونضع بعض القواعد التي تساعدنا على اختيار هذه الأنظمة.

الفوائد العلمية من الفصل

إن الأهداف المرجوة من هذا الفصل هي:

- ✓ التعرف على أنظمة التخزين الطاقية كافة.
- ✓ معرفة الأنظمة المحسوسة وأنواعها وقوانينها.
- ✓ دراسة الأنظمة الكامنة وحالات التحول الطوري للمواد.
- ✓ التعرف على أنظمة التخزين الكيميائية وأنواعها.
- ✓ مقارنة طاقية بين الأنظمة لمعرفة خواصها وكيفية اختيارها.

محتويات هذا الفصل:

الصفحة	
20	1.1 نظم التخزين الطاقى.
27	2.1 عناصر نظم التخزين الطاقة.
30	3.1 بارامترات عناصر التخزين.
31	4.1 أنظمة التخزين الحرارى.
36	5.1 أنظمة تخزين الطاقة الفيزيائية
36	1.5.1 أنظمة تخزين الطاقة المحسوسة.
44	2.5.1 أنظمة تخزين الطاقة الكامنة.
45	6.1 أنظمة تخزين الطاقة الكيميائية.
45	1.6.1 أنظمة تخزين الطاقة الحرارية الكيميائية.
47	2.6.1 أنظمة تخزين الطاقة الاحتجازية.
48	7.1 مقارنة أنظمة تخزين الطاقة.
49	8.1 أمثلة عن أنظمة تخزين الطاقة.
49	1.8.1 تصميم نظام تخزين طاقى طويل الأمد.
51	2.8.1 تصميم نظام تخزين طاقى قصير الأمد.

1.1 نظم التخزين الطاقى (Energy Storage Systems, EES).

تنقسم أنظمة التخزين الطاقى إلى (1) نظم تخزين ميكانيكية و(2) نظم تخزين كيميائية - كهربائية و(3) نظم كهربائية و(4) نظم حرارية.

i. أنظمة التخزين الميكانيكية (Mechanical EES). تنقسم هذه الأنظمة إلى:

■ أنظمة تخزين الضخ المائية (Pumped Hydro Storage, PHS). تقوم هذه الأنظمة على تحويل الطاقة الكهربائية المقدمة لها من مصدر ما (طاقة متجددة و/أو طاقة تقليدية نظامية) إلى فعل ضخ ميكانيكي يمكن الاستفادة منه في أوقات أخرى. يُستخدم هذا الفعل الميكانيكي (مضخة مثلاً) في ضخ المياه من حوض منخفض إلى حوض مرتفع باستخدام الطاقة المقدمة لها عند ساعات الذروة، ثم يتم تحرير الماء إلى الحوض المنخفض عبر عنفة مائية لتوليد الطاقة الكهربائية. يبين الشكل (1 - 1) محطة ضخ هجينة تستعمل خطوط التغذية الرئيسية و/أو الطاقة المولدة من محطة ريحية في ضخ الماء من أحواض جوفية (Aquifer) إلى الحوض الرئيسي قبل تزويده إلى العنفة المائية. تعطى الطاقة المولدة من عملية الضخ بالعلاقة:

$$P = PE * Q * \eta_{Tur} = (H * \rho * g) * Q * \eta_{Tur} \quad (W) \quad (1 - 1)$$

حيث:

الطاقة الكامنة في الماء.	PE (J)
الغزارة الحجمية للماء.	Q (m ³ /sec)
ارتفاع الحوض.	H (m)
كثافة الماء.	ρ (kg/m ³)
تسارع الجاذبية الأرضية.	g (m/sec ²)
مردود العنفة المائية.	η_{Tur}



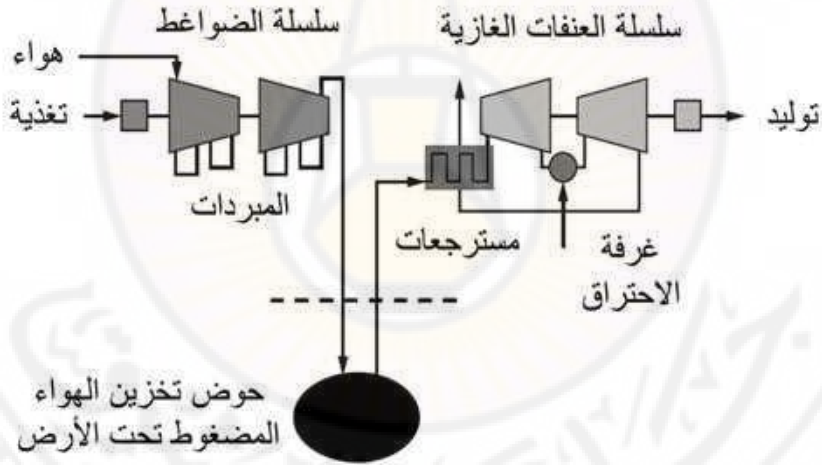
الشكل (1 - 1) نظام تخزين بالضغط هجين.

■ أنظمة الهواء المضغوط (Compressed Air Energy Storage, CAES). تقوم هذه الأنظمة على تحويل الطاقة الكهربائية المقدمة لها من مصدر ما إلى فعل ضغط ميكانيكي يضغط الهواء ضمن خزان معين (قد يكون خزان طبيعي مثل حوف صخري تحت الأرض أو خزان صناعي). عند ساعات الذروة، ثم يتم تحرير هذا الهواء المضغوط إلى عنفة دارة غازية لتوليد الطاقة الكهربائية. يحقن هذا الهواء في بعض الأحيان ضمن خزانات مطاطية موضوعة تحت سطح البحر وعلى عمق معين للتغلب على انخفاض ضغط التفريغ في الخزان الطبيعي. يبين الشكل (1 - 2) عناصر دارة تخزين هواء مضغوط تقليدية تستعمل عنفات غازية لتوليد الطاقة الكهربائية. تقوم سلسلة الضواغط باستعمال الطاقة الفائضة أو الطاقة المتجددة في ضغط الهواء وتخزينه تحت الأرض، وفي وقت الذروة يتم تحرير الهواء المضغوط إلى العنفات الغازية لكي يتم حرقه وتوليد الطاقة الكهربائية اللازمة. يمكن تقدير الطاقة التي تنتج عن عملية تحرير الهواء إلى العنفات الغازية بالعلاقة:

$$E_{GEN} = \eta_M * \eta_G * \int_0^t \dot{m}_T * W_{CV,TOT} * dt (W) \quad (2-1)$$

حيث:

$\dot{m}_T (kg/sec)$	تدفق الهواء.
$W_{CV,TOT} (kJ/kg)$	العمل الناتج بالنسبة إلى وحدة الكتل.
$t (sec)$	الزمن اللازم لتفريغ الخزان.
η_G	مردود المولدة الكهربائية.
η_{Tur}	مردود العنف الغازية.



الشكل (2-1) نظام تخزين هواء مضغوط تقليدي.

بما أن هذه المحطات تستخدم عنفتين غازيتين فقط وبفرض أن (1) الهواء غاز مثالي و(2) ذات حرارة نوعية ثابتة و(3) عملية التمدد في العنفة هي عملية إيزونترودية (أدياباتية عكوسة داخلياً) و(4) نسب التدفق في كلا العنفتين ثابت، فإن الطاقة الناتجة بالنسبة إلى وحدة حجوم خزان الهواء المضغوط تعطى بالعلاقة:

$$\frac{E_{GEN}}{V_s} = \frac{\alpha}{V_s} \int_0^t \dot{m}_A \left(\beta + \left(1 - \left(\frac{P_b}{P_2} \right)^{\frac{k_2-1}{k_2}} \right) \right) dt \left(\frac{W}{m^3} \right) \quad (3-1)$$

حيث (1) تدل على بارامترات العنفة في المرحلة الأولى و(2) تدل على بارامترات العنفة في المرحلة الثانية و (P) تدل على ضغط الهواء الجوي و

$$\alpha = \eta_M * \eta_G * c_{p2} * T_2 \left(1 + \frac{\dot{m}_f}{\dot{m}_A} \right)$$

$$\beta = \frac{c_{p1} * T_1}{c_{p2} * T_2} \left(1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k_1-1}{k_1}} \right)$$

$$\dot{m}_T = \frac{\dot{m}_f}{\dot{m}_A}$$

حيث:

المردود الميكانيكي للعنفة.	η_M
المردود الكهربائي للمولدة.	η_G
الحرارة النوعية عند كل مرحلة.	c_p
ضغط ودرجة حرارة الدخول في المرحلة الأولى.	P_1, T_1
ضغط ودرجة حرارة الدخول في المرحلة الثانية.	P_2, T_2
الضغط الجوي.	P_b
تدفق الوقود.	$\dot{m}_f$
تدفق الهواء.	$\dot{m}_A$

■ أنظمة التخزين الحركية الدوارة (Flywheel Energy Storage, FES). تتحول الطاقة الكهربائية (E_p) القادمة من مصدر ما (عنصر تجميع الطاقة - مثلاً عنفة ريحية) في فترة الشحن إلى فعل درواني ميكانيكي (طاقة حركية دورانية) بحسب المعادلة التالية:

$$E_p = \frac{1}{2} * I * \omega^2 = \frac{1}{2} (mr^2) * \omega^2 \quad (kWh) \quad (4 - 1)$$

حيث:

($I = mr^2$) عطالة القرص الدوار (أسطوانة دائرية).

(ω) السرعة الدورانية.

(m) كتلة القرص.

يدور القرص بسرعات منخفضة تصل إلى (3600 RPM) باستطاعة قدرها (250 – 1300 kW) خلال (15 sec) و بسرعات متوسطة أقل من (6000 RPM) وسرعات عالية تصل إلى (10⁴ – 10⁵ RPM). تعطي السرعة الأعظمية بدلالة الطاقة الأعظمية بالعلاقة:

$$E_{p,max} = \frac{1}{2} m * \frac{\sigma}{\rho} \quad (kWh) \quad (5 - 1)$$

حيث ($\sigma = \rho r^2 \omega^2$) إجهاد الشد Tensile Stress (بالباسكال).

يبين الجدول (1 - 1) بعض المعادن المستعملة في القرص والطاقة الأعظمية التي يمكن تخزينها.

الجدول (1 - 1) بعض القيم للقرص الدوار .

<i>Materials</i>	<i>M</i>	σ	ρ	$E_{P,max}$	
	(kg)	(MPa)	(kg/m ³)	(MJ)	(kWh)
<i>Titanium</i>	450	880	4506	44	12
<i>Carbon Fiber</i>	450	40	1799	500	139
<i>Steel</i>	450	690	8050	19	5
<i>Aluminum</i>	450	500	2700	42	12

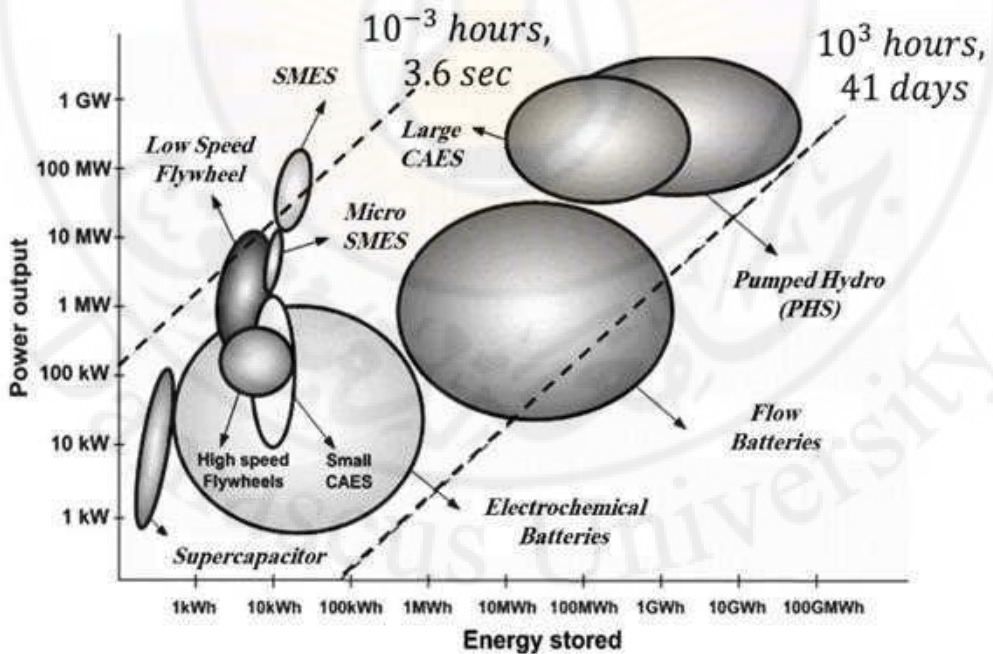
ii. أنظمة التخزين الكيميائية-الكهربائية (*Electrochemical, EES*) تستعمل هذه الأنظمة البطاريات بكافة أنواعها في تخزين الطاقة.

iii. أنظمة التخزين الكيميائية (*Chemical, EES*). هناك نوعان من أنظمة التخزين الكيميائي، الأول هو توليد الهيدروجين والثاني هو توليد الغاز الطبيعي المصنع من الهيدروجين (*Synthetic Natural Gas, SNG*). يتألف نظام توليد الهيدروجين من قطبين يسمان (*Electrolyze*) وخزان وخلية وقود (*Fuel Cell*). يقوم القطبان بمساعدة طاقة كهربائية معينة بتحليل الماء إلى أوكسجين وهيدروجين. هذا التفاعل هو تفاعل ماص للحرارة (*Endothermic Reaction*). أما نظام توليد الغاز الطبيعي المصنع فهو تحويل الهيدروجين الناتج من العملية السابقة إلى غاز الميثان (*Methane, CH₄*) بخلطه ضمن مفاعل خاص مع غاز ثاني أوكسيد الكربون.

iv. أنظمة التخزين الكهربائية (Electrical, EES). تقسم إلى أنظمة تخزين الطاقة الكهربائية ذات المواد العالية الناقلية (Super-capacitor) و أنظمة تخزين الطاقة الكهربائية ذات المواد العالية المغناطيسية، Super-Conducting Magnetic ES, SMES.

v. أنظمة التخزين الحرارية Thermal EES. تنقسم هذه الأنظمة إلى أنظمة تخزين محسوس و أنظمة تخزين كامن (موضوع هذا الكتاب) و أنظمة تخزين حرارية-كيميائية.

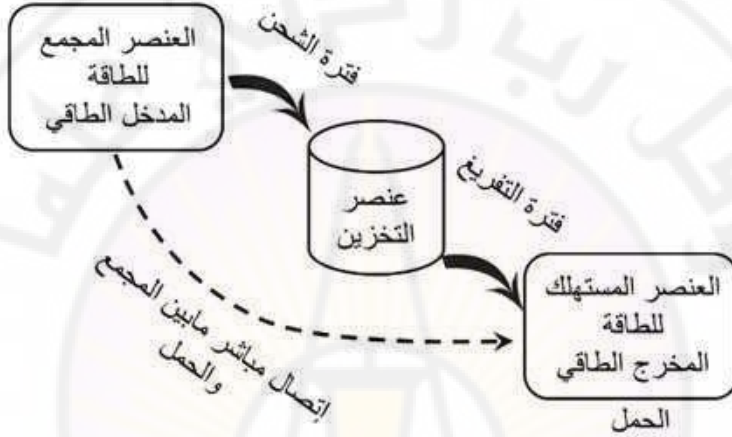
يبين الشكل (1 - 3) استطاعة خرج الأنظمة السابقة (Power Output) بدلالة كمية الطاقة المخزونة بالواط الساعي (Energy Stored) والقدرة الزمنية على التخزين.



الشكل (1 - 3) العلاقة بين الطاقة المخزونة والخرج الطاقى.

2.1 عناصر نظم التخزين الطاقة.

تتألف معظم نظم التخزين الطاقة (EES) كما في الشكل (1 - 4) من ثلاثة عناصر مهمة وضرورية لعمل هذه الأنظمة وهي:



الشكل (1 - 4) عناصر نظم التخزين الطاقوي.

✓ **عنصر جمع الطاقة أو المدخل الطاقوي (Power Input).** يقوم عنصر جمع الطاقة على تحصيل الطاقة من مصادر متجددة (شمس، رياح، غاز حيوي، جيوحراري، الخ) أو من مصادر طاقة ضائعة (طاقة مبددة) وتحضيرها لعملية التخزين. تنقسم هذه المصادر الطاقوية إلى مصادر حرارية وميكانيكية وحيوية. أمثلة عن عناصر جمع الطاقة:

- اللواظ الشمسية المركزة (Concentrated Solar Panels, CSP). تستعمل هذه اللواظ في جمع الطاقة الشمسية بدرجة حرارة معينة لتخزينها في خزانات حرارية يومية أو موسمية.

- المجمعات الشمسية الفوتوفولطية (*Photovoltaic Panels, PV*). تُستعمل هذه اللواقي في جمع الطاقة الشمسية الضوئية لتحويلها إلى طاقة كهربائية لتخزينها أو استخدامها بشكل مباشر.

- المبادلات الحرارية (*Heat Exchanger*). تُستعمل المبادلات الحرارية بأنواعها في جمع الطاقة الضائعة (*Waster Heat*) في المنشآت الصناعية بدرجة حرارة معينة أو في جمع الطاقة الجيوحرارية الأرضية (*Geothermal Energy, Boreholes*) التي تتمتع بدرجة حرارة ثابتة على أعماق معينة.

- العنفات الريحية (*Wind Turbines*). تُستعمل العنفات الريحية في جمع الطاقة الريحية (الطاقة الحركية) وتحويلها إلى طاقة ميكانيكية ثم طاقة كهربائية.

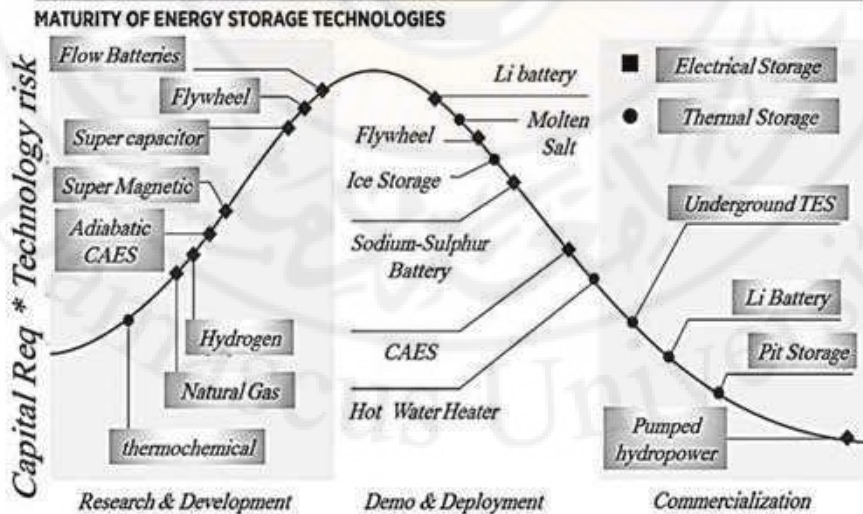
- المخمرات العضوية. تُستعمل المخمرات العضوية في تحويل المواد العضوية خلال عملية التخمر إلى غاز حيوي (*Biogas*) يستعمل في توليد الطاقة الحرارية.

✓ **عنصر التخزين الطاقوي.** يقوم هذا العنصر على تخزين الطاقة المجمعة على شكل حراري أو كهربائي واستخدامها لاحقاً عند الحاجة، يقوم هذا العنصر بتخزين الطاقة على شكل طاقة محسوسة (*Sensible*) كرفع درجة حرارة وسيط تشغيل إلى درجة حرارة الحمل أو التطبيق أو طاقة كامنة *Latent* كتحويل المادة طورياً بأشكالها صلب-صلب أو سائل-سائل أو سائل-غاز أو طاقة كيميائية (*Chemical Reaction*) كتفاعل كيميائي عكوس أو طاقة كهربائية (*Electrical*) كاستخدام البطاريات بأنواعها المختلفة في تخزين الطاقة الكهربائية أو طاقة ميكانيكية كتخزين الهواء المضغوط ضمن أحواض معينة لاستخدامه لاحقاً في عنفات غازية. يجب الانتباه بأن هذا العنصر قد لا يكون موجوداً في بعض الأنظمة الطاقية بسبب

استهلاك الطاقة المجمعة بشكل مباشر في المخرج الطاقى وهنا تسمى هذه الأنظمة باسم الأنظمة الهجينة (Hybrid Systems).

✓ عنصر استهلاك الطاقة أو المخرج الطاقى (Power Output). يسمى هذا العنصر بالحمل (Load). الحمل نوعان حمل حرارى أو حمل كهربائى. مثال عن الحمل الحرارى هو تسخين المياه الموجودة في المحطات البخارية قبل دخولها إلى العنفة، ومثال عن الحمل الكهربائى هو طرح الطاقة الكهربائىة مباشرة على الشبكة الكهربائىة أو للاستهلاك في الأحمال الكهربائىة الصغيرة وخصوصاً في المنازل.

يبين الشكل (1 - 5) تطور أنظمة التخزين الطاقى على ثلاث مراحل متتالية، المرحلة الأولى البحث والتطوير (Research & Development) والمرحلة الثانية بدء العمل وخلق النماذج (Demo & Deployment) والمرحلة الثالثة التطبيق العملى والتجاري (Commercialization).



الشكل (1 - 5) مراحل تطور التخزين الطاقى.

في هذا الكتاب سيكون تركيزنا على عنصر التخزين الطاقى الحرارى فقط لأنه العنصر الأساسى فى نظم تخزين الطاقة الحرارية وهو الحلقة الأضعف فى هذه النظم لأنه يربط بين فترتين متباعدتين نسبياً وهما فترة الحصاد وفترة الاستثمار. يجب على عنصر التخزين الطاقة الحرارية أن يحافظ على السوية الطاقية المخزونة فيه إلى حين استعمالها أو تفرغها إلى الحمل.

3.1 بارامترات عناصر التخزين.

هناك مجموعة من البارامترات التى يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار عند تقييم أى نظام تخزينى، هذه البارامترات هي:

■ الاستطاعة التخزينية (E_{st} ، kWh).

هي كمية الطاقة الصافية المخزنة فى النظام بعد دورة شحن كاملة مع العلم أن ($1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$).

■ السعة التخزينية (E_v ، kWh/m³).

هي النسبة بين الاستطاعة التخزينية (E_{st} ، kWh) وحجم المادة المستخدمة فى عملية التخزين وتعطى بالعلاقة:

$$E_v = \frac{E_{st}}{V} \quad (\text{kWh/m}^3) \quad (6-1)$$

■ طاقة التفريغ (P_{max} ، kW).

هي متوسط الطاقة التى يمكن تفرغها من النظام وبشكل ثابت. يبين الشكل (6-1) طاقة التفريغ خلال فترة زمنية معينة.

■ الاستطاعة المتوفرة (E_{ut} ، kWh).

هي كمية الطاقة الكلية التى يمكن استرجاعها من النظام بعد عملية التفريغ والتي هي أصغر من الاستطاعة التخزينية بسبب وجود تغير الإنتروبي (الضياعات) ضمن النظام.

■ زمن التفريغ.

هو النسبة بين الطاقة المخزونة (E_{ut} , kWh) وطاقة التفريغ (P_{max} , kW) ويعطى:

$$t = \frac{E_{ut}}{P_{max}} \quad (\text{hour}) \quad (7-1)$$

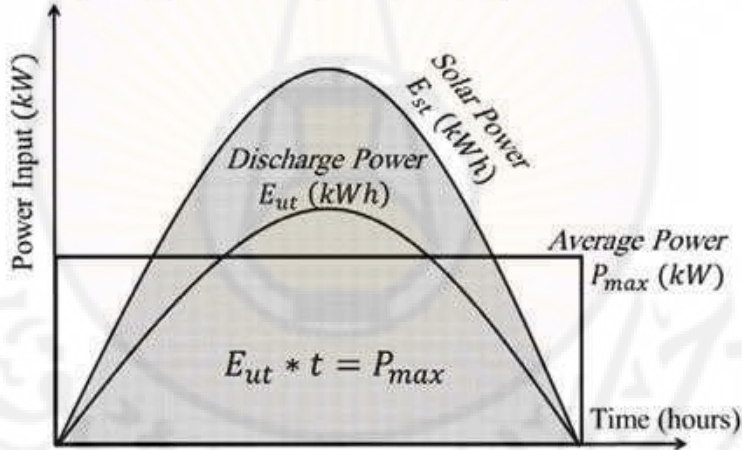
■ المردود:

هو ما يمكن استرداده من النظام على مايمكن تخزينه في النظام ويعطى بالعلاقة:

$$\eta = \frac{E_{ut}}{E_{st}} \quad (8-1)$$

■ الديومومة:

تعرف بعدد مرات الشحن والتفريغ *Cycling* التي يمكن أن يقوم النظام على فعلها.



الشكل (6-1) الطاقة المخزنة ومتوسط إستهلاك الطاقة.

4.1 أنظمة التخزين الحراري *Thermal Energy Storage, TES*

تقوم عناصر التخزين الحرارية بتحصيل الطاقة من المصدر الحراري (تسخين، تبريد، ذوبان، تصلب، تبخر وسيط معين) وتخزينها حرارياً لاستخدامها لاحقاً في المخرج الحراري أو الحمل الحراري المناسب. تصنف هذه الأنظمة بحسب:

❖ نوعية تخزين الطاقة.

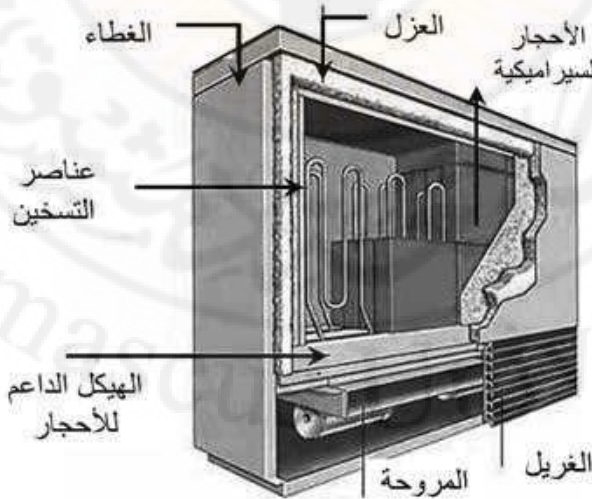
- تخزين الطاقة (الطاقة الحرارية) لعملية التدفئة (Heating).
- تخزين الطاقة لعملية التبريد (Cooling).
- تخزين الطاقة لعملية مشتركة (Combined Heating and Cooling).

❖ تطبيقات تخزين الطاقة.

- تخزين منزلي على المستوى الصغير.
- تخزين صناعي أو تجاري على المستوى الكبير.

❖ زمن تخزين الطاقة.

- تخزين قصير الأمد (ساعات أو أسبوع): يتم التخزين القصير الأمد باستخدام الطاقة الحرارية (أو الطاقة الكهربائية) كمصدر طاقي بعيداً عن أوقات الذروة (ساعات المساء) في عملية التدفئة والتبريد حيث تتراوح كلفة الكيلوواط الساعي بين 33 إلى 75% من سعر الكيلوواط الساعي في أوقات الذروة. فمثلاً يستعمل في هذا النوع من التخزين الأحجار السيراميكية (Ceramic Bricks) كمادة مخزنة للطاقة الحرارية محاطة بغلاف خارجي معزول داخلياً كما في الشكل (1 - 7).



الشكل (1 - 7) تخزين قصير الأمد.

تكون الأحجار السيراميكية ذات كثافة عالية (عادة 9 أحجار ضمن الغلاف) متوضعة بشكل متوازي مع المقاومة الكهربائية الموجودة داخل الغلاف، أبعاد هذه الأحجار المستخدمة هي $(1.75 \text{ inch} * 8 * 7)$ ويصل وزن الحجر الواحد إلى $(4.5 \text{ kg} = 10 \text{ Pounds})$. ينقسم العزل الحراري المستخدم في هذا النوع من الأجهزة إلى نوعين: النوع الأول هو مادة سيليكات الألمينوم المحاكاة بغطاء صوفي أما النوع الثاني فهو الكربون المركب على شكل شبكة (Composites) كالمواد التي تستعمل في الألواح العازلة على السطح السفلي للمكوك الفضائي (Space Shuttle) أعظم درجة حرارة يمكن أن تصل إليها هذه الوحدة عند تشغيلها هي $(1400^\circ\text{F} = 750^\circ\text{C})$ أما درجة حرارة الغلاف فتصل إلى $(180^\circ\text{F} = 83^\circ\text{C})$ وتحتفظ بهذه الدرجة إلى فترة متوسطة من الزمن، أظهرت إحدى التجارب أن هذا الجهاز بقي محافظاً على درجة حراره $(120^\circ\text{C} = 250^\circ\text{F})$ لفترة ثلاثة أيام على التوالي بعد إغلاق التيار الكهربائي عن عناصر التسخين الموجودة ضمن الجهاز.

- تخزين طويل الأمد (شهري أو موسمي): يتم التخزين الطويل الأمد باستخدام الطاقة الكهربائية (أو الطاقة الحرارية) كمصدر طاقي (1) لضخ الماء الساخن، القادم من محطة شمسية حرارية ذات لواقط مركزة (Concentrated Solar Plant, CSP) وبدرجات حرارة متوسطة أو مرتفعة، ضمن طبقات صخرية كثيفة معينة في غلاف الأرض تحتوي على كمية معينة من الماء تسمى (Aquifers) لاستخدامها لاحقاً في تدفئة المنازل أو الأبنية أو (2) لضخ هواء مضغوط ضمن كهوف (Caverns) صخرية موجودة ضمن غلاف الأرض (طاقة ميكانيكية) وتحويلها لاحقاً، بعد ضخه إلى عنفة غازية، إلى طاقة كهربائية مفيدة في أوقات أخرى لاستخدامه في توليد الكهرباء.

❖ درجة حرارة تخزين الطاقة.

- حرارة منخفضة: حيث يتم استخدام وسائط تشغيل ذات درجات حرارة تتناسب مع درجات الحرارة المقترحة من قبل الجمعية الأمريكية للتدفئة والتبريد والتكييف ASHRAE ضمن منطقة الراحة (Comfort Zone). تكون درجة حرارة وسيط التخزين (25°C) .

- حرارة متوسط إلى مرتفعة: حيث يتم استخدام وسائط ذات درجات حرارة متوسطة ومرتفعة في تخزين الطاقة أكبر 25 درجة مئوية قد تصل في بعض التطبيقات إلى 800 درجة مئوية.

تقسم أنظمة تخزين الطاقة الحرارية (*Thermal Energy Storage, TES*) إلى:

1. أنظمة تخزين الطاقة الحرارية - الفيزيائية (*Thermo-Physical Energy Storage, TPES*).
2. أنظمة تخزين الطاقة الحرارية - الكيميائية (*Thermo-Chemical Energy Storage, TCES*).

✓ أنظمة تخزين الطاقة الحرارية - الفيزيائية (*TPES*). تقسم هذه الأنظمة كما في الشكل (1 - 8) إلى:

- أنظمة تخزين الطاقة المحسوسة (صلب، سائل، غاز).
- أنظمة تخزين الطاقة الكامنة (موضوع هذا الكتاب).

✓ أنظمة تخزين الطاقة الحرارية - الكيميائية (*TCES*). تقسم هذه الأنظمة كما هو واضح في الشكل (1 - 9) إلى:

- أنظمة تخزين الطاقة الكيميائية (*Chemical Systems*) والتي ينتج عنها حرارة أو برودة يمكن استرجاعها بعملية عكسية.

○ أنظمة تخزين الطاقة الحرارية - الكيميائية وتسمى بالأنظمة الاحتجازية (*Sorption Systems*) حيث يتم فيها إما امتزاج المواد (أنظمة امتصاصية) مثل أمونيا - ماء في دارات التبريد التقليدية أو يتم فيها احتجاز المادة على سطح مادة أخرى (أنظمة ادمصاصية) مثل الميثانول - الكربون المنشط حيث يكون الميثانول المادة المحتجزة على سطح الكربون المنشط، وتقسم هذه الأنظمة بحسب نوع الدارة إلى:



الشكل (1 - 8) أنظمة التخزين الطاقية الحرارية - الفيزيائية.



الشكل (1 - 9) أنظمة التخزين الطاقى الكيميائى.

■ دارات مفتوحة وهي الأنظمة الامتصاصية (*Absorption Systems*) فقط.

- دارات مغلقة وهي الأنظمة الامتصاصية و/أو الادمصاصية (*Adsorption Systems*) أو تسمى ادمزازية أو التصاقية بحسب المرجع.

5.1 أنظمة تخزين الطاقة الحرارية - الفيزيائية (*Thermo-Physical Energy Storage, TPES*).

تقسم أنظمة التخزين الطاقة الحرارية - الفيزيائية إلى أنظمة تخزين طاقة محسوسة (*Sensible Thermal Energy Storage, STES*) وإلى أنظمة تخزين طاقة كامنة (*Latent Thermal Energy Storage, LTES*) وذلك بحسب المواد المستخدمة في التخزين.

1.5.1 أنظمة تخزين الطاقة المحسوسة (*Sensible Thermal Energy Storage*).

تعتمد هذه الأنظمة على استعمال مواد سائلة أو صلبة فقط في تخزين الطاقة من دون حدوث أي تحول طوري في المادة أي أن المادة تبقى بشكل طور واحد. لا تُستعمل الغازات في التخزين المحسوس لأنها ذات حرارة نوعية حجمية صغيرة. قد تكون المواد السائلة المستعملة في التخزين المحسوس، الماء، الزيت الطبيعي أو الصناعي، سوائل كحولية أو مشتقاتها، يفضل استعمال المواد السائلة عند درجات الحرارة المنخفضة والمتوسطة ومن أفضل السوائل المستخدمة هي الماء، أما المواد الصلبة فهي عبارة عن: أحجار صخرية، مادة إسمنتية مسلحة أو غير مسلحة، أحجار قرميدية *Brick* كما شاهدنا سابقاً، أرض رطبة أو جافة، حديد، خشب، جدران فلين (*Corkboard*)، أو جدران فاصل من الحوار (*Plasterboard*). يفضل استعمال المواد الصلبة في تدفئة الأبنية وفي التطبيقات الشمسية ذات درجات الحرارة العالية. تتراوح درجة الحرارة التي تعمل عندها المواد الصلبة بين ($40\text{ to }75^{\circ}\text{C}$) للأحجار والإسمنت و (150°C) للمواد المعدنية. تنتقل الحرارة المراد تخزينها (Q) إلى المادة المخزنة للطاقة بفعل فرق درجات الحرارة بين الوسطين كما هو واضح في الشكل (1 - 10). تتم

عملية انتقال الحرارة (Q) إلى وسيط التخزين بواسطة فعل التوصيل ($Conduction$) و/ أو فعل الحمل ($Convection$) و/ أو فعل الإشعاع ($Radiation$) ويترافق مع هذا الانتقال ارتفاع (أو انخفاض) في درجة حرارة الوسيط المخزن للطاقة (ΔT) كما في العلاقة:

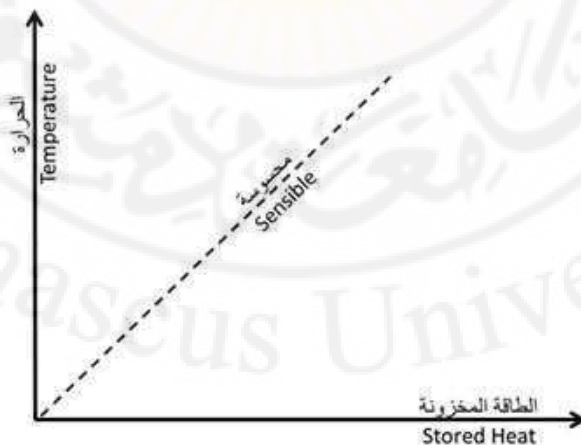
$$Q_{sens} = C * \Delta T \quad (kJ)$$

حيث الثابت ($C, kJ/K$) يعرف بأنه كمية الحرارة التي يمكن أن تخزنها المادة إذا ارتفعت درجة حرارته درجة مئوية واحدة وتسمى السعة الحرارية. يمكن التعبير عن العلاقة السابقة بالشكل:

$$Q = C \Delta T = m * c * \Delta T = \rho * V * c * \Delta T \quad (kJ) \quad (8 - 1)$$

حيث أن:

كتلة الوسيط التخزين	(m, kg)
حجم الوسيط التخزين	(V, m^3)
كثافة الوسيط التخزين	$(\rho, kg/m^3)$
الحرارة النوعية لوسيط التخزين	$(c, kJ/kgK)$



الشكل (10 - 1) التخزين المحسوس.

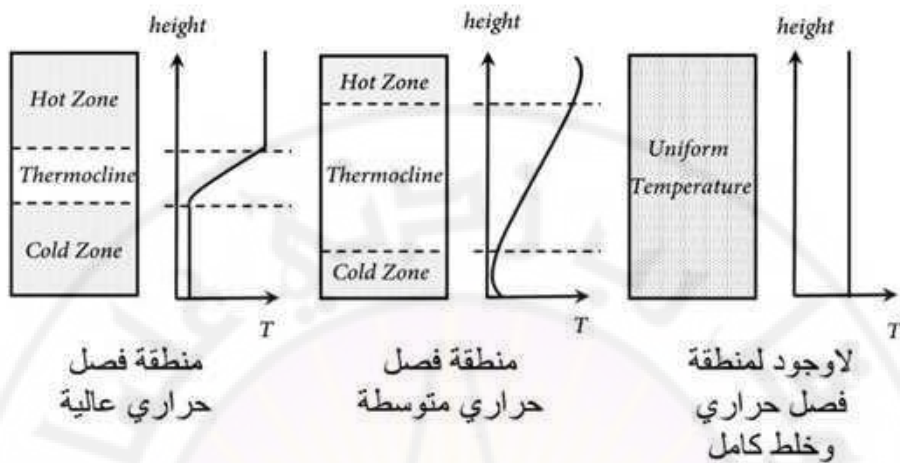
تُعرف الحرارة النوعية في المعادلة (1 - 8) بالنسبة إلى 1 كمية وسيط التخزين (أو عدد المولات الوسيط) وتسمى بالحرارة النوعية الكتلية (المولية) أو بالنسبة إلى 2 حجم وسيط التخزين وتسمى بالحرارة النوعية الحجمية. تنقسم أنظمة التخزين الطافي المحسوس إلى:

❖ أنظمة تخزين الطاقة المحسوسة المائية. من أهم مواصفات أحواض التخزين المحسوسة المائية 1) جيولوجيا الأرض وسماكة الحوض 2) المواصفات الهيدروليكية (النفوذية ومعامل التوصيل والحمل الحراري) و 3) تدفق المياه الجوفية 4) المواصفات الحرارية وحقل درجات الحرارة 5) المواصفات الكيميائية للمياه الجوفية. تنقسم أنظمة التخزين المحسوسة المائية إلى ما يلي:

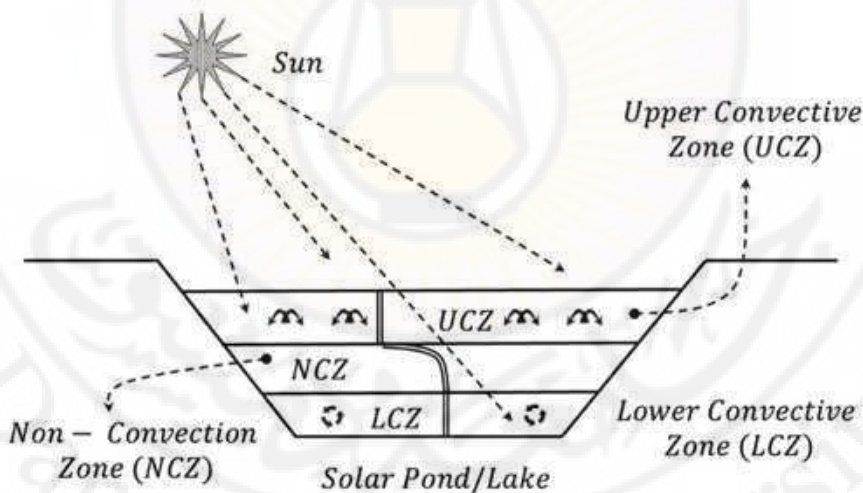
➤ أحواض المياه الساخنة (*Hot Water TES, HWTES*): تسمى هذه الأنظمة بالخرانات الأرضية الموسمية لأنها ذات أحجام كبيرة جداً. تقسم هذه الأحواض إلى نوعين:

■ أحواض مغمورة تحت الأرض كلياً أو جزئياً ومعزولة حرارياً ويكون وسيط التخزين ماء أو ماء وحجارة أو املاح معينة. تخزن هذه الأنظمة الطاقة من مصدر حراري معين لفترة طويلة من الزمن لحين استعمالها. في هذه الأنظمة نحصل على منطقة فصل حراري *Thermocline* لتحسين المردود كما هو واضح في الشكل (1 - 11). درجة حرارة التشغيل في هذه الأنظمة تتراوح بين ($20 - 80^{\circ}\text{C}$).

■ الأحواض الشمسية (*Solar Pond/Lake*) وهي عبارة عن حوض ينقسم إلى ثلاث طبقات غير قابلة للخلط كما في الشكل (1 - 12). الطبقة الأولى (*UCZ*) تحتوي على القليل من الأملاح الموجودة في الحوض لذلك تعمل كعازل للطبقات الأخرى. الطبقة الثالثة (*LCZ*) تحتوي على تركيز ملحي أعلى من الطبقة الثانية (*NCZ*) مما يؤدي إلى عدم الخلط في الطبقات. درجة حرارة التشغيل في هذه الأنظمة تتراوح بين ($50 - 95^{\circ}\text{C}$).



الشكل (1 - 11) منطقة الفصل الحراري في الخزانات الحرارية.



الشكل (1 - 12) الأحواض الشمسية.

➤ أحواض المياه الجوفية (Aquifer TES, ATEs): تعتمد هذه الطريقة على الاستفادة من ثبات درجة حرارة المياه الموجودة داخل طبقة معينة من الأرض في تخزين

الطاقة المحسوس حيث يتراوح عمق هذه المنطقة بين 10 م إلى 20 م وتتراوح درجة حرارة المياه الموجودة فيها من 1 إلى 2 درجة مئوية من متوسط درجة الحرارة السنوية للمنطقة. يفضل استعمال هذه الأحواض في التطبيقات ذات الاستطاعات الكبيرة. يجب الانتباه إلى أن درجة الحرارة بعد هذا العمق تزداد بحوالي 1 درجة كل 35 م باتجاه جوف الأرض (الطاقة الجيوحرارية). تتألف أحواض التخزين المائية من:

- (1) حوض تخزين *Aquifer*.
- (2) بئر (أو آبار) إنتاج وبئر ضخ لحقن الطاقة الحرارية في الحوض.
- (3) مصدر حراري معين (فضلات حرارية صناعية أو طاقة شمسية أو الطاقة النبريدية للمبردات التي تعمل في فترة بعيدة عن الذروة).
- (4) مبادل أو مبادلات حرارية.

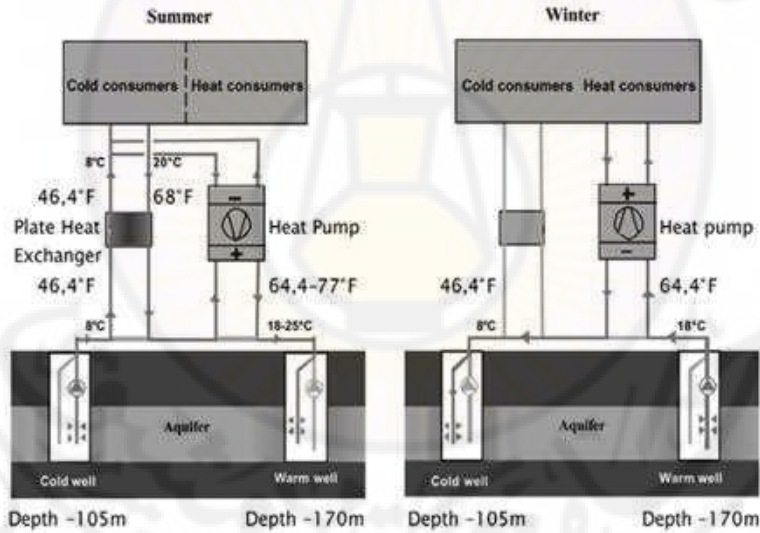
تقدر الكمية الحرارية التي يمكن أن يخزنها حوض للمياه الجوفية بحجم $(10^5 m^3)$ بقيمة $(3 MJ)$ عندما يكون فرق درجات الحرارة بين الدخول والخروج $(\Delta T = 10 K)$. تقسم هذه الأنظمة إلى ثلاثة أنواع وبحسب حلول التخزين:

i. أنظمة تخزين الماء المبرد (*Chilled Water Storage System*). درجة حرارة تخزين الماء تكون بين 6 إلى 12 درجة مئوية وهي مناسبة لأنظمة التكييف. مدة التخزين تصل إلى بضعة أشهر. يصل مردود (كفاءة) هذا النوع من التخزين إلى 70 إلى 100%. هذه الأنظمة مطروحة بالتفصيل في الفصل الأخير.

ii. أنظمة تخزين المياه الساخنة (*Heat Storage Systems*). تقسم هذه الأنظمة إلى تخزين الحرارة بدرجات حرارة متدنية إلى متوسطة (10 إلى 40 درجة مئوية)

وتخزين الحرارة بدرجات حرارة مرتفعة (40 إلى 150 درجة مئوية). يصل مردود (كفاءة) هذا النوع من التخزين إلى 50 إلى 80%.

iii. أنظمة التخزين المشترك للمياه الباردة والساخنة أو ما يسمى بالمضخة الحرارية (Integrated Heat and Cold System or Heat Pump, HP). في مرحلة الشحن تستخرج المياه الباردة من الحوض وتسخن بواسطة الطاقة الشمسية أو طاقة بديلة ناتجة عن الضياعات الطاقية في عمليات صناعية وتضخ إلى الحوض ثانية. في فترة التفريغ يعكس التدفق ويتم ضخ المياه الساخنة إلى نقطة الاستهلاك كما في الشكل (1 - 13).



الشكل (1 - 13) أحواض المياه الجوفية.

➤ أحواض الببتونية المائية (Cavern TES, CTES): يفضل استعمال هذا النوع من التخزين عند التغيرات الكبيرة في الحمل ولها نفس مبدأ عمل أحواض تخزين المياه الساخنة المذكورة سابقاً.

❖ أنظمة تخزين الطاقة المحسوسة الصلبة. تنقسم أنظمة التخزين المحسوسة الصلبة إلى ما يلي:

➤ أحواض المواد الصلبة (*Solid Rock bed TES, BTES*): درجة حرارة التشغيل في هذه الأنظمة تتراوح بين ($40 - 70^{\circ}\text{C}$) للإسمنت أو الصخر وأكثر من (160°C) للمعادن ولكن أهم نقطة ضعف في هذه المواد تمكن في صغر الحرارة النوعية لها فهي وسطياً بحدود ($\sim 1200 \text{ kJ/m}^3\text{K}$) مما يعكس القدرة التخزينية الصغيرة لها.

➤ أحواض الثقوب الأرضية (*Borehole TES, BTES*): يفضل استعمالها دائماً في كافة الحالات التي تقع بين *ATES* و *CTES*. تسمى هذه التكنولوجيا بالمبادلات الحرارية الأرضية (*Ground Heat Exchanger*). يمكن استخراج الحرارة من الأرض عن طريق استخدام المضخة الحرارية عندما تكون درجة الحرارة أقل من 40°C مئوية وبشكل مباشر عندما تكون درجة الحرارة بين 40 و 80°C مئوية. يتألف البور هول (*Borehole*) من أنبوب بلاستيكي (من مادة بولايثلين أو بولي بروبيلين) مركب في حفرة عامودية مغلقة من الأسفل، يوضع داخله أنبوبان معدنيان موصولان بكوع على شكل حرف U، قطر الأنبوب الداخلي من 25 إلى 32 ملم وقطر الكوع من 60 إلى 70 ملم ويجري داخل الأنبوب وسيط ناقل للطاقة (حرارة أو برودة). يملأ الفراغ بين الأنبوب البلاستيكي والأنابيب المعدنية بمادة ذات ناقلية عالية مثل حجارة ذات الأسطح الملساء والتي تسمى (*Grout*) للمحافظة على الحرارة لمدة طويلة من الزمن. يمكن وضع أنبوبين أو ثلاثة ضمن الأنبوب البلاستيكي لرفع أداء الدارة. ويمكن استعمال أنابيب لامركزي (*Coaxial or Concentric*) ضمنها أيضاً. عند استخدام أكثر من ثقب عامودي يجب وضع مجمع (*Manifold*) لضمان تدفق منتظم لوسيط نقل الطاقة لكافة الدارات الموجودة. يعتمد انتقال الحرارة بين وسيط نقل الطاقة والمحيط (الأرض) على:

- (1) توضع هذه الأنابيب وتدفق الوسيط فيها.
- (2) معامل التحميل الحراري (*Convective Heat Transfer*) في الأنابيب.
- (3) خواص المواد المستخدمة في نقل الحرارة.

أكبر مجمع لأحواض الثقوب الأرضية هو في جامعة ريتشارد ستوكتون في نيو جورزي في الولايات المتحدة والذي يحتوي على 370 بورهول بعمق 200 متر لكل منها والبعد بينها 4.5 متر وتدفق 4000 غالون بالدقيقة. يبين الجدول (1 - 2) البارامترات المستخدمة من أحواض الثقوب الأرضية.

الجدول (1 - 2) بارامترات أحواض الثقوب الأرضية.

القيمة	بارامتر
100 to 150	قطر الثقب (mm)
30 to 100	عمق الثقب (m)
2 to 4	البعد بين الثقوب (m)
2 to 4	الناقلية الحرارية للأرض (W/mK)
0.5 to 1.0	معدل التدفق (m/s)
20 to 30	الاستطاعة المتوسطة للمتر الطولي (W/m)
-5 to 90	درجة حرارة الدخول والخروج ($^{\circ}C$)

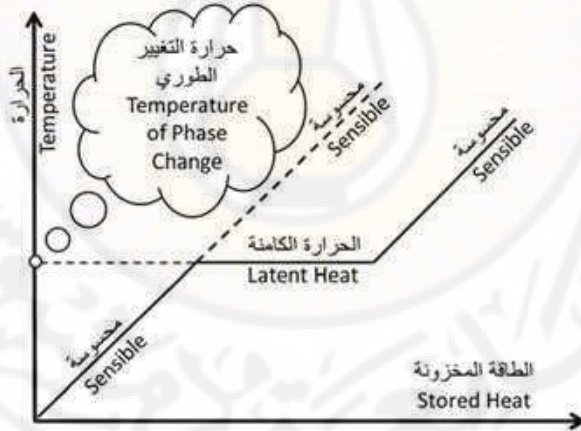
❖ أنظمة تخزين الطاقة المحسوسة المائية والصلبة. يمكن الجمع بين الأنظمة المائية والصلبة معاً على شكل أحواض مشتركة تسمى هذه الأحواض بالأحواض المائية الصلبة (*Gravel-Water TES, GWTES*). تغمر هذه الأحواض ضمن الأرض وتعزل حرارياً. تشحن هذه الأحواض أو تفرغ عن طريق ضخ المياه أو تفرغها فيها مباشرة أو عن طريق

أنابيب بلاستيكية موضوعة على مستويات مختلفة. تكون الحرارة النوعية للخليط الموجود داخل الأحواض والذي يتألف من ماء وحجارة أقل من الماء الموجود في الأحواض المائية السابقة ولهذا السبب فإن حجم هذه الأحواض أكبر بكثير من سابقتها.

2.5.1 أنظمة تخزين الطاقة الكامنة (Latent Thermal Energy Storage).

تعتمد هذه الأنظمة في تخزين الطاقة الحرارية على خاصية التحول الطوري للمواد *Phase Change* لامتصاص أو لطرح الحرارة عند درجة حرارة ثابتة كما هو واضح في الشكل (1 - 14).

تسمى المواد المستخدمة في عملية التخزين الكامن بالمواد المتحولة (المتغيرة) الطور (*Phase Change Materials*).



الشكل (1 - 14) التخزين الكامن.

يمكن التعبير عن كمية الحرارة المخزنة أو المطروحة في هذه الأنظمة بالعلاقة

$$Q_{latent} = m * \Delta h \text{ (kJ)} \quad (9 - 1)$$

حيث أن (m, kg) كتلة وسيط التخزين و $(\Delta h, kJ/kg)$ إنتالبي التحول الطوري لوسيط التخزين. سنقوم بدراسة هذه الأنظمة بالتفصيل لاحقاً لأنها موضوع هذا الكتاب.

6.1 أنظمة تخزين الطاقة الحرارية الكيميائية (*Thermo-Chemical Energy Storage, TCES*).

تنقسم أنظمة تخزين الطاقة الحرارية الكيميائية إلى نوعين (1) أنظمة تخزين تعتمد على تفاعلات كيميائية صافية (*Chemical Reaction*) و (2) أنظمة تخزين تعتمد على تفاعلات كيميائية - حرارية (*Thermochemical Reaction*).

1.6.1 أنظمة تخزين الطاقة الحرارية - الكيميائية.

يتم في التفاعلات الحرارية - الكيميائية تخزين الطاقة الناتجة عن تفكك الرابط الكيميائي في المواد المتفاعلة (*Reactants*) وتحويلها إلى مواد ناتجة (*Products*). يتم تحرير الطاقة المخزنة في التفاعل الكيميائي عن طريق عكس التفاعل وبالتالي تتحول المواد الناتجة إلى مواد متفاعلة. تتميز أنظمة التخزين الطاقوي الكيميائي بكثافة تخزينية عالية (الطاقة المخزنة بالنسبة إلى كمية المادة المستهلكة) بالمقارنة مع باقي أنظمة التخزين. تستخدم أنظمة تخزين الطاقة الحرارية - الكيميائية في التطبيقات طويلة الأمد مثل التخزين الموسمي الشمسي لعدم وجود ضياعات في عملية التخزين ولأن التخزين يتم في درجة حرارة الوسط الخارجي. المبدأ الأساسي في أنظمة التخزين الطاقوي الكيميائي يعتمد على التفاعل الكيميائي العكوس التالي



المعادلة (10 - 1) هي تفاعل غير تلقائي أي أنه يتم فقط عند صرف (امتصاص) كمية من الحرارة (*Endothermic*). نجد أيضاً أن المادة (AB) تمتص طاقة على شكل حرارة وتتحول إلى عنصرين (A, B) يخزنان بشكل منفصل عن بعضهما البعض. التفاعل العكسي

يكون عند دمج العنصرين (A, B) وتحرير الطاقة المخزنة والتي صرفت سابقاً لتشكيل العنصر (AB) . قد يكون العنصر (A) مواد هيدوكسية أو هيدرات أو كربونات أو ماشابه وأما العنصر (B) فقد يكون ماء أو غاز أول أكسيد الكربون أو أمونيا أو هيدروجيناً أو ما شابه ذلك. لا توجد شروط فيزيائية على نوع الطور في التحولات الكيميائية ولكن عادة يكون العنصر (AB) مادة صلبة أو سائلاً أما العنصر (A, B) فقد تكون أي طور (صلب أو سائل أو غاز). لكي يتم التفاعل السابق في اتجاه تشكل العنصر (AB) ، يجب أن تكون طاقة جيبس الحرة (*Gibbs Free Energy*) أكبر من الصفر بحسب القانون الثاني في الترموديناميك أي:

$$dG > 0 \quad (11 - 1)$$

يبين الجدول (1 - 3) بعض المواد الواعدة في أنظمة التخزين الحرارية - الكيميائية.

الجدول (1 - 3) المواد الواعدة في أنظمة التخزين الحراري - الكيميائية.

المادة المتفاعلة	المادة الناتجة الصلبة	المادة الناتجة السائلة	الطاقة	حرارة التفاعل
(AB)	(A)	(B)	(GJ/m^3)	$(^{\circ}C)$
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	$MgSO_4$	$7H_2O$	2.8	122
$FeCO_3$	FeO	CO_2	2.6	180
$Ca(OH)_2$	CaO	H_2O	1.9	479
$Fe(OH)_2$	FeO	H_2O	2.2	150
$CaCO_3$	CaO	CO_2	3.3	837
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$CaSO_4$	$2H_2O$	1.4	89

2.6.1 أنظمة تخزين الطاقة الإحتجازية.

تقسم أنظمة تخزين الطاقة الإحتجازية إلى أنظمة تخزين امتصاصية (*Absorption*) أنظمة تخزين التصاقية أو الإدمصاصية (*Adsorption*). في الأنظمة اللاتصاقية أو الإدمصاصية، كما في الشكل (1 - 15)، تقوم المواد الملتصقة (ذرات الغاز في الشكل) بالتجمع على سطح المواد اللاصقة (الفحم النشط في الشكل) وتشكل طبقة (أو عدة طبقات) ذرية من ذرات المادة الملتصقة. قد تكون المادة الملتصقة سائلاً أو غازاً بينما تكون المادة اللاصقة صلبة أو سائلة. أما في الأنظمة الامتصاصية فيتم احتجاز المادة الممتصة ضمن جزيئات المادة الماصة وتشكيل محلول مناسب كما في المبردات الامتصاصية حيث يتم امتصاص الأمونيا ضمن الماء في المبخرة وتشكيل محلول ماء/الأمونيا ويتم فصل الأمونيا عن الماء قبل دخوله إلى المكثف باستخدام طاقة حرارية خارجية.



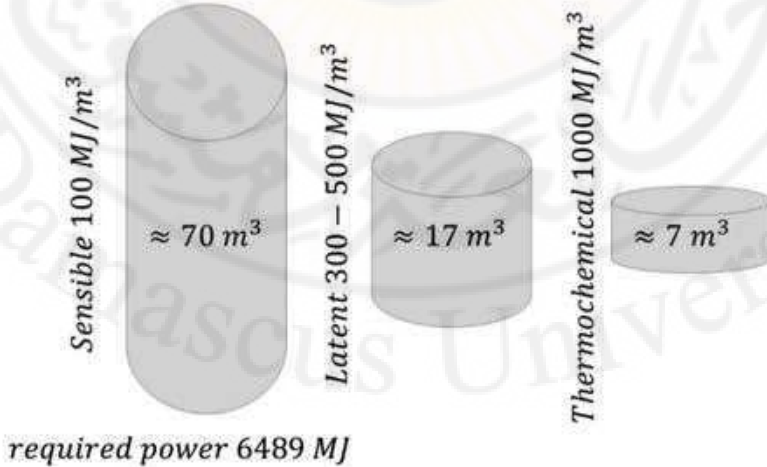
الشكل (1 - 15) العملية الإلتصاقية.

7.1 مقارنة أنظمة تخزين الطاقة.

يمكن المقارنة بين أنظمة التخزين السابقة من حيث درجة حرارة التخزين والقدرة على تخزين الطاقة بالنسبة إلى واحدة الحجم كما يلي:

- مجال درجة الحرارة.
في أنظمة التخزين المحسوسة تصل درجة حرارة التخزين إلى (110°C) في خزانات المياه التقليدية و(50°C) في الأحواض المائية و (400°C) في المواد الإسمنتية أما في أنظمة التخزين الكامنة فتتراوح درجة حرارة التخزين بين ($20 - 40^{\circ}\text{C}$) للمواد البارافينية و($30 - 80^{\circ}\text{C}$) في الأملاح المهدرجة أما في أنظمة التخزين الكيميائي فتتراوح درجة حرارة التخزين بين ($20 - 200^{\circ}\text{C}$).
• القدرة على التخزين.

تكون قدرة أنظمة التخزين المحسوس منخفضة على تخزين الطاقة وتصل إلى ($0.2 \text{ GJ}/\text{m}^3$) أما قدرة أنظمة التخزين الكامن فهي متوسطة وتتراوح بين ($0.3 - 0.5 \text{ GJ}/\text{m}^3$) أما قدرة أنظمة التخزين الكيميائي فهي مرتفعة وتتراوح بين ($0.5 - 3 \text{ GJ}/\text{m}^3$). يوضح الشكل (1 - 16) مثلاً عن الاختلاف بين الأنظمة.



الشكل (1 - 16) الاختلاف بين الأنظمة.

8.1 أمثلة عن أنظمة تخزين الطاقة.

1.8.1 تصميم نظام تخزين طاقي طويل الأمد.

بفرض أن لدينا مبرد باستطاعة (350 kW) يعمل لمدة (1 month = 720 h) ونريد أن نقوم على تخزين كافة الطاقة التبريدية له ضمن خزان دائري لفترة طويلة من الزمن. أحسب حجم الخزان المراد.

الحل: الاستطاعة التبريدية هي

$$\text{Cooling load} = 350 \text{ kW} * 720 \text{ h} = 252000 \text{ kWh}$$

لاستخدام الجليد لهذا النوع من التخزين نفرض أننا نحتاج لكل

$$1 \text{ MJ} = 3 \text{ liters of ice} = 3 \text{ kg}$$

وبالتالي فإن كمية الجليد المراد تخزينها هي

$$\text{Ice required per voulme} = \frac{3 \text{ L}}{1 \text{ MJ}} * 252000 \text{ kWh} * 3.6 \frac{\text{MJ}}{\text{kWh}}$$

$$= 2721600 \text{ liters} = 2722 \text{ m}^3$$

بفرض أن ارتفاع الخزان الدائري هو (2 m) فإن مقطع الخزان الدائري هو

$$A = \frac{2722}{2} = 1361 \text{ m}^2$$

أما القطر فهو

$$D = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} = 42 \text{ m}$$

نلاحظ أن الخزان التبريدي كبير جداً وهذا يؤدي إلى عوائق كبيرة جداً في عمليات التخزين طويل الأمد.

للتأكيد على فرضية كمية الجليد، نفرض أن درجة حرارة الماء الابتدائية (25°C) فنجد أن كمية الحرارة هي مجموع الطاقة الكامن والمحسوس أي

$$Q_{total} = Q_{sens} + Q_{latent}$$

في المعادلة السابقة هناك فرضية مهمة جداً وهي أن الماء يصبح بكامله بدرجة حرارة التحول الطوري ثم تبدأ عملية التحول الطوري إلى جليد أي لا يوجد تداخل بين العمليتين. بفرض أن كثافة الماء والجليد متساوية (1000 kg/m³) تتحول المعادلة

$$Q = m * (|c * \Delta T| + \Delta h_{pc})$$

بالتعويض نجد أن

$$252000kWh * 3600 \frac{sec}{h} = m * (4.814 * 25 + 333)$$

فيكون الحجم المطلوب هو

$$V = 2073 m^3$$

أما إذا تم فرض أن درجة حرارة السائل هي صفر كشرط ابتدائي (لا يوجد أي فعل محسوس) فتكون علاقة كمية الحرارة

$$Q_{total} = Q_{latent}$$

بفرض أن كثافة الماء والجليد متساوية تتحول المعادلة

$$Q = m * \Delta h_{pc}$$

بالتعويض نجد أن

$$252000kWh * 3600 \frac{sec}{h} = m * 333$$

فيكون الحجم هي

$$V = 2724 m^3$$

وهي موافقة للفرضية التي تم تحديدها سابقاً.

2.8.1 تصميم نظام تخزين طاقي قصير الأمد.

من أجل المعطيات نفسها في المسألة السابقة ولكن زمن التخزين (10 h)، احسب حجم الخزان المراد.

الحل: كمية الجليد المراد تخزينها هي

$$\begin{aligned} \text{Ice required per voulme} &= \frac{3 L}{1 MJ} * 3500kWh * 3.6 \frac{MJ}{kWh} \\ &= 37800 \text{ liters} = 37.8 m^3 \end{aligned}$$

بفرض أن ارتفاع الخزان الدائري هو (2 m) فإن مقطع الخزان الدائري هو

$$A = \frac{37.8}{2} = 18.9 m^2$$

أما القطر فهو

$$D = \sqrt{\frac{4A}{\pi}} = 5 \text{ m}$$

نلاحظ أن الخزان التبريدي معتدل الحجم (ولكنه كبير نسبياً أيضاً) وهو أقل بحوالي 8 إلى 9 مرات خزان التبريدي طويل الأمد.

الفصل الثاني

ترموديناميك التخزين الطاقى

*Energy Storage
Thermodynamics*

مقدمة

سنتعرف في هذا الفصل على القوانين الترموديناميكية التي تستخدم في أنظمة التخزين الكامنة. وعلى مبادئ التوازن في الترموديناميك من خلال مبدأ تناقض الطاقة الداخلية ومبدأ تزايد الإنتروبي ونحدد شروط التوازن في الجمل الترموديناميكية. كما سنقوم باستخراج علاقات ماكسويل في الترموديناميك التي تعطي قيم البارامترات الحسابية بدلالة البارامترات القياسية. وسندرس أهمية طاقة جبس الحرة في بدء التحول الطوري وسندرس الترموديناميك الكيميائي الذي يعطي كمية الطاقة الناتجة عن التفاعل وهل هذا التفاعل تلقائي أم لا وسنحدد طاقة جبس في التفاعلات الكيميائية وأسباب وجود النويات ضمن الطور.

الفوائد العلمية من الفصل

إن الأهداف المرجوة من هذا الفصل هي:

- ✓ التعرف على ظاهرة التحول الطوري في كل أشكاله.
- ✓ معرفة القوانين الترموديناميكية وحالات التوازن الترموديناميكي.
- ✓ دراسة علاقات ماكسويل في تحديد البارامترات العامة.
- ✓ اشتقاق طاقة جبس الحرة من العلاقة العامة للقانون الأول في الترموديناميك.
- ✓ حالات طاقة جبس الحرة وكيفية استخدامها في تحديد تلقائية التحول.
- ✓ دراسة الترموديناميك الكيميائي و معادلة طاقة جبس في تحديد اتجاه التفاعل.
- ✓ التعرف على أهمية تشكل النويات في التحول الطوري وسبب وجودها.
- ✓ تأثير السطح الفاصل بين الطورين في تشكل النويات.
- ✓ التعرف على مخططات الطور للمواد.

محتويات هذا الفصل:

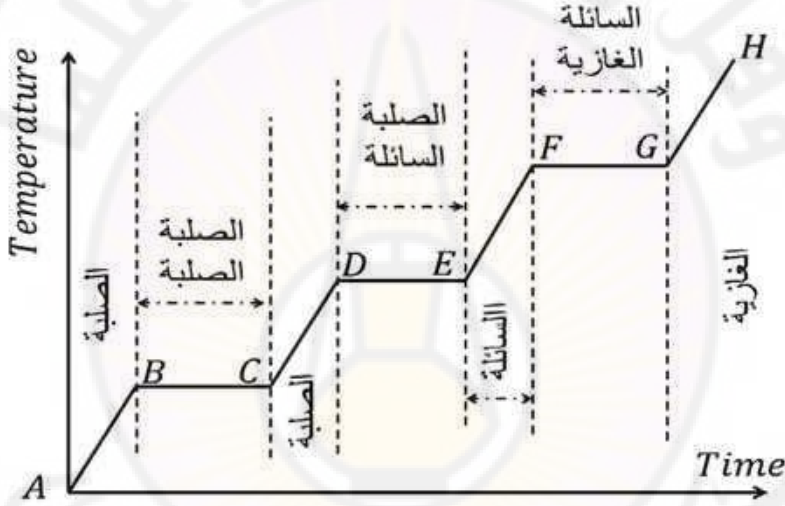
الصفحة

57	1.2	التغيرات الطورية في المادة.
62	1.1.2	التحول الطوري بين الحالة الصلبة والحالة السائلة.
67	2.1.2	التحول الطوري من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية.
68	2.2	قوانين الترموديناميك التوازني العامة.
71	3.2	مبادئ التوازن في الترموديناميك
73	4.2	شروط التوازن الحراري والميكانيكي لطورين.
75	5.2	العلاقات بين البارمترات الترموديناميكية (قوانين ماكسويل).
86	6.2	طاقة جيبس الحرة.
88	1.6.2	طاقة جيبس بدلالة درجة الحرارة.
92	2.6.2	طاقة جيبس بدلالة الضغط.
97	7.2	تأثير المحاليل على درجة حرارة التجمد والغليان.
103	8.2	الترموديناميك الكيميائي - حرارة التفاعل الكيميائي.
109	1.8.2	التغيرات في الطاقة الداخلية والإنتالبي في التفاعلات الكيميائية.
110	2.8.2	التغيرات في الطاقة الداخلية والإنتالبي في التحولات الطورية.
112	9.2	التغير في إنتالبي التشكيل العياري.
114	10.2	التغير في إنتالبي التفاعل العياري.

- 11.2 التغير في إنتروبي التفاعل العياري. 116
- 12.2 حساب الطاقة الحرة لجبس في التفاعل العياري. 118
- 13.2 أهمية النويات في التحول الطوري. 125
- 1.13.2 النمو المتجانس. 125
- 2.13.2 النمو غير المتجانس. 133
- 14.2 تأثير السطح الفاصل في التحول الطوري. 134
- 15.2 المخططات الطورية. 135

1.2 التغيرات الطورية في المادة.

يبين الشكل (2 - 1) أشكال التحولات الطورية التي تطرأ على مادة ما نتيجة ارتفاع درجة حرارتها (زيادة طاقتها الداخلية *Internal Energy*) مع الزمن. التحولات الطورية في المادة هي ثلاثة صلبة وسائلية وغازية.



الشكل (2 - 1) التحولات الطورية في المادة.

✓ تحول صلب - صلب.

نلاحظ من الشكل أن المادة تبدأ من النقطة (A) التي تمثل الحالة الصلبة للمادة. تبدأ المادة بامتصاص الحرارة على شكل محسوس إلى أن تصل إلى النقطة (B). مع الاستمرار في زيادة طاقتها الداخلية (الاستمرار في إضافة الحرارة) تبدأ المادة بالدخول في التحول الطوري الأول وهو تحول صلب - صلب حيث يتم تغيير هيكلية المادة على المستوى الميكروي (الحالة (B - C)). يبقى الصلب في عملية تحول مع استمرار إضافة الحرارة بفعل الطاقة المحسوسة إلى أن يصل إلى النقطة (D) (الحالة (C - D)).

✓ تحول صلب - سائل.

يبدأ الصلب عند النقطة (D) في الذوبان ليبدأ بالدخول في التحول الطوري الثاني وهو تحول صلب - سائل حيث يتحول وبشكل كامل إلى سائل عند النقطة (E). عند النقطة (E) تبدأ عملية غليان السائل وتحوله بفعل الطاقة المحسوسة إلى سائل مشبع عند النقطة (F).

✓ تحول سائل - غاز.

يبدأ السائل عند النقطة (F) بالتحول الطوري الثالث وهو تحول سائل - غاز حيث يتحول السائل وبشكل كامل إلى غاز مشبع عند النقطة (G) (الحالة G - F). مع استمرار إضافة الحرارة عند النقطة (G) يبدأ الغاز المشبع بالتحول وبفعل الطاقة المحسوسة إلى غاز محمص (النقطة H).

العملية العكسية من النقطة (H) إلى النقطة (A) هي عملية طرح حرارة وبالتالي تكاثف. تحسب كمية الطاقة المخزونة أو المطروحة بكافة مراحل التحول على الشكل التالي

$$Q_{Total} = Q_{solid} + Q_{liquid} + Q_{gas} \quad (kJ) \quad (1 - 2)$$

حيث كمية الحرارة اللازمة للتحول في الحالة الصلبة هي

$$Q_{solid} = Q_{solid, sens} + Q_{solid, lat}$$

$$Q_{solid} = \int_{T_A}^{T_B} C_{solid}(T) dT + \Delta H_{B-C} + \int_{T_C}^{T_D} C_{solid}(T) dT + \Delta H_{D-E}$$

حيث (C_{solid}) هي السعة الحرارية للحالة الصلبة و ($\Delta H_{B-C} = \Delta H_{S-S}$) الطاقة الكامنة في التحول من الحالة الصلبة إلى الحالة الصلبة (على المستوى الميكروي للمادة) و (ΔH_{D-E}) الطاقة الكامنة للتحول من الحالة الصلبة إلى السائلة وتسمى حرارة الانصهار (ΔH_{fusion}). كمية الحرارة اللازمة للتحول في الحالة السائلة هي

$$Q_{liquid} = Q_{liquid, sens} + Q_{liquid, lat} \quad (kJ)$$

$$Q_{liquid} = \int_{T_E}^{T_F} C_{liquid}(T) * dT + \Delta H_{F-G}$$

حيث (C_{liquid}) هي السعة الحرارية للحالة السائلة و ($\Delta H_{F-G} = \Delta H_{L-G}$) الطاقة الكامنة للتحويل من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية وتسمى حرارة التبخر (ΔH_{evap}). أما كمية الحرارة اللازمة للتحويل في الحالة الغازية هي

$$Q_{gas} = Q_{gas, sens}$$

$$Q_{gas} = \int_{T_G}^{T_H} C_{P,gas}(T) * dT$$

حيث ($C_{P,gas}$) هي السعة الحرارية للحالة الغازية في الحالة المثالية. بالتعويض في المعادلة (2 - 1) نجد أن كمية الحرارة الكلية هي

$$\begin{aligned} Q = & \int_{T_A}^{T_B} C_s(T) dT + \int_{T_C}^{T_D} C_s(T) dT \\ & + \int_{T_E}^{T_F} C_l(T) dT + \int_{T_G}^{T_H} C_{P,g}(T) dT + \Delta H_{B-C} \\ & + \Delta H_{D-E} + \Delta H_{F-G} \quad (kJ) \end{aligned} \quad (2 - 2)$$

يتم التخزين الطاقى باستخدام فعل التغير الطوري في الأقسام التالية:

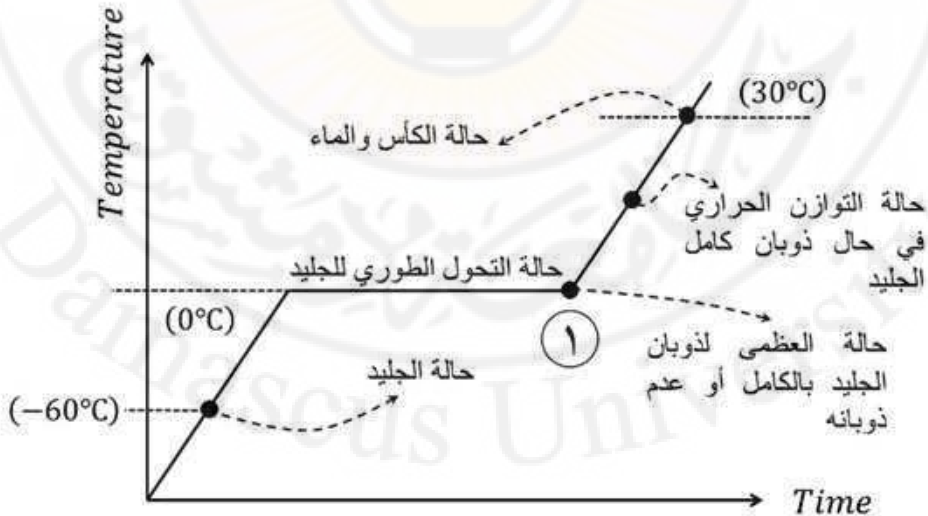
- التغير الطوري في الحالة الصلبة (*Solid-Solid Phase Change*).
- التغير الطوري بين الحالة الصلبة والسائلة (*Solid-Liquid Phase Change*) وهو الأكثر استعمالاً في تخزين الطاقة لأن التغيرات الحجمية تكون صغيرة جداً.
- التغير الطوري بين الحالة السائلة والبخارية (*Liquid-Vapour Phase Change*) وهو الأقل استعمالاً لأن التغيرات الحجمية تكون كبيرة جداً.

المثال التطبيقي 1-2 - حساب كمية الحرارة الناتجة عن التحول الطوري

توضع قطعة من الجليد بكتلة (60 grams) وبدرجة حرارة وقدرها (-60°C) في كأس من الألمنيوم ذات الكتلة (75 grams) ويحتوي على (800 grams) من الماء. درجة حرارة الماء والكأس هي (30°C). الحرارة النوعية للجليد هي ($2.010 \text{ kJ/kg}^{\circ}\text{C}$) وللماء هي ($4.186 \text{ kJ/kg}^{\circ}\text{C}$) والألمنيوم ($0.9 \text{ kJ/kg}^{\circ}\text{C}$) والحرارة الكامنة للماء عند التحول صلب - سائل هي (334 kJ/kg)، أحسب:

1. هل يذوب الجليد بالكامل بالحساب.
2. درجة حرارة التوازن في حالة ذوبان الجليد بالكامل وكمية الجليد المتبقي في حال عدم ذوبانه.

الفرضيات: قطعة الجليد متماسكة ولا يمكن أن تتجزأ، لا يوجد فعل الحمل ضمن الكأس، لا يوجد طور بخاري ضمن المادة اي لا تبخر أو تكثف للماء الموجود في الهواء المحيط، الحرارة النوعية ثابتة.



التحليل: لكي يذوب الثلج بشكل كامل يجب أن تكون كمية الحرارة الناتجة عن ذوبان القطعة بالكامل حتى النقطة (1) كما في الشكل المرافق تساوي كمية الحرارة التي تخفض درجة حرارة الماء والكأس من (30°C) إلى النقطة (1) والتي تساوي الصفر. بالنظر إلى الشكل المرافق ومن تطبيق المعادلة (2 - 2) نجد أن

$$Q = m * \left\{ \int_{T_A}^{T_B} c_s(T) dT + \int_{T_C}^{T_D} c_s(T) dT + \int_{T_E}^{T_F} c_l(T) dT + \int_{T_G}^{T_H} C_{p,g}(T) dT \right\} + m * (\Delta h_{B-C} + \Delta h_{D-E} + \Delta h_{F-G})$$

$$Q_{ice} = Q_{ice,sens} + Q_{ice,melt} = m * \int_{-60}^0 c_s(T) dT + m * (\Delta h_{s-l})$$

$$Q_{ice} = m(c_s * \Delta T + \Delta h_{s-l})$$

$$Q_{ice} = 0.06 * [2.010(0 + 60) + 334]$$

بحساب كميات الحرارة مع الإنتباه إلى الوحدات، نجد أن

$$Q_{ice} = 27.276 \text{ kJ}$$

$$Q_{cup} = Q_{wa,cool} + Q_{al,cool} = m * c * \Delta T_{wa} + m * c * \Delta T_{cup}$$

$$Q_{cup} = 0.8 * 4.186 * (-30) + 0.075 * 0.9 * (-30)$$

$$Q_{cup} = 102.489 \text{ kJ}$$

نلاحظ أن كمية الحرارة اللازمة لخفض درجة حرارة الكأس والماء أكبر بكثير من كمية الحرارة الناتجة عن ذوبان الجليد وبالتالي فإن الجليد يذوب بالكامل. تكون درجة حرارة التوازن النهائية للجملة بدرجة حرارة واحدة بتطبيق المعادلة (2 - 2) نجد أن

$$Q_{ice} = Q_{ice,sens} + Q_{ice,melt} + Q_{wa,sens}$$

$$= m * \int_{-60}^0 c_s(T) dT + m * (\Delta h_{s-l}) + m * \int_0^T c_l(T) dT$$

$$Q_{ice} = m * (c_s * \Delta T + \Delta h_{s-l} + c_l * \Delta T)$$

$$Q_{ice} = 0.06 * [2.010 * (0 + 60) + 334 + 4.186 * (T - 0)]$$

$$Q_{cup} = Q_{water,cool} + Q_{al,cool} = m * c * \Delta T_w + m * c * \Delta T_{cup}$$

$$Q_{cup} = 0.8 * 4.186 * (T - 30) + 0.075 * 0.9 * (T - 30)$$

بمساواة العلاقات نجد أن درجة الحرارة النهائية هي

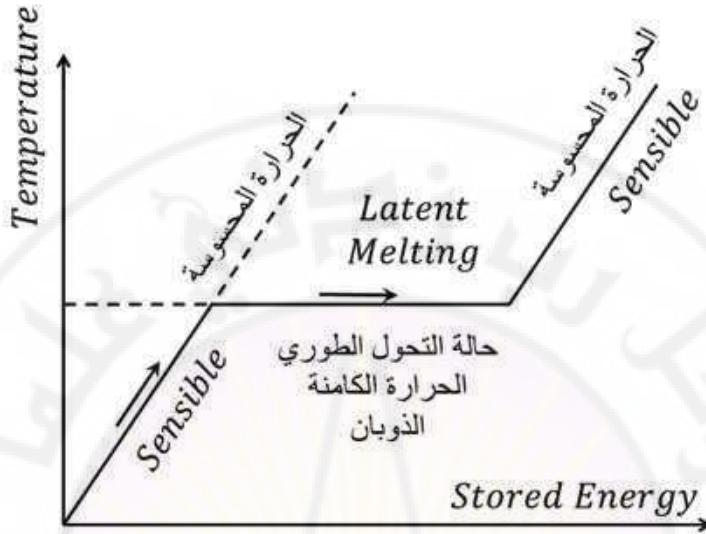
$$T = 20.5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

مناقشة:

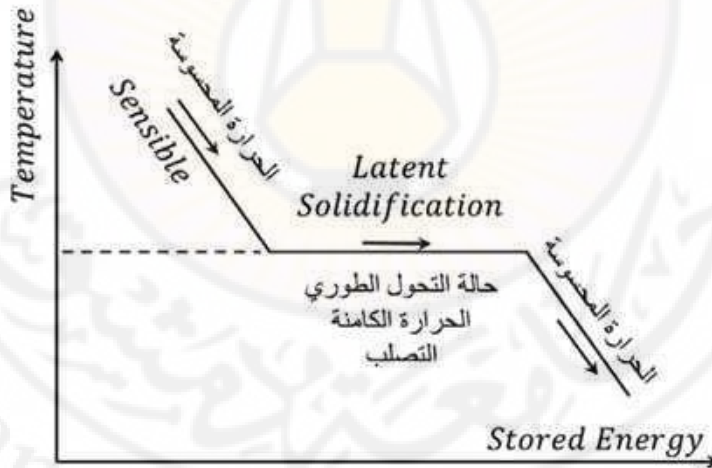
درجة حرارة التوازن هي قريبة من درجة حرارة الكأس لأن كتلة الماء والكأس أكبر بكثير من كتلة الجليد وهذا سبب انزياح درجة حرارة التوازن إلى درجة حرارة الكأس.

1.1.2 التحول الطوري بين الحالة الصلبة والحالة السائلة.

يؤدي التغير الطوري من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة إلى امتصاص كمية كبيرة من الحرارة عن طريق ذوبان (Melting) المادة المتحولة الطور عند درجة حرارة ثابتة تسمى بدرجة حرارة التغير الطوري (Phase Change Temperature) كما في الشكل (2 - 2).



الشكل (2 - 2) حالة ذوبان مثالي للمادة



الشكل (3 - 2) حالة تصلب مثالي للمادة.

يمكن حساب كمية الطاقة المخزنة بدلالة فرق في الإنتالبي (Δh) بين الحالة الصلبة (h_s) والسائلة (h_l) لوسيط التخزين كما في الشكل (3 - 2) وتعطى بالعلاقة:

$$Q = m * \Delta h = m * (h_l - h_s)$$

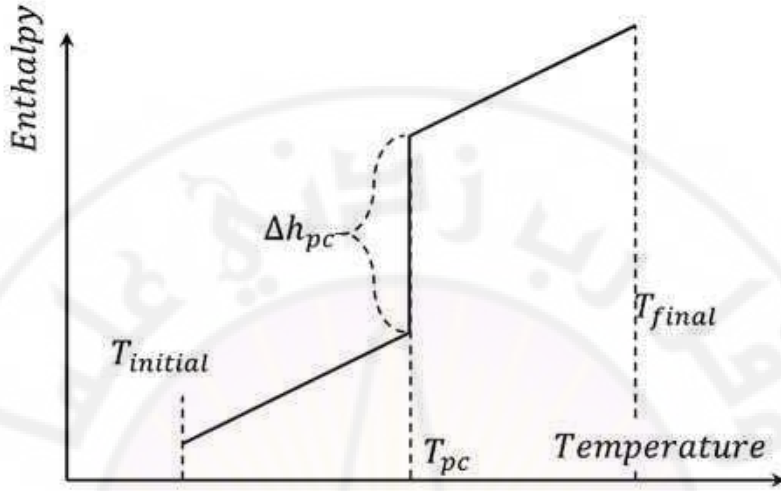
أو يمكن كتابتها بالعلاقة

$$Q = \Delta H_{pc} = m * \Delta h_{pc} = \rho * V * \Delta h_{pc} \quad (kJ) \quad (3-2)$$

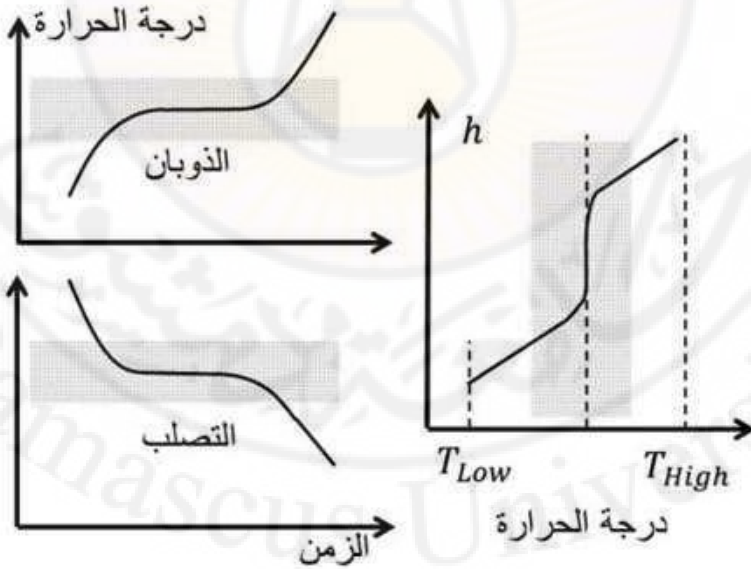
يسمى الفرق في الإنتالبي ما بين الحالة الصلبة والحالة السائلة لوسيط التخزين بإنتالبي الذوبان (*Melting Enthalpy*) أو إنتالبي حرارة الانصهار (*Heat of Fusion*) ويرمز له (Δh_{pc}) حيث أن الرمز (pc) يعبر عن التغير الطوري (*Phase Change*) في المادة. تعطى وحدات إنتالبي الذوبان أو الانصهار بـ (MJ/kg) أو (MJ/m^3) حيث أن الأخيرة هي الأكثر استعمالاً. يعطي الجدول (2-1) درجات حرارة الانصهار وقيمة حرارة الانصهار النوعية (بالنسبة إلى وحدة الكتلة) لمجموعة من المواد المتحولة الطور.

الجدول (2-1) درجة حرارة الانصهار وكمية حرارة الانصهار النوعية لبعض المواد.

المادة	درجة الانصهار		حرارة الانصهار (kJ/kg)
	($^{\circ}C$)	(K)	
هليوم	-269.65	3.5	5.23
هيدروجين	-259.31	13.84	58.6
نتروجين	-209.97	63.18	25.5
أكسجين	-218.79	54.36	13.8
الزئبق	-39	234	11.8
الماء	0.0	273.15	334
الكبريت	119	392	38.1
الرصاص	327.3	600.5	24.5
الكحول الإيثيلي	-114	159	104.2

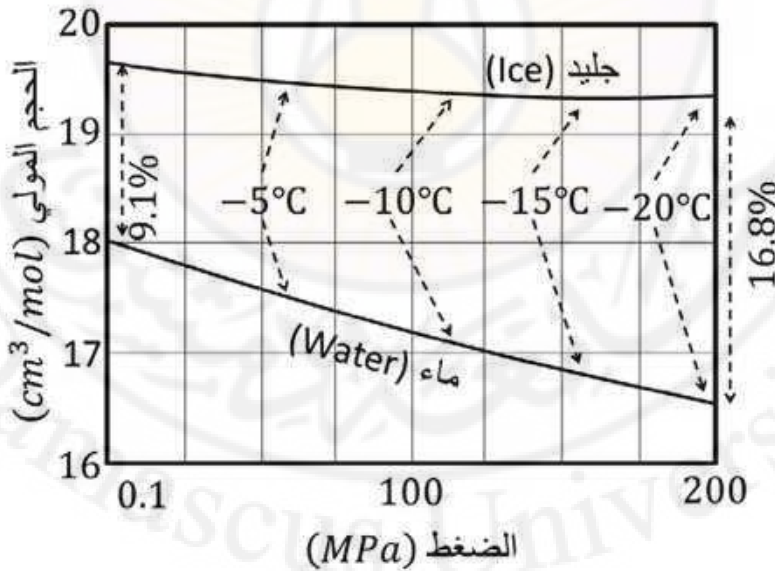


الشكل (2 - 4) التغير المثالي في إنتالبي المادة.



الشكل (2 - 5) المنحنيات الحقيقية للمادة.

يبين الشكل (2 - 4) إنتالبي التحول الطوري مع درجة الحرارة. في الواقع لا يمكن الحصول على المنحنيات المثالية السابق ذكرها لأسباب تتعلق بنوعية المادة وقدرتها على التصلب أو الذوبان عند درجة محددة، لذلك نلاحظ دائماً وجود مجال معين يتم من خلاله الذوبان أو التصلب كما هو واضح في الشكل (2 - 5). أيضاً يجب الانتباه إلى أن المادة في حالة التغير الطوري بين الحالة الصلبة والسائلة تتمدد (التصلب) أو تنكمش (الذوبان) بنسب صغيرة جداً. فعندما يتجمد الماء أو يذوب عند درجة حرارة (0°C) وتحت ضغط جوي نظامي (100 kPa) فإن حجمه يزداد بمقدار (9.1%) وبالتالي فإن زيادة حجم (1.0 m³) من الماء عند درجة حرارة تجمده هي (0.091 m³). يبين الشكل (2 - 6) التغير في حجم الماء عند درجات حرارة مختلفة وضغوط مختلفة حيث يتراوح هذا التغير في الحجم بين 9.1 % و 16.8 % وهي نسب صغيرة جداً يمكن إهمالها عند استعمال الماء كمادة متغيرة الطور.



الشكل (2 - 6) التغير في حجم الماء عند التجمد.

2.1.2 التغير الطوري من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية.

تتم عملية التغير الطوري من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية بفعل التبخر (*Evaporation*) وتتم عملية التغير الطوري من الحالة الغازية إلى الحالة السائلة بفعل التكاثف (*Condensation*). يكون الفرق في الإنتالبي بين الحالة السائلة والغازية كبير جداً فمثلاً تغير إنتالبي الماء بين الحالة السائلة والغازية عند ضغط نظامي يساوي (2257 kJ/kg) . الأنظمة المستخدمة في هذا النوع من التغير الطوري هي:

✓ التبخر في نظام مغلق مع حجم ثابت.

يزداد ضغط البخار المتكون مع زيادة كمية الحرارة الممتصة. ارتفاع ضغط البخار ضمن هذا الحجم الثابت يؤدي إلى ارتفاع في درجة حرارة التغير الطوري وهو غير فعال في أنظمة تخزين الطاقة.

✓ التبخر في نظام مغلق مع ضغط ثابت.

يؤدي امتصاص الحرارة إلى تغير كبير في الحجم المادة وبالتالي فالنظام يكون غير قابل للتطبيق.

✓ التبخر في نظام مفتوح مع ضغط ثابت.

يلغى في هذا النظام تأثير التغيرات الكبيرة في الحجم. يستخدم هذا النوع من الأنظمة وسط آخر في تخزين كتلة البخار الناتجة عن عملية التبخر. في المرحلة الأولى يقوم هذا الوسط (قد يكون وسطاً ملحياً ذا خاصية امتصاصية *Hygroscopic Surface*) على امتصاص البخار الناتج من عملية التبخر كاملاً حيث تسمى هذه العملية بالتبخر والتكاثف المتجانس (*Homogeneous Evaporation - Condensation*) ثم يقوم على طرحه في المرحلة الثانية حيث تسمى هذه العملية بالتبخر والتكاثف غير المتجانس (*Heterogeneous Evaporation - Condensation*).

2.2 قوانين الترموديناميك التوازني العامة.

تستخدم هذه القوانين في التحقق من وجود أي نظام في الطبيعة وقابليته للعمل. قام كل من رودولف كلاسيوس ووليم رانكين ولورد كالفن في عام 1850 بوضع صيغ ثابتة ومستخدمة إلى يومنا هذا للقانونين الأول والثاني في الترموديناميك.

أعطى القانون الصفري في الترموديناميك هذا الاسم لأنه يأتي قبل القانون الأول والثاني في الترموديناميك حيث قام على وضعه العالم فولر *Fowler* في عام 1931. يقول القانون الصفري في الترموديناميك إنه إذا وجد جسمان (غير متصلين) في حالة توازن حراري مع جسم ثالث فإن هذين الجسمين يكونان في حالة توازن حراري فيما بينهما. يمكن أن نعطي هذا القانون صيغة أخرى لها علاقة بدرجة الحرارة والتي تقول إنه إذا وجد جسمان في حالة توازن حراري مع جسم ثالث فيجب أن تكون درجة حرارة كل منهما متساوية. هذا القانون هو الأساس في قياس بارامتر درجة الحرارة حيث يكون الجسم الثالث في هذه الحالة ميزان الحرارة (*Thermometer*).

There exist particulate states (called equilibrium states) of simple systems that, macroscopically, are characterized by the internal energy (U), the volume (V) and the mole

يقول القانون الأول في الترموديناميك بأنه توجد حالة ما تدعى حالة التوازن لنظام بسيط، على المستوى الماكروي (وليس الميكروي)، حيث توصف هذه الحالة بدلالة (1) الطاقة الداخلية و(2) حجم النظام و(3) عدد مولات العناصر المكونة لهذا النظام.

يبدأ القانون الأول في الترموديناميك من قانون انحفاظ الطاقة (*Conservation of Energy*) والذي يقول بأن الطاقة لا تخلق ولا تفنى إنما تتحول من شكل إلى آخر وتبقى كميتها الكلية ثابتة. ينتج عن قانون انحفاظ الطاقة الصيغة الرياضية للقانون الأول في الترموديناميك (*First Law of thermodynamics*) والذي يعبر عن التوازن الكمي (الجبري) في الطاقة أي أن الطاقة هي مقدار كمي (*Quantitative*) يمكن قياسه. يقول القانون الأول في الترموديناميك بأن الطاقة المقدمة إلى نظام ما (E_{in}) مطروحاً منها الطاقة الخارجة منه (E_{out}) تساوي التغير في الطاقة ضمن النظام (ΔE) كما هو واضح في المعادلة التالية

$$E_{in} - E_{out} = \Delta E \quad (kJ) \quad (4 - 2)$$

تؤكد العلاقة (4 - 2) بأن الطاقة هي خاصية ترموديناميكية يمكن قياسها. يمكن أن نفسر بأن الطاقة هي خاصية ترموديناميكية يمكن قياسها إذا فرضنا أن الإنسان يقوم على باستهلاك كمية من الطعام يومياً بقيمة طاقية تعادل 4000 سعرة حرارية أي أن ($E_{in} = 4000 \text{ calories}$) ويطرح يومياً ما يعادل 3000 سعرة حرارية أي أن ($E_{out} = 3000 \text{ calories}$) نتيجة الحركة الدائمة والتعرق والاستقلابات الداخلية التي تحدث ضمن جسمه وما شابه ذلك من تلك العمليات لبقائه حياً فإن كمية الطاقة التي يخزنها الإنسان في جسمه نتيجة التطبيق المباشر للقانون الأول في الترموديناميك في العلاقة (4 - 2) هي (1000) سعرة حرارية أي ($\Delta E = 1000 \text{ calories}$) والتي تتحول في النهاية إلى مواد دهنية مخزنة.

يقول القانون الثاني في الترموديناميك بأنه "يوجد تابع يسمى الإنتروبي يحدد كافة حالات التوازن لنظام ما". تم أيضاً وضع الصيغة الرياضية للقانون الثاني في الترموديناميك

(*Second Law of Thermodynamics*) والذي يؤكد على أن كافة العمليات تحدث في اتجاه تناقص (استهلاك) الطاقة. أي أن الطاقة هي مقدار كمي (*Quantitative*) ونوعي (*Qualitative*) معاً. هنا النوعية تعني مدى الاستفادة من الطاقة المستهلكة. في القرن التاسع عشر ومع بداية القرن العشرين ظهرت معادلتان رياضيتان للقانون الثاني في الترموديناميك وهما:

- تزايد الإنتروبي في الأنظمة الماكروية المعزولة ويعطى بالعلاقة

$$(dS)_{iso} \geq 0 \quad (kJ) \quad (5 - 2)$$

- تناقص طاقة جيبس الحرة في الأنظمة الماكروية الإيزوبارية والإيزوثرمية ويعطى بالعلاقة

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (kJ) \quad (6 - 2)$$

سيتم شرح العلاقة (5 - 2) و العلاقة (6 - 2) بالتفصيل لاحقاً.

يقول القانون الثالث في الترموديناميك بأن الإنتروبي لمادة متجانسة كرسطالية يساوي الصفر عندما تكون تلك المادة بدرجة حرارة الصفر المطلق.

The entropy of any systems vanishes in the state for which equation (2 - 7) satisfies

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, N_2, \dots, N_r} = 0 \quad (7 - 2)$$

يعطى إنتروبي الماء المشبع في جداول بخار الماء عند درجة حرارة (0.01°C) القيمة صفر وتكون القيمة الموجبة في قياس قيم إنتروبي الماء أيضا يعطى إنتروبي السائل المشبع لغاز

الفريون (134A) عند درجة حرارة (-40°C) القيمة صفر وتكون القيمة المرجعية في قياس قيم إنتروبي غاز الفريون (134A). قيم الإنتروبي تحت هذه المرجعيات تكون سالبة.

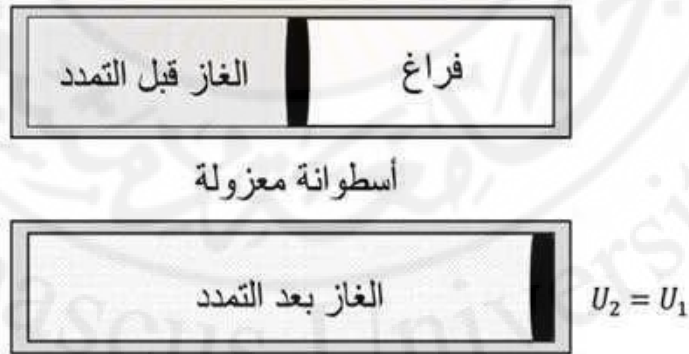
3.2 مبادئ التوازن في الترموديناميك.

يمكن أن يمثل التوازن في الترموديناميك لأي نظام في الطبيعة بمبدأين مهمين، هذان المبدأان هما:

- مبدأ تزايد للإنتروبي *Entropy Maximum* مع ثبات الطاقة الداخلية.
- مبدأ انخفاض قيمة الطاقة الداخلية *Energy Minimum* مع ثبات الإنتروبي.

يعطى مبدأ تزايد الإنتروبي بالمثال التالي: بفرض أن لدينا أسطوانة معزولة ومقسومة إلى قسمين كما في الشكل (2 - 7)

مبدأ تعظيم الإنتروبي



الشكل (2 - 7) مبدأ تعظيم الإنتروبي مع ثبات الطاقة الداخلية.

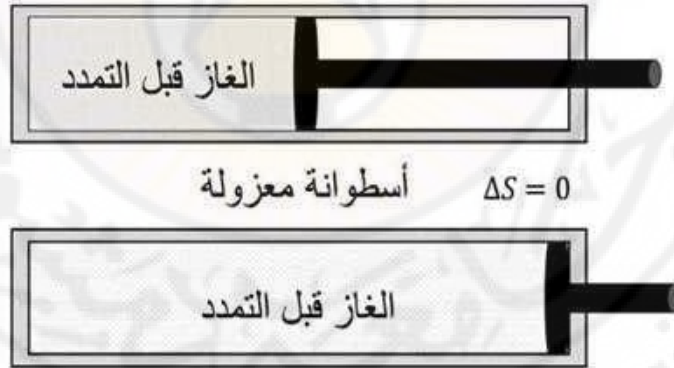
القسم الأول خال تماماً من أي غاز والقسم الثاني يحتوي على غاز ببارامترات معينة. لنفرض أن الفاصل تمت إزالته وبشكل فوري فسيقوم الغاز بالتمدد بشكل أدياباتي (لأن الأسطوانة معزولة) ويملاً كامل الأسطوانة وبالتالي تزداد عشوائية النظام (الغاز) ويزداد معها الإنتروبي وتبقى الطاقة الداخلية ثابتة بحسب القانون الأول في الترموديناميك

$$Q - W = \Delta U = U_2 - U_1$$

$$U_2 = U_1$$

ويعطى مبدأ تقليل الطاقة الداخلية بالمثال التالي: بفرض أن لدينا أسطوانة - مكبس معزولة كما في الشكل (2 - 8).

مبدأ تقليل الطاقة الداخلية



الشكل (2 - 8) مبدأ تقليل الطاقة الداخلية مع ثبات الإنتروبي.

يقوم الغاز في القسم الأول بالتمدد أدياباتياً (لأن الأسطوانة معزولة) ومن دون احتكاك (التغير في الإنتروبي يساوي الصفر أي أن الإنتروبي بين الحالة الأولى والثانية ثابت) ويدفع المكبس

إلى الخارج ليصل بعد فترة زمنية معينة إلى حالة توازن مع المحيط (الضغط داخل الأسطوانة يساوي الضغط خارجها) وبالتالي تنخفض الطاقة الداخلية للغاز مع ثبات الإنتروبي بحسب القانون الأول في الترموديناميك

$$Q - W_b = \Delta U = U_2 - U_1$$

$$W_b = U_1 - U_2 < 0$$

4.2 شروط التوازن الحراري والميكانيكي لطورين.

بفرض أن لدينا نظاماً بحجم ثابت يتألف من نظامين صلب وسائل باتصال مباشر، في حال التوازن الحراري المثالي يكون التغير في الإنتروبي يساوي الصفر أي أن الإنتروبي لهذا النظام هو مجموع الإنتروبي للنظامين أي

$$S = S^S + S^L = 0$$

$$dS = dS^S + dS^L = 0$$

$$S = S(V, U)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S^S}{\partial U^S} \right)_V dU^S + \left(\frac{\partial S^L}{\partial U^L} \right)_V dU^L = 0$$

من قوانين ماكسويل (المشروحة لاحقاً) نجد أن

$$dS = \frac{1}{T^S} dU^S + \frac{1}{T^L} dU^L = 0$$

التوازن الطاقى للطورين يقول إن

$$dU^S + dU^L = 0$$

$$dU^S = -dU^L \quad \text{or} \quad -dU^S = dU^L$$

أي أن شرط التوازن الحراري

$$dS = \left(\frac{1}{T^L} - \frac{1}{T^S} \right) dU^L = \left(\frac{1}{T^S} - \frac{1}{T^L} \right) dU^S = 0$$

$$\frac{1}{T^L} - \frac{1}{T^S} = 0 \rightarrow T^S = T^L$$

وليكون التحول من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة (عملية تجمد) يجب أن يكون التغير في الإنتروبي موجباً للمعادلة التالية أي

$$dS = \left(\frac{1}{T^S} - \frac{1}{T^L} \right) dU^S > 0$$

$$T^L > T^S$$

$$dU^L < 0 \text{ و } dU^S > 0$$

والعكس صحيح. الآن بفرض أن لدينا نظاماً يتألف من نظامين منفصلين بحاجز مرن أو قابل للحركة وفي حال التوازن الحراري المثالي، يكون التغير في الإنتروبي يساوي الصفر أي أن الإنتروبي لهذا النظام هو مجموع الإنتروبي للنظامين أي

$$S = S^S + S^L$$

$$dS = dS^S + dS^L = 0$$

$$S = S(V, U)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S^S}{\partial U^S} \right)_V dU^S + \left(\frac{\partial S^S}{\partial V^S} \right)_U dV^S + \left(\frac{\partial S^L}{\partial U^L} \right)_V dU^L + \left(\frac{\partial S^L}{\partial V^L} \right)_U dV^L = 0$$

أيضاً من معادلات ماكسويل (المشروحة لاحقاً) تتحول العلاقة إلى

$$dS = \frac{1}{T^S} dU^S - \frac{P^S}{T^S} dV^S + \frac{1}{T^L} dU^L - \frac{P^L}{T^L} dV^L$$

$$-dU^S = dU^L \quad \text{و} \quad -dV^S = dV^L$$

$$dS = \left(\frac{1}{T^L} - \frac{1}{T^S} \right) dU^L + \left(\frac{P^L}{T^L} - \frac{P^S}{T^S} \right) dV^L = 0$$

نحصل من شرط التوازن الحراري على شرط التوازن الميكانيكي

$$T^S = T^L$$

$$\left(\frac{P^L}{T^L} - \frac{P^S}{T^S} \right) = 0 \rightarrow P^S = P^L$$

5.2 العلاقات بين البارامترات الترموديناميكية (قوانين ماكسويل).

العلاقات التي تربط المشتق التفاضلي (*Partial Derivatives*) لبارامترات الضغط والحجم النوعي ودرجة الحرارة والإنتروبي لنظام بسيط قابل للانضغاط تسمى بعلاقات ماكسويل. نحصل على هذه العلاقات من مجموعة من المعادلات التي سبق شرحها وهي علاقة (TdS) المشهورة والتي حصلنا عليها من تطبيق القانون الأول في الترموديناميك لعملية عكوسة واعتبرنا أن كمية الحرارة يمكن أن تمثل بالإنتروبي

$$T * dS = dU + P * dV$$

• علاقة الطاقة الداخلية.

من علاقة القانون الأول في الترموديناميك وعلاقة (TdS) نجد أن التغير في الطاقة الداخلية هو

$$dU = T * dS - P * dV \quad (8 - 2)$$

أي أن الطاقة الداخلية تابع طبيعي (Thermodynamic Potential Function) لكل من الإنتروبي والحجم

$$U = U(S, V)$$

مفاضلة المعادلات السابقة

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

بالمقارنة نجد أن

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad (9 - 2)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (10 - 2)$$

باستخدام التفاضل الثاني للتابع الطبيعي لبارامتر الطاقة الداخلية نجد

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$$

$$\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$$

وباستخدام المعادلات (9 - 2) و (10 - 2) نجد

$$-\frac{\partial P}{\partial S} = \frac{\partial T}{\partial V} \quad \leftarrow U \quad (11 - 2)$$

• علاقة الإنتالبي.

باستخدام علاقة مايير وبمفاضلتها نجد أن التغير في الإنتالبي هو

$$dH = dU + d(P * V)$$

$$dH = (dU + P * dV) + V * dP$$

بتعويض علاقة التغير في الطاقة الداخلية من المعادلة (2 - 8) في معادلة الإنتالبي فنجد

$$dH = T * dS + V * dP$$

اي

$$dH = T * dS + V * dP \quad (2 - 12)$$

أي أن الإنتالبي تابع طبيعي (Thermodynamic Potential Function) لكل من الإنتروبي والضغط

$$H = H(S, P)$$

مفاضلة المعادلات السابقة

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP$$

بالمقارنة نجد أن

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T \quad (2 - 13)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V \quad (2 - 14)$$

باستخدام التفافس الثاني للتابع الطبيعي لبارامتر الإنتالبي نجد

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} = \frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S}$$

$$\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P$$

وباستخدام المعادلات (2-13) و(2-14) نجد

$$\frac{\partial T}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial S} \quad \leftarrow \quad H \quad (2-15)$$

• علاقة هلمهولتز.

وجدنا من علاقة (Tds) أيضاً بارامترات إضافية وهي بارامتر هلمهولتز ($Helmholtz$ Function) والذي يرمز له (A) والذي يعطى بالشكل

$$A = U - T * S$$

بمفاضلة معادلة هلمهولتز نجد

$$dA = dU - T * dS - S * dT$$

بتعويض علاقة التغير في الطاقة الداخلية من المعادلة (2-8) في معادلة هلمهولتز فنجد

$$dA = (T * dS - P * dV) - T * dS - S * dT$$

أي

$$dA = -S * dT - P * dV \quad (2-16)$$

أي أن هلمهولتز تابع طبيعي ($Thermodynamic Potential Function$) لكل من الحجم ودرجة الحرارة

$$A = A(T, V)$$

مفاضلة المعادلات السابقة

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV$$

بالمقارنة نجد أن

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad (17 - 2)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad (18 - 2)$$

باستخدام التفاضل الثاني للتابع الطبيعي لبارامتر هلمهولتز نجد

$$\frac{\partial^2 A}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 A}{\partial V \partial T}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V$$

وباستخدام المعادلات (17 - 2) و (18 - 2) نجد

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial V} \quad \leftarrow \quad A \quad (19 - 2)$$

• علاقة جيبس.

وجدنا من علاقة (Tds) بارامتر جيبس (Gibbs Function) والذي يرمز له (G) والذي يعطى بالشكل

$$G = H - T * S$$

بمفاضلة معادلة جيبس نجد أن

$$dG = dH - T * dS - S * dT$$

بتعويض علاقة التغير في الإنتالبي من المعادلة (2 - 12) في معادلة جيبس نجد

$$dG = (T * dS + V * dP) - T * dS - S * dT$$

$$dG = -S * dT + V * dP \quad (20 - 2)$$

أي أن جيبس تابع طبيعي *Thermodynamic Potential Function* لكل من الضغط ودرجة الحرارة

$$G = G(T, P)$$

مفاضلة المعادلات السابقة

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T dP$$

بالمقارنة نجد أن

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (21 - 2)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (22 - 2)$$

باستخدام التفاصيل الثاني للتابع الطبيعي لبارامتر جيبس نجد

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

وباستخدام المعادلات (21 - 2) و (22 - 2) نجد

$$\frac{\partial V}{\partial T} = - \frac{\partial S}{\partial P} \quad \leftarrow \quad G \quad (23 - 2)$$

تسمى هذه العلاقات (21 - 2) و (22 - 2) و (23 - 2) بعلاقات ماكسويل (Maxwell's Relationship) لنظام بسيط قابل للانضغاط.

Function	Differential Equation	Maxwell Relation
$U = U(S, V)$	$dU = -P * dV + T * dS$	$-\frac{\partial P}{\partial S} = \frac{\partial T}{\partial V}$
$H = H(S, P)$	$dH = V * dP + T * dS$	$\frac{\partial T}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial S}$
$A = A(T, V)$	$dA = -P * dV - S * dT$	$\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial P}{\partial T}$
$G = G(T, P)$	$dG = V * dP - S * dT$	$-\frac{\partial S}{\partial P} = \frac{\partial V}{\partial T}$

هذه العلاقات مهمة جداً لأنها تعطي إمكانية تحديد الطاقة الداخلية والإنتالبي والإنتروبي وهلمهولتس وجبس بدلالة الضغط ودرجة الحرارة والحجم النوعي. وهي بارامترات يمكن قياسها تجريبياً.

نلاحظ من العلاقات السابقة أنها تتعلق بحساب التغير في الإنتروبي فقط كبارامتر غير قياسي. يمكن استخدام المربع الترموديناميك (*Thermodynamic Square*) كما هو واضح في الشكل (2 - 9) من أجل معرفة المعادلات التفاضلية و علاقات ماكسويل كما يلي:

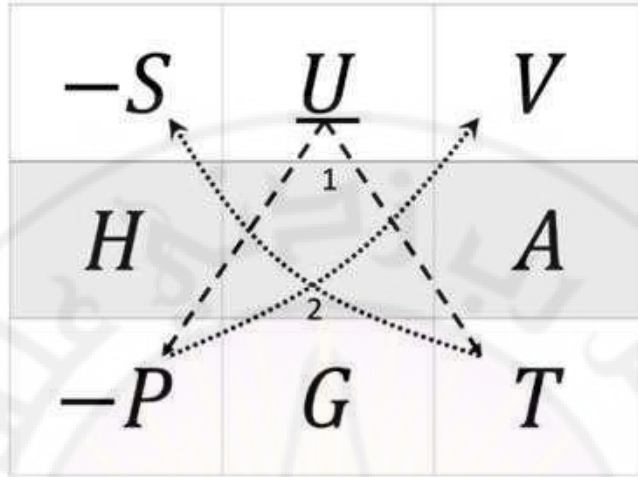
$-S$	U	V
H		A
$-P$	G	T

Great Physicists Have Studied Under Very Active Teachers

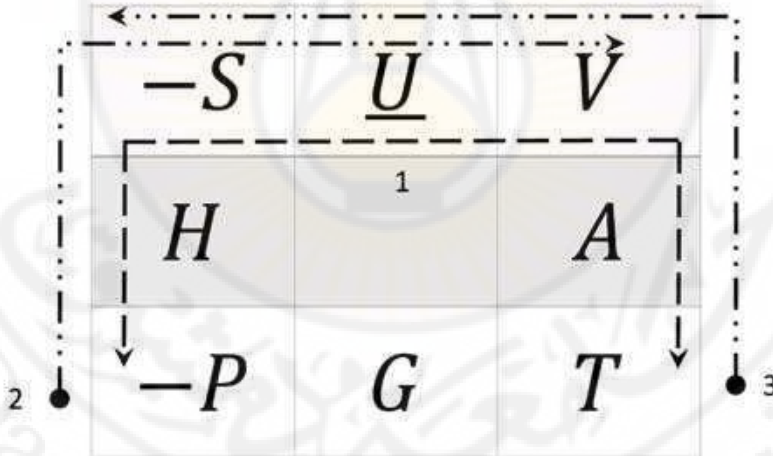
الشكل (2 - 9) المربع الترموديناميكي.

فمثلاً لإيجاد المعادلة التفاضلية للبارامتر الطاقة الداخلية نأخذ الزوايا لمقابلة للبارامتر وهي $(-P)$ و (T) وتكون الثوابت في المعادلة التفاضلية (نلاحظ أننا أخذنا الإشارات مع البارامترات) ثم نأخذ الزوايا المقابلة للثوابت بشكل تكون البارامترات التفاضلية في المعادلة (نلاحظ أننا لم نأخذ الإشارات مع البارامترات التي تم تفاضلها) كما في الشكل (2 - 10).

$$dU = T * dS - P * dV$$



الشكل (10 - 2) المعادلة التفاضلية لبارامتر الطاقة الداخلية.



الشكل (11 - 2) معادلات ماكسويل لبارامتر الطاقة الداخلية.

أما علاقة ماكسويل للطاقة الداخلية فتوجد بأخذ شكل (U) يشمل فيه الطاقة الداخلية كما في الشكل (11 - 2) ومؤشر بالرمز (1) ثم نبدأ بأطراف الحرف (U) الحرة بكتابة معادلات ماكسويل مع أخذ إشارة الحد الأول كما هو مؤشر بالرمز (2) و(3) كما يلي:

$$\left(\frac{\partial(-P)}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$$

المثال التطبيقي 2-2 - التحقق من معادلات ماكسويل

تحقق من معادلات ماكسويل لبخار الماء بدرجة حرارة (250°C) وضغط (300 kPa).

التحليل: لو وجدت المعادلات التحليلية التي تربط بين الإنتروبي والضغط عند درجة حرارة ثابتة وبين الحجم النوعي ودرجة الحرارة عند ضغط ثابت لبخار الماء لكان بالإمكان استخدام معادلات ماكسويل بالشكل التفاضلي الجزئي ولكن عدم وجود هذه المعادلات يجعلنا نستبدل الشكل التفاضلي الجزئي (∂) بالشكل التفاضلي الخطي (Δ). تتحول المعادلة التالية

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

إلى

$$\left(\frac{\Delta S}{\Delta P}\right)_{T=250^\circ\text{C}} \cong -\left(\frac{\Delta v}{\Delta T}\right)_{P=300\text{ kPa}}$$

من جداول بخار الماء نجد أن الحالة (250°C, 300 kPa) هي بخار محمص لأن

$$T_{\text{sat}} = 133.54^\circ\text{C} < T = 250^\circ\text{C}$$

نستعمل جداول بخار الماء للحصول على القيم المطلوبة في هذا التفاضل الخطي بحيث يكون التقريب الخطي لدرجة حرارة بين (200°C – 300°C) والتقريب الخطي للضغط بين (200 kPa – 400 kPa) وبالتالي

$$\left(\frac{S_{400 \text{ kPa}} - S_{200 \text{ kPa}}}{400 \text{ kPa} - 200 \text{ kPa}} \right)_{T=250^\circ\text{C}} \cong \left(\frac{v_{300^\circ\text{C}} - v_{200^\circ\text{C}}}{300^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}} \right)_{P=300 \text{ kPa}}$$

من جداول البخار المحمص نجد أن القيم هي

$$S_{400 \text{ kPa}@250^\circ\text{C}} = 7.371 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$$

$$S_{200 \text{ kPa}@250^\circ\text{C}} = 7.702 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$$

$$v_{300^\circ\text{C}@300 \text{ kPa}} = 0.875 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

$$v_{200^\circ\text{C}@300 \text{ kPa}} = 0.7161 \frac{\text{m}^3}{\text{kg}}$$

بالتعويض نجد

$$\frac{(7.371 - 7.702) \text{ kJ/kg K}}{(400 - 200) \text{ kPa}} \cong \frac{(0.875 - 0.7161) \text{ m}^3/\text{kg}}{(300 - 200)^\circ\text{C}}$$

$$-0.001655 \text{ m}^3/\text{kg K} \cong -0.001589 \text{ m}^3/\text{kg K}$$

حيث أن $(K = ^\circ\text{C})$ هي نفسها في الشكل التفاضلي. الفرق بين القيمتين هو حوالي 4% وهو عائد إلى استعمال التفاضل الخطي بدلا من التفاضل الجزئي وبالتالي فإن معادلة ماكسويل هي محققة.

مناقشة:

نلاحظ أننا يمكن أن نحسب التغير في الإنتروبي $(\partial s \cong \Delta s)$ لنظام بسيط قابل للانضغاط من خلال معرفة بارامترات الضغط و الحجم النوعي ودرجة الحرارة باستخدام معادلات ماكسويل ذات الشكل التفاضلي الجزئي.

6.2 طاقة جيبس الحرة (Gibbs Free Energy).

تعطي العلاقة المشهورة، علاقة $(T * ds)$ ، طاقة جيبس الحرة. العلاقة تكتب بالشكل التالي:

$$dU + PdV - T * dS \leq 0 \quad (kJ) \quad (24 - 2)$$

العلاقة (24 - 2) هي علاقة مهمة في معرفة ما إذا كانت أي عملية حقيقية تحدث بشكل تلقائي (Spontaneous Process) أم لا وتحقق القانون الثاني في الترموديناميك. أهم حالة من حالات هذه العلاقة هي عندما تكون العملية ضمن النظام إيزوبارية $(P = P_{sur} = const)$ وإيزوثرمية $(T = T_{sur} = const)$ والتي تعطي طاقة جيبس الحرة (Gibbs Free Energy) بحسب العلاقة:

$$G = H - TS \quad (25 - 2)$$

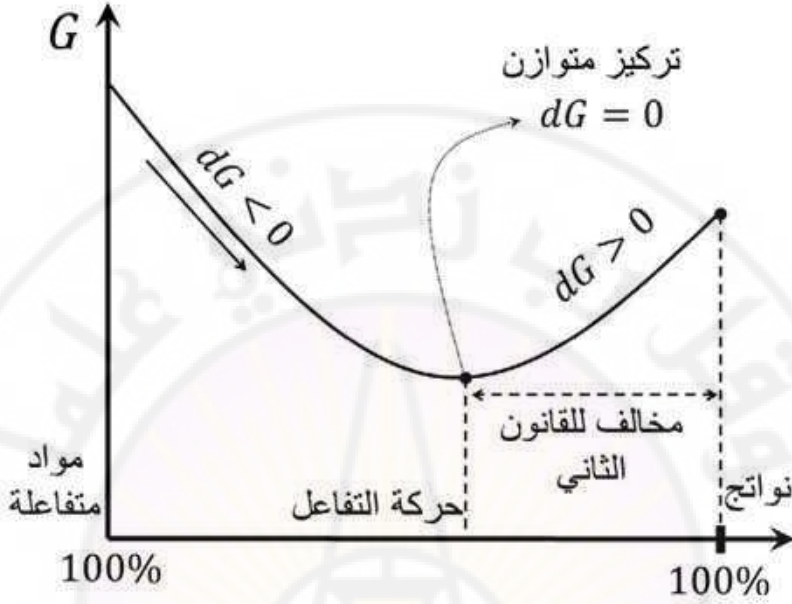
$$d(G) \leq 0 \quad (kJ)$$

أو تكتب بالشكل

$$d(G) = G_2 - G_1 \leq 0 \quad (kJ) \quad (26 - 2)$$

أي أن النظام يتحرك في اتجاه إتمام العملية عندما يكون التغير في قيمة جيبس أصغر من الصفر. في التفاعلات الكيميائية أو في التحولات الطورية نستخدم علاقة طاقة جيبس لمعرفة حركة التفاعل. يبين الشكل (2 - 12) أن التفاعل الكيميائي (أو التحول الطوري) عند درجة حرارة معينة وضغط معين يتحرك في اتجاه تناقص طاقة جيبس إلى أن يصل إلى أصغر قيمة له وهي الصفر. أصغر قيمة لطاقة جيبس هي عندما يصل التفاعل الكيميائي إلى حالة التوازن الكيميائي أي عندما تكون المعادلة محققة للصفر

$$(dG)_{T,P} = 0 \quad (kJ) \quad (27 - 2)$$



الشكل (2 - 12) علاقة جيبس مع حركة التفاعل.

تبدأ التحولات الطورية في المادة عندما تكون الهيكلية الداخلية للمادة في حالة عدم الاستقرار (*Unstable*) أو نصف مستقرة (*Metastable*) أي عندما تكون درجة الحرارة أقل من الصفر مئوية تكون طاقة جيبس للطور الصلب أقل من السائل والبخار في الماء النقي. المعنى الفيزيائي لطاقة جيبس يظهر من القانون الأول في الترموديناميك بالشكل التفاضلي

$$T * dS - (P * dV + \delta W_{other}) = dU$$

باعتبار ان الضغط ثابت درجة الحرارة ثابتة تتحول العلاقة إلى

$$-\delta W_{other} = dU + d(P * V) - d(T * S)$$

$$-\delta W_{other} = dH - d(T * S) = dG$$

في الأنظمة الحقيقية يكون

$$dG \leq -\delta W_{other}$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 \leq -W_{other}$$

من المعادلة السابقة يمكن أن نلاحظ أنه يمكن أن نزيد من طاقة جيبس في نظام ما عند ضغط ثابت ودرجة حرارة ثابتة بصرف عمل على النظام (*Work Done on the System*) وهي أكبر قيمة ممكنة ضمن النظام.

1.6.2 طاقة جيبس بدلالة درجة الحرارة.

عندما تكون درجة الحرارة ثابتة فإن تفاضل طاقة جيبس الحرة، والموضحة في العلاقة (20 - 2)، تصبح

$$dG = -S * dT + V * dP$$

$$dG \cong V * dP$$

$$G(T, P_2) - G(T, P_1) \cong V * (P_2 - P_1)$$

عندما تكون درجة الحرارة متغيرة فيمكن رسم العلاقة بين طاقة جيبس ودرجة الحرارة لكل طور من أطوار المادة بدلالة الحرارة النوعية عند ضغط ثابت. الإنتالبي بدلالة الحرارة النوعية يعطي بالعلاقة:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

أي يمكن حساب الإنتالبي من العلاقة

$$H = \int_{298}^T C_p dT$$

أما العلاقة بين الإنتروبي والحرارة النوعية تعطى من معادلات ماكسويل بالشكل

$$\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

أي يمكن حساب الإنتالبي من العلاقة

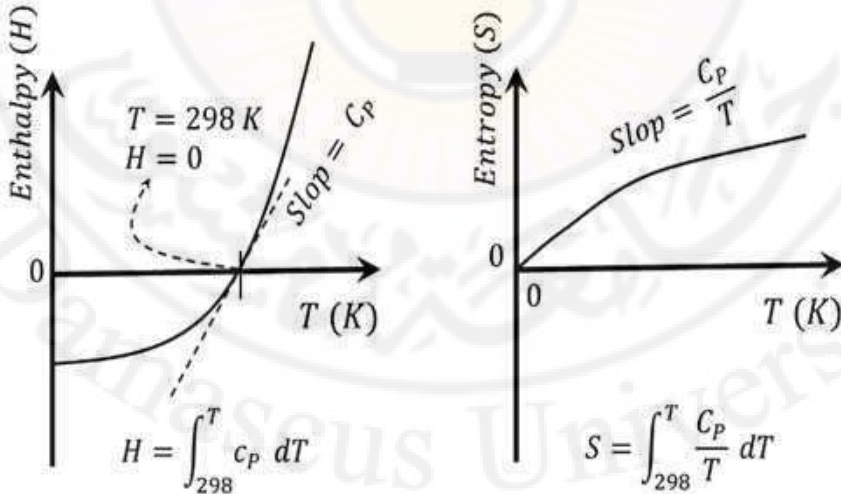
$$S = \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT$$

يمكن رسم هذه العلاقات بالشكل (2 - 13) ويمكن جمعها كما في الشكل (2 - 14). نجد من الشكل السابق أن الفرق بين خط الإنتالبي وخط جيبس هو قيمة الجداء $(T * S)$. الشكل التفاضلي لطاقة جيبس الحرة تعطى بالعلاقة

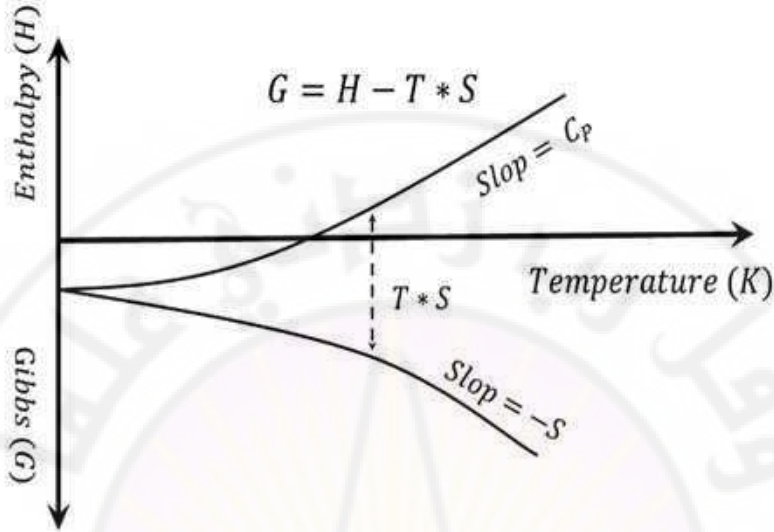
$$dG = dH - d(T * S)$$

$$dG = dU + d(P * V) - d(T * S)$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$



الشكل (2 - 13) العلاقة بين الإنتالبي والإنتروبي بدلالة درجة الحرارة.



الشكل (2 - 14) العلاقة بين جيبس والإنتالبي لطور واحد.

ولكن من علاقة $(T * ds)$ المثالية نجد أن

$$dU + PdV - TdS = 0$$

أي

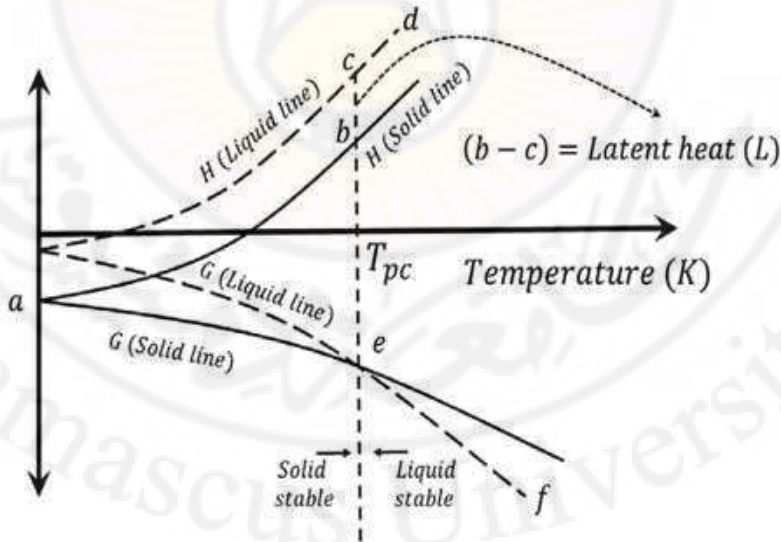
$$dG = VdP - SdT$$

وعند ثبات الضغط تصبح العلاقة

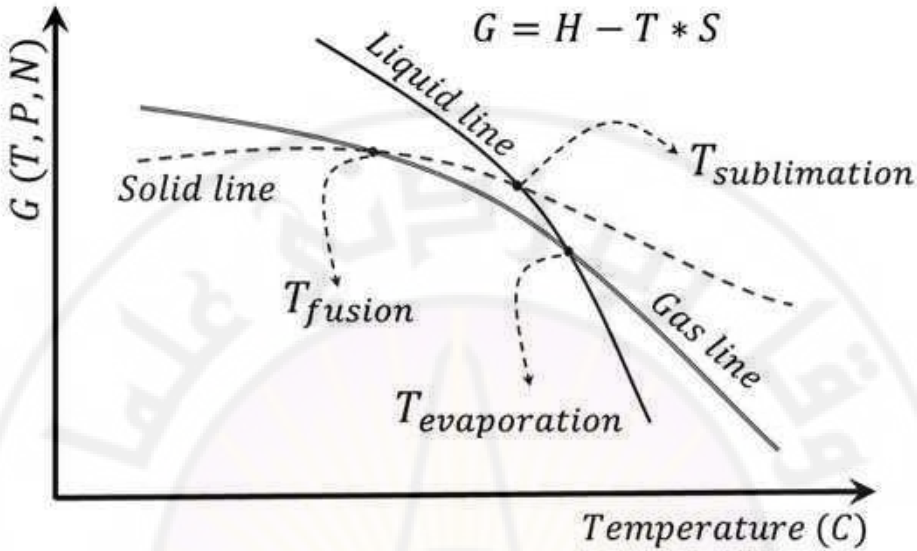
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (2 - 28)$$

نلاحظ من العلاقة (2 - 28) أن طاقة جيبس تتناقص مع زيادة درجة الحرارة بمعدل $(-S)$. ويمكن مشاهدة خطوط السائل والصلب كما في الشكل (2 - 15) خطوط السائل (خط مصمت) وخطوط الصلب (خط مقطع) لكل من الإنتالبي وطاقة جيبس الحرة. الإنتالبي لخط

السائل أعلى دائماً من الإنتالبي لخط الصلب وطاقة جيبس للخط السائل أعلى من طاقة جيبس للخط الصلب ولكن طاقة جيبس تتقاطع عند النقطة (e) مع خط السائل والسبب في ذلك أن طاقة جيبس تتناقص بسرعة بسبب أن الإنتروبي للسائل يزداد بسرعة مع ازدياد درجة الحرارة وبعكس الصلب مما يؤدي إلى تناقص طاقة جيبس بشكل أسرع من الصلب. هنا توجد حالتان يمكن ملاحظتهما، في الحالة الأولى عندما تكون درجة حرارة المادة أكبر من درجة حرارة التحول الطوري ($T > T_{pc}$) تكون طاقة جيبس للطور الصلب أكبر من الطور السائل لذلك يتم التحول من الطور الصلب إلى الطور السائل (إنصهار) أما عندما تكون درجة حرارة المادة أصغر من درجة حرارة التحول الطوري ($T < T_{pc}$) فتكون طاقة جيبس للطور السائل أكبر من الطور الصلب لذلك يتم التحول من الطور السائل إلى الطور الصلب. عند النقطة (e) يكون كلا الطورين في حالة توازن ولا يحدث أي تحول في المادة. يبين الشكل (2 - 16) نقاط التقاطع بين كافة الأطوار لمادة متجانسة واحدة.



الشكل (2 - 15) العلاقة بين الطور السائل والصلب بدلالة طاقة جيبس.



الشكل (2 - 16) نقاط التحول الطوري في مختلف الأطوار لمادة متجانسة.

2.6.2 طاقة جيبس بدلالة الضغط.

إذا كان هناك طوران لمادة واحدة متجانسة في حالة توازن فإن تطبيق علاقة طاقة جيبس الحرة لكل طور يعطي

$$dG_{\alpha} = -S_{\alpha}dT + V_{\alpha}dP$$

$$dG_{\beta} = -S_{\beta}dT + V_{\beta}dP$$

في حالة التوازن يكون

$$G_{\beta} = G_{\alpha}$$

$$dG_{\beta} = dG_{\alpha}$$

من مساواة العلاقات السابقة نجد أن

$$-S_{\alpha}dT + V_{\alpha}dP = -S_{\beta}dT + V_{\beta}dP$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = \frac{S_\beta - S_\alpha}{V_\beta - V_\alpha} = \frac{\Delta S_{\alpha\beta}}{\Delta V_{\alpha\beta}}$$

أي لإبقاء حالة التوازن في حال التغير في درجة الحرارة يجب أن يزيد الضغط بحسب العلاقة. بما أن علاقة جيبس تنطبق على كل طور أي

$$G_\alpha = H_\alpha - T * S_\alpha$$

$$G_\beta = H_\beta - T * S_\beta$$

وبما أن حالة التوازن موجودة بين الطورين نجد أن

$$\Delta G_{\alpha\beta} = G_\beta - G_\alpha = 0$$

$$(H_\beta - T * S_\beta) - (H_\alpha - T * S_\alpha) = 0$$

$$\Delta H_{\alpha\beta} - T * \Delta S_{\alpha\beta} = 0$$

$$\Delta S_{\alpha\beta} = \frac{\Delta H_{\alpha\beta}}{T_{\alpha\beta}} \quad (29 - 2)$$

هذا التغير في الإنتروبي يعرف باسم إنتروبي الانصهار (*Entropy of Fusion*). يمكن تعويض علاقة الإنتروبي بعلاقة طاقة جيبس فنحصل على

$$\Delta G_{\alpha\beta} = \Delta H_{\alpha\beta} - T * \Delta S_{\alpha\beta} = \Delta H_{\alpha\beta} - T * \frac{\Delta H_{\alpha\beta}}{T_{\alpha\beta}}$$

أي أن

$$\Delta G = \Delta H_{\alpha\beta} * \left(\frac{T_{\alpha\beta} - T}{T_{\alpha\beta}} \right)$$

عندما يكون التحول سائلاً صلباً يكون ($\Delta H_{\alpha\beta} = L$) ومن أجل تبريد دوني صغير

$$\Delta G = \frac{L * (T_{pc} - T)}{T_{pc}} = \frac{L * \Delta T}{T_{pc}} \quad (30 - 2)$$

بتعويض علاقة الإنتروبي في علاقة تغير الضغط مع درجة الحرارة نحصل على

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = \frac{\Delta S_{\alpha\beta}}{\Delta V_{\alpha\beta}} = \frac{\Delta H_{\alpha\beta}}{T * \Delta V_{\alpha\beta}}$$

أو يمكن كتابتها للتحويل من الطور الصلب إلى الطور السائل كما يلي

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = \frac{\Delta H_{S \rightarrow L}}{T_{pc} * \Delta V_{S \rightarrow L}} = \frac{\Delta H_{fusion}}{T_{pc} * \Delta V_{fusion}} = \quad (31 - 2)$$

والتي تعرف بعلاقة كلاسيوس - كلايرون.

المثال التطبيقي 2-3 - ذوبان الجليد بضغط عال

احسب درجة حرارة ذوبان (تجمد) الماء عند ضغط وقدره (1000 bar).

الفرضيات: مادة واحدة متجانسة والضغط ثابت عند 1000 بار .

التحليل: بما أن الضغط مختلف عن الضغط الجوي فيمكن تطبيق علاقة كلاسيوس - كلايرون من الشكل. التحول هنا من صلب إلى سائل وبالتالي العلاقة تكون

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = \frac{\Delta H_{S \rightarrow L}}{T_{pc} * \Delta V_{S \rightarrow L}} = \frac{\Delta H_{fusion}}{T_{pc} * \Delta V_{fusion}} = \frac{H_S - H_L}{T_{pc} * (V_S - V_L)}$$

التغير في الإنتالبي موجب لأن الإنتالبي للسائل أعلى من الإنتالبي للصلب والتغير الحجمي أيضا موجب لأن حجم السائل أعلى من حجم الصلب. كمية الطاقة الناتجة عن انصهار الماء هي

$$\Delta H_{fusion} = (H_S - H_L) = 6 \frac{kJ}{mol} = 333.55 \frac{kJ}{kg}$$

ويزداد حجمه النوعي بمقدار

$$\Delta V_{fusion} = V_S - V_L = 1.6 * 10^{-6} \frac{m^3}{mol}$$

بالتعويض عند درجة حرارة صفر مئوية أو 273 كالفن نجد أن

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = \frac{6 \text{ kJ/mol}}{273.15 \text{ K} * 1.6 * 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}}$$

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = -1.37287 * 10^7 \frac{N}{m^2 K}$$

عند الضغط 1000 بار تتحول المعادلة إلى

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{eq} = \frac{(10^8 - 10^5) \text{ Pa}}{(T - 273.15) \text{ K}} = -1.37287 * 10^7 \frac{N}{m^2 K}$$

أي أن درجة الحرارة التي يتم عندها التحول الطوري عند 1000 بار هي

$$T = 265.874 \text{ K}$$

أي أن الحرارة انخفضت بمقدار

$$\Delta T = -7.276 \text{ K}$$

يمكن أن نستعمل معادلة كلاسيوس - كلايرون في طور الغاز والسائل باستخدام العلاقة التالية

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = \frac{\Delta H_{evap}}{T_{sat} * \Delta V_{evap}} = \frac{\Delta H_{evap}}{T_{sat} * V_g}$$

باعتبار أن الغاز غاز مثالي تتحول العلاقة إلى

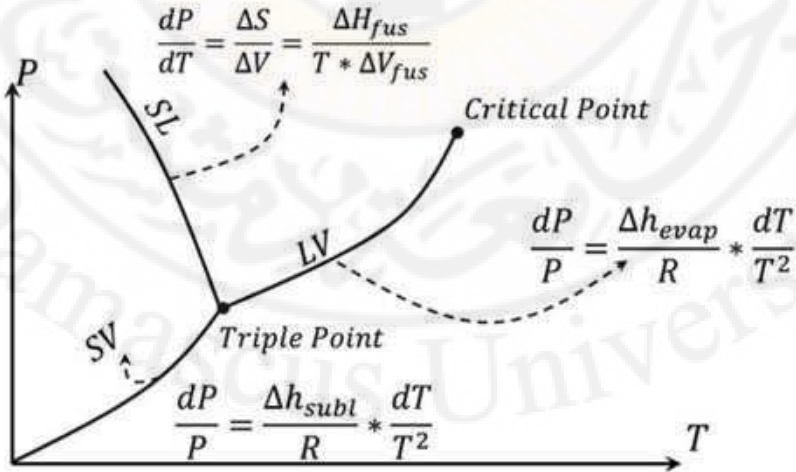
$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eq} = \frac{\Delta H_{evap}}{T * RT/P}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_{evap}}{R} * \frac{dT}{T^2}$$

او بالشكل

$$\ln(P) = -\frac{\Delta H_{evap}}{R} * \frac{1}{T} + const \quad (32 - 2)$$

نمثل كافة الحالات السابقة على مخطط $(P - T)$ كما هو واضح بالشكل (2 - 17)



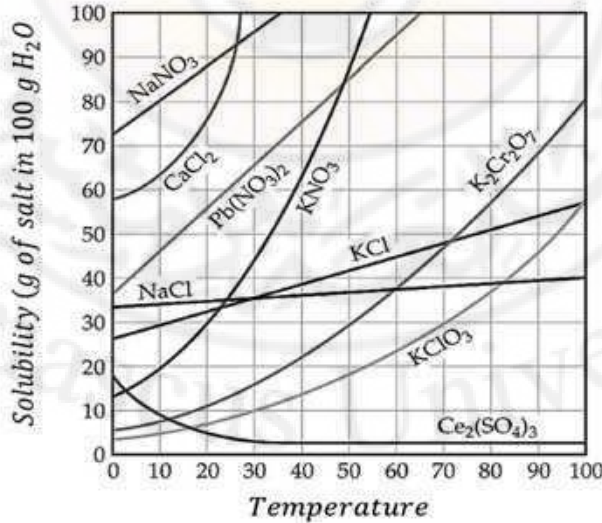
الشكل (2 - 17) علاقة كلاسيوس-كلايرون لكافة الأطوار لمادة متجانسة.

7.2 تأثير المحاليل على درجة حرارة التجمد والغليان.

عند انحلال المواد (غير متطايرة *Non-Volatile*) مثل الأملاح في الماء فتتشكل محاليل بمواصفات فيزيائية مختلفة تسمى هذه المواصفات بالمواصفات المتضامنة (*Colligative Properties*) وهي:

- انخفاض ضغط البخار.
 - انخفاض درجة حرارة التجمد.
 - ارتفاع درجة حرارة الغليان.
 - تغير ضغط الحلول (*Osmotic Pressure*).
- في هذه الحالة يكون الماء هو المحل (*Solvent*) وتكون الأملاح هي المنحلة (*Solute*).

يبين الشكل (2 - 18) مجموعة من الأملاح التي تتغير مواصفاتها المتضامنة عند تغير تركيز هذه المواد (الأملاح) في 100 غرام من الماء.



الشكل (2 - 18) تغير المواصفات مع تغير تركيز الأملاح في 100 غرام من الماء.

تركيز الأملاح يكون بعدة أشكال

- ✓ منحل (Dilute) يحتوي على كمية قليلة من الأملاح.
 - ✓ مركز (Concentrated) يحتوي على كمية كبيرة من الأملاح أو يسمى غير مشبع (Unsaturated).
 - ✓ مشبع (Saturated) يحتوي على أكبر كمية ممكنة من الأملاح.
 - ✓ فوق المشبع (Supersaturated) أكبر من الإشباع ويكون غير مستقر ويتشكل هذا الخليط عند خل الأملاح بدرجات حرارة مرتفعة ثم تبريده.
- يمكن حساب انخفاض ضغط البخار من قانون راول (Raoult's Law) من العلاقة:

$$P_{\text{vapor solution}} = X * P_{\text{vapor pure}}^o \quad (33 - 2)$$

حيث

$P_{\text{vapor solution}}$ ضغط بخار الماء بعض الحل.

$P_{\text{vapor pure}}^o$ ضغط بخار الماء قبل الحل.

X النسبة المولية Mole Fraction للأملاح ضمن المحلول.

يمكن إعطاء النسبة المولية للأملاح ضمن المحلول بالعلاقة:

$$X = \frac{x \text{ mol of water}}{\text{sum of mols of all components}} \quad (34 - 2)$$

المثال التطبيقي 2-4 - ضغط بخار محلول ماء - غليكول.

احسب ضغط بخار الماء بعد حل (40 g) من إيثيلين غليكول (Ethylene Glycol, $C_2H_6O_2$) في (100 g) من الماء عند درجة حرارة (100°C).

الفرضيات: مادة واحدة متجانسة وغير متطايرة.

التحليل: من الجداول الترموديناميكية نجد أن ضغط البخار عند (100°C) هو

$$P_{\text{vapor pure}}^o = P_{\text{H}_2\text{O}}^o = 1.033 \text{ bar} = 103.3 \text{ kPa}$$

أما النسبة المولية فتحسب من العلاقة:

$$X = \frac{x \text{ mol of water}}{\text{sum of mols of all components}}$$

$$X = \frac{100 \text{ g} / (18 \text{ g/mol})}{\left(\frac{100}{18} + \frac{40}{62}\right)} = 0.89605$$

$$P_{\text{vapor solution}} = 0.89605 * 103.3 = 92.56 \text{ kPa}$$

المثال التطبيقي 2-5 - ضغط بخار محلول ماء - سكر.

احسب ضغط بخار الماء بعد حل (82 g) من السكر ($\text{Glucose}, \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) في (322 g) من الماء عند درجة حرارة (25°C).

الفرضيات: مادة واحدة متجانسة وغير متطايرة.

التحليل: من الجداول الترموديناميكية نجد أن ضغط البخار عند (100°C) هو

$$P_{\text{vapor pure}}^o = P_{\text{H}_2\text{O}}^o = 0.03166 \text{ bar} = 3.166 \text{ kPa} = 23.76 \text{ mmHg}$$

أما النسبة المولية فتحسب من العلاقة:

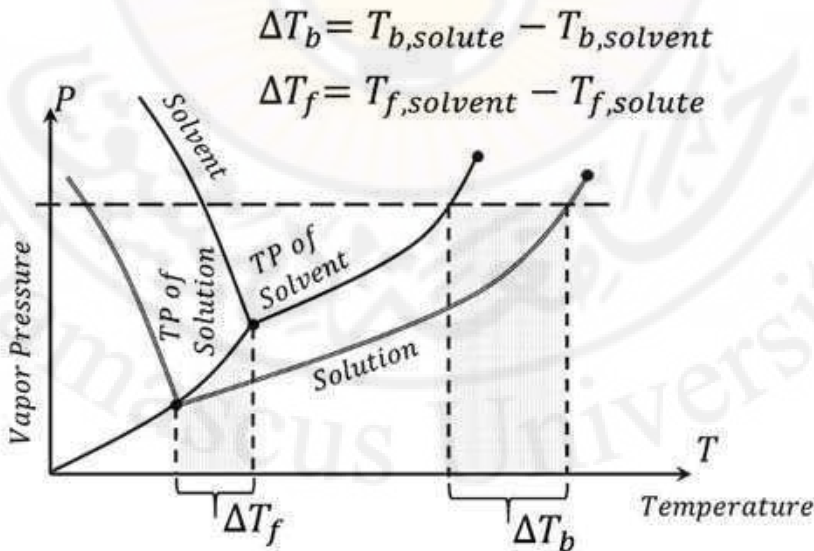
$$X = \frac{x \text{ mol of water}}{\text{sum of mols of all components}}$$

$$X = \frac{322g/(18g/mol)}{(\frac{322}{18} + \frac{82}{180})} = 0.975$$

$$P_{\text{vapor solution}} = 0.975 * 23.76 = 23.17 \text{ mmHg}$$

السبب في الانخفاض القليل هو وجود كمية قليلة من السكر ضمن الماء .

وبما أن ضغط التبخر انخفض فإن درجة حرارة الغليان يجب أن ترتفع كما هو واضح في الشكل (2 - 19) ومع استمرارية الغليان تزداد كمية المادة المنحلة (الأملاح) وتنقص المادة المحلة (الماء) وترتفع معها درجة حرارة الغليان. أيضا يبين الشكل انخفاض درجة حرارة التجمد (ΔT_f) والتي تزداد مع تجمد المادة المحلة (الماء) وزيادة نسبة المادة المنحلة.



الشكل (2 - 19) تغير الموصفات الفيزيائية للمحاليل.

تعطى العلاقة التي تعبر عن انخفاض درجة حرارة التجمد وارتفاع درجة حرارة الغليان بالعلاقة التالية:

$$\Delta T_b = k_b * molality \quad (35 - 2)$$

$$\Delta T_f = k_f * molality \quad (36 - 2)$$

عندما يكون المحل ماء تكون الثوابت تساوي ($k_b = 0.52, k_f = 1.82$) وتعرف المولاليته على أنها عدد مولات المحل بالنسبة إلى كتلة المحلول حسب العلاقة:

$$molality = m = \frac{\text{moles solute}}{\text{kilograms solvent}} \quad (37 - 2)$$

المثال التطبيقي 2-6 - درجة حرارة الغليان والتجمد لمحلول ماء - غليكول.

احسب درجة حرارة التجمد والغليان لمحلول 50% ماء - 50% غليكول بعد حل (50 cm^3) إيثيلين غليكول ($\text{Ethylene Glycol}, \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) بكثافة (1.12 g/cm^3) في (50 g) من الماء.

الفرضيات: مادة واحدة متجانسة وغير متطايرة.

التحليل: نسحب أولاً المولاليته من العلاقة

$$molality = m = \frac{50 * 1.12 / 62}{0.05} = 18.1 \text{ m}$$

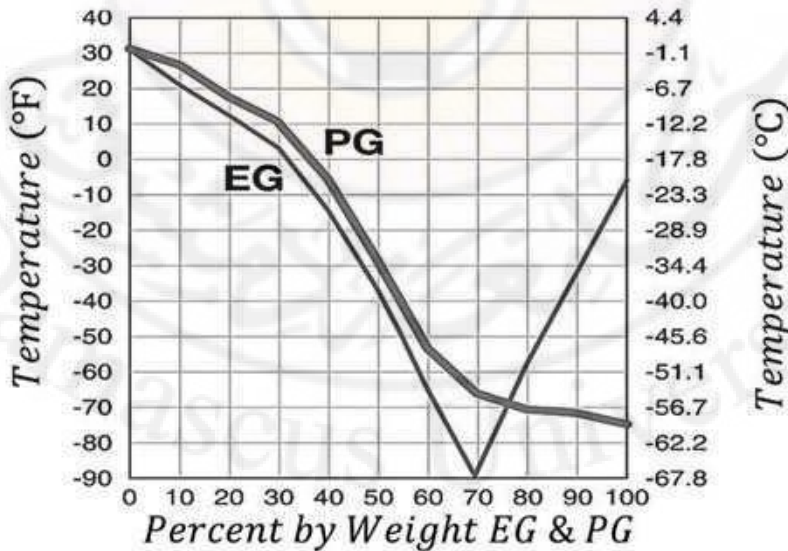
$$\Delta T_b = k_b * molality = 0.52 * 18.1 = 9.412^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_b = T_{b,solvent} - T_{b,solute} \rightarrow T_{b,solvent} = 9.412 + 100 = 109.412^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_f = k_f * \text{molality} = 1.86 * 18.1 = 33.7^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_f = T_{f,solute} - T_{f,solvent} \rightarrow T_{b,solvent} = 0 - 33.7 = -33.7^\circ\text{C}$$

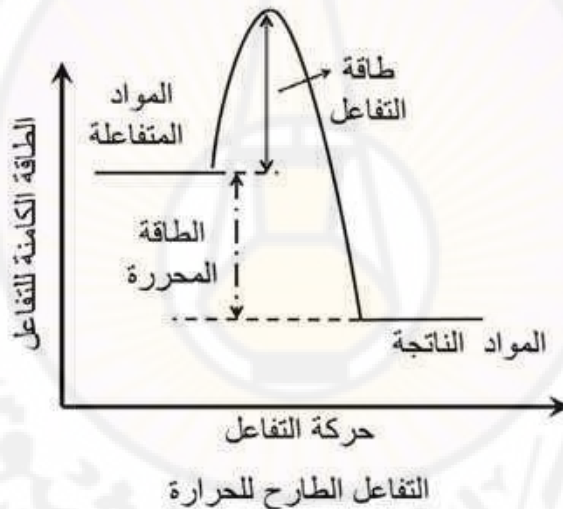
هناك نوعان من الغليكول المستعمل في تخفيض درجة حرارة تجمد الماء في تطبيقات التخزين الطاقوي وهما إيثيلين غليكول (*Ethylene Glycol, C₂H₆O₂, EG*) وبروبيلين غليكول (*Propylene Glycol, C₃H₈O₂, PG*) حيث الشكل (2 - 20) العلاقة بين نسب الغليكول (إيثيلين غليكول وبروبيلين غليكول) ودرجات الحرارة التجمد.



الشكل (2 - 20) العلاقة أنواع الغليكول ودرجات حرارة التجمد.

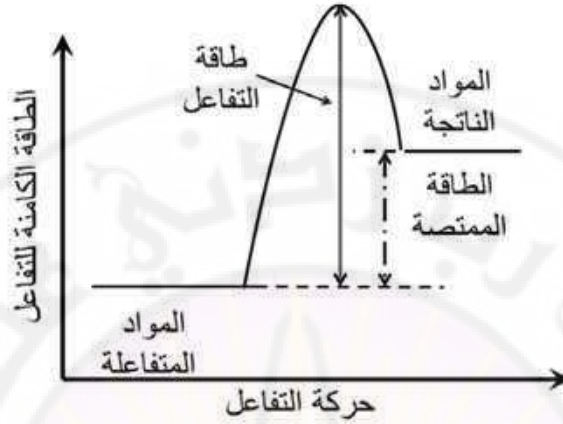
8.2 الترموديناميك الكيميائي - حرارة التفاعل الكيميائي (*Heat of Reaction*).

يمكن أن نعرف الطاقة الكيميائية (*Chemical Energy*) بأنها قوى الترابط بين ذرات المادة على المستوى الميكروي والتي تنتج عن الروابط الكيميائية (*Chemical Bonds*) بين الذرات وقوى التجاذب الذري بين العناصر ذاتها. في حال تفكك هذه الروابط أو تشكيلها خلال أي عملية تفاعل كيميائي فإن هذه الطاقة تظهر على شكل طاقة حرارية تسمى بحرارة التفاعل (*Heat of Reaction*) ويرمز لها (Q_{rxn}).



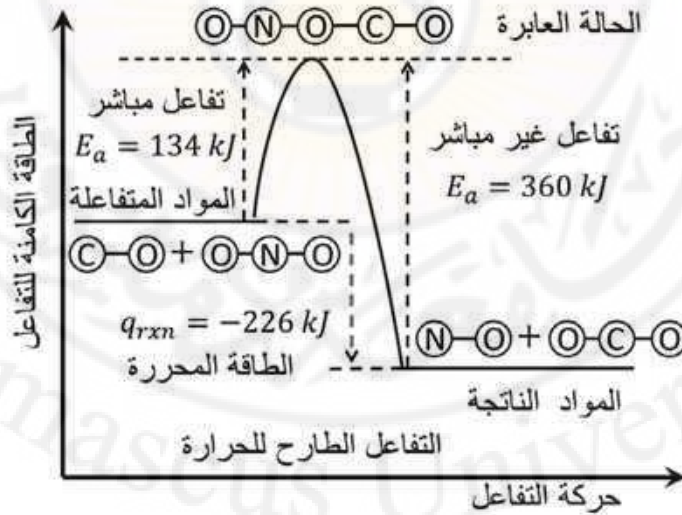
الشكل (2 - 21) الطاقة المحررة في التفاعل الطارح للحرارة.

يسمى التفاعل الكيميائي الذي يحرر كمية معينة من الحرارة عند خلط المواد المتفاعلة بالتفاعل الطارح للطاقة (*Exothermic Reaction*) إلى الوسط المحيط به كما في الشكل (2 - 21) أما التفاعل الكيميائي الذي يمتص كمية معينة من الحرارة من الوسط المحيط نتيجة خلط المواد المتفاعلة فيسمى بالتفاعل الماص للطاقة (*Endothermic Reaction*) كما هو واضح في الشكل (2 - 22).



التفاعل الماص للحرارة

الشكل (2 - 22) الطاقة الممتصة في التفاعل الماص للحرارة.

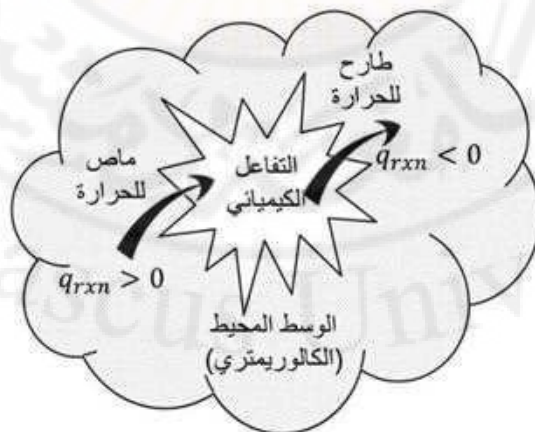


الشكل (2 - 23) تفاعل أول أكسيد الكربون مع أكسيد النيتروجين.

نلاحظ من الشكل (2 - 23) بأن تفاعل أول أكسيد الكربون مع أكسيد النيتروجين يكون تفاعلاً مباشراً باتجاه الحالة العابرة الافتراضية ويعطي طاقة مقدارها (134 kJ) أما تفاعل أول أكسيد النيتروجين مع ثاني أكسيد الكربون فيكون تفاعلاً غير مباشر أو يسمى عكوساً ويعطي طاقة قدرها (360 kJ). تكون الطاقة المحررة والمطروحة من هذا التفاعل هي

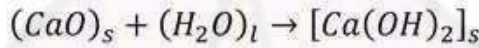
$$Q_{rxn} = 134 - 360 = -226 \text{ kJ}$$

إذا أخذنا التفاعل من دون المحيط على أنه نظام مغلق فإن كمية الطاقة الممثلة بكمية الحرارة (Q_{rxn}) تكون خارجة من النظام وتكون إشارتها سالبة بحسب عرف الاتجاهات. أي أن النظام (التفاعل الكيميائي) يطرح مقداراً معيناً من الطاقة إلى الوسط المحيط. يقوم التفاعل الكيميائي الطارح للحرارة ($Q_{rxn} < 0$) كما في الشكل (2 - 24) برفع درجة حرارة الوسط المحيط في حال كان المحيط نظاماً مغلقاً معزولاً (تنخفض درجة حرارة التفاعل) أو يقوم فقط بطرح كمية الطاقة الناتجة عن التفاعل إلى الوسط المحيط في حال كان المحيط غير معزول. يقوم التفاعل الكيميائي الماص للطاقة ($Q_{rxn} > 0$) بتخفيض درجة حرارة الوسط المحيط به في حال كان هذا المحيط مغلقاً معزولاً (ترتفع درجة حرارة التفاعل) أو يقوم فقط بامتصاص كمية الطاقة اللازمة للتفاعل من الوسط المحيط في حال كان المحيط غير معزول.

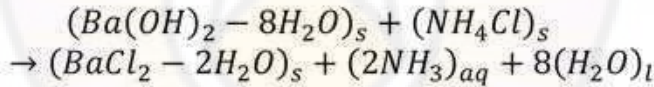


الشكل (2 - 24) حرارة التفاعل.

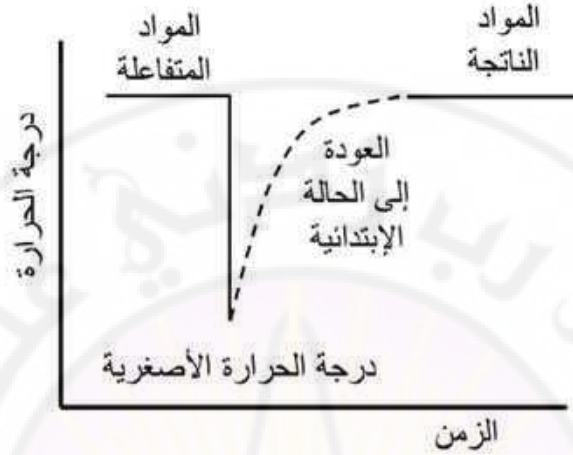
يبين الشكل (2 - 25) درجة حرارة التفاعل الكيميائي الماص للحرارة حيث ترتفع درجة حرارة التفاعل إلى درجة حرارة أعظمية ثم تنخفض لتعود إلى درجة الحرارة الابتدائية مع مرور الزمن. يبين أيضاً الشكل (2 - 26) درجة حرارة التفاعل الكيميائي الطارح للحرارة حيث تنخفض درجة حرارة التفاعل إلى درجة حرارة أصغرية ثم ترتفع لتعود إلى درجة الحرارة الابتدائية مع مرور الزمن. فمثلاً التفاعل الكيميائي لأوكسيد الكالسيوم $[(CaO)_s]$ الصلب مع الماء $[(H_2O)_l]$ السائل بدرجة حرارة الغرفة والذي يعطى بالشكل التالي



يؤدي إلى تشكل هيدرات الكالسيوم الصلبة $[Ca(OH)_2]_s$ ويؤدي أيضاً إلى ارتفاع درجة حرارة التفاعل من درجة حرارة الغرفة إلى $(40.5^\circ C)$ أي أن التفاعل الكيميائي السابق هو تفاعل ماص للطاقة أما تفاعل هيدوكسيد الباريوم $[(Ba(OH)_2 - 8H_2O)_s]$ الصلب مع كلور النشادر $[(NH_4Cl)_s]$ الصلب بدرجة حرارة الغرفة والذي يعطى بالشكل التالي



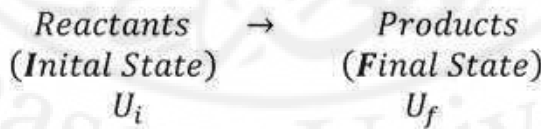
الشكل (2 - 25) درجة حرارة التفاعل الماص للطاقة من وسط محيط معزول.



الشكل (2 - 26) درجة حرارة التفاعل الطارح للطاقة إلى وسط محيط معزول.

يؤدي إلى تشكل هيدرات كلورات الكالسيوم $[(BaCl_2 - 2H_2O)_s]$ الصلبة ومحلول النشادر $[(2NH_3)_{aq}]$ والماء وتنخفض درجة حرارة التفاعل من درجة حرارة الغرفة إلى $(5.8^\circ C)$ أي أن التفاعل الكيميائي السابق هو تفاعل طارح للحرارة.

إذا فرضنا أن المواد المتفاعلة في تفاعل كيميائي ما هي الحالة الابتدائية للتفاعل والطاقة الداخلية لهذه الحالة هي (U_i) والمواد الناتجة عن هذا التفاعل هي الحالة النهائية للتفاعل والطاقة الداخلية لهذه الحالة هي (U_f)



فإن التغير في الطاقة الداخلية لأي تفاعل كيميائي يعطى بالشكل

$$\Delta U = U_f - U_i$$

يمكن حساب كمية الحرارة الناتجة أو اللازمة لأي تفاعل كيميائي باستخدام القانون الأول في الترموديناميك لنظام ما بإهمال أي أعمال أخرى وبحسب عرف الاتجاهات كما يلي:

$$q_{rxn} + w = \Delta u \quad \left(\frac{kJ}{kg} \right) \quad (38 - 2)$$

(w) هو عمل الحدود في نظام مغلق (w_b) أو عمل تدفق في نظام مفتوح (w_f) و(q_{rxn}) كمية الحرارة الناتجة أو اللازمة في التفاعل الكيميائي. فإذا تم التفاعل في حجم ثابت ($V = const$) فيكون العمل في المعادلة (2 - 39) صفراً وتتحول المعادلة إلى

$$\Delta u_{rxn} = (u_f - u_i) = q_{rxn} = q_v \quad (39 - 2)$$

وإذا تم التفاعل في حجم متغير (أسطوانة - مكبس) وضغط ثابت ($P = const$) فيكون العمل في المعادلة (2 - 39) هو عمل حدود وتتحول المعادلة إلى

$$\Delta h_{rxn} = (h_f - h_i) = q_{rxn} = q_p \quad (40 - 2)$$

يمكن معرفة نوع التفاعل من خلال معرفة قيمة الطاقة الداخلية للتفاعل أو إنتالبي التفاعل كما يلي

أي أن الحالة النهائية أكبر من الحالة الابتدائية وبالتالي فإن التفاعل ماص للحرارة <i>Endothermic Reaction</i>	في حال كانت $\Delta h_{rxn} = (h_f - h_i) = q_{rxn} > 0$ $h_f > h_i$
أي أن الحالة الابتدائية أكبر من الحالة النهائية وبالتالي فإن التفاعل طارح للحرارة <i>Exothermic Reaction</i>	في حال كانت $\Delta h_{rxn} = (h_f - h_i) = q_{rxn} < 0$ $h_f < h_i$

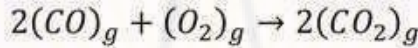
1.8.2 التغيرات في الطاقة الداخلية والإنتالبي في التفاعلات الكيميائية.

يمكن الربط بين الطاقة الداخلية والإنتالبي في التفاعلات الكيميائية باستخدام علاقة موليير التي تُعرف الإنتالبي بالعلاقة

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \quad (41 - 2)$$

المثال التطبيقي 2-7 - أهمية عمل الحدود.

قدر أهمية عمل الحدود في التفاعل التالي



الفرضيات: بفرض أن الضغط ثابت ودرجة حرارة التفاعل ثابتة (298K) وحرارة التفاعل الكيميائي السابق هي $(\Delta H = -566.0 \text{ kJ})$.

التحليل: بما أن التغير في الإنتالبي هو أصغر من الصفر أي أن الحالة الابتدائية للتفاعل أكبر من الحالة النهائية ويجب أن يكون التغير في الحجم أقل من الصفر. تكتب علاقة عمل الحدود كما يلي

$$P\Delta V = P(V_f - V_i)$$

بفرض أن الغاز مثالي في التفاعل الكيميائي

$$PV = NR_u T$$

$$(PV) = \Delta(NR_u T)$$

بما أن ضغط التفاعل ودرجة حرارته ثابتة فنجد بالتعويض أن

$$P\Delta V = R_u * T * (N_f - N_i)$$

$$P\Delta V = \left(0.0083145 \frac{kJ}{mol K}\right) * (298K) * [(2 - (2 + 1))mol]$$

$$P\Delta V = -2.5 kJ$$

تُحسب الطاقة الداخلية من العلاقة

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

$$\Delta U = (-566 kJ) - (-2.5 kJ) = -563.5 kJ$$

مناقشة.

نلاحظ بأن عمل الحدود صغير جداً وقيم الطاقة الداخلية والإنتالبي تقريباً متساوية (الفرق هو 0.5 بالمئة)

$$\Delta U_{rxn} = -563.5 kJ \approx \Delta H_{rxn} = -566 kJ$$

وبالتالي فإن حرارة التفاعل هي نفسها سواء بحجم ثابت أو ضغط ثابت.

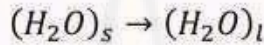
2.8.2 التغيرات في الطاقة الداخلية والإنتالبي في التحولات الطورية.

عندما يكون الماء على اتصال مباشر مع الهواء، يبدأ الماء بالتبخر إلى الهواء عندما تكون درجة حرارة الماء أكبر من درجة حرارة بخار الماء الموجود في الهواء والعكس صحيح أي يبدأ البخار الموجود في الهواء بالتكاثف إلى الماء عندما تكون درجة حرارة بخار الماء الموجود في الهواء أكبر من درجة حرارة الماء. يترافق مع عملية تبخر الماء باتجاه الهواء إصدار كمية معينة من الحرارة تسمى بإنتالبي التبخر (*Enthalpy of Vaporization*) ويترافق مع عملية التكاثف إصدار كمية من الحرارة باتجاه الماء تسمى بإنتالبي التكاثف (*Enthalpy of Condensation*). إنتالبي التبخر يساوي بالقيمة إنتالبي التكاثف ويمكن إيجاد هذه القيم من الجداول الترموديناميكية المعروفة. أما عندما يتحول الماء من الحالة

الصلبة إلى الحالة السائلة فنسمي كمية الحرارة الناتجة عن هذا التحول بإنتالبي الانصهار (*Enthalpy of Fusion*). يمكن تمثيل تحول الماء من الحالة السائلة إلى البخارية بالمعادلة التالية



حيث يتم تحرير كمية من الحرارة وقدرها ($\Delta H = 44 \text{ kJ/mol}$) عند درجة حرارة ($298\text{K} = 25^\circ\text{C}$) ويمكن تمثيل تحول الماء من الحالة الصلبة إلى السائلة بالمعادلة التالية



ويحرر حرارة قدرها ($\Delta H = 6.01 \text{ kJ/mol}$) عند درجة حرارة ($273\text{K} = 0^\circ\text{C}$).

المثال التطبيقي 2-8 - إنتالبي حرارة الانصهار.

حدد قيمة إنتالبي التحول لكمية (50 g) من الماء من حالة سائل بدرجة حرارة (10°C) إلى بخار بدرجة حرارة (25°C) بالكامل.

الفرضيات: عمليات التحول تتم تحت ضغط ثابت.

التحليل: العملية مؤلفة من مرحلتين الأولى رفع درجة حرارة الماء ($10^\circ\text{C} = 283\text{K}$) إلى ($25^\circ\text{C} = 298\text{K}$) في حالة سائل مشبع والثانية تحويل الماء المشبع إلى بخار مشبع وكلتا العمليتين تتم بضغط ثابت. تعطى كمية الحرارة في عملية تسخين الماء وبشكل محسوس إلى سائل مشبع

$$\Delta H_{\text{heating}} = m * c * \Delta T$$

$$\Delta T(\text{K}) = \Delta T(^{\circ}\text{C})$$

$$\Delta H_{\text{heating}} = 50\text{g} * 4.18 \frac{\text{J}}{\text{gK}} * 15\text{K}$$

$$\Delta H_{heating} = 3140 J = 3.14 kJ$$

تعطى كمية الحرارة في عملية تحول الماء المشبع إلى بخار مشبع وبشكل كامن بالعلاقة

$$\Delta H_{vaporization} = N * \Delta \bar{H}_{latent}$$

$$\Delta H_{vaporization} = \frac{m}{\mu} * \Delta \bar{H}_{latent}$$

$$\Delta H_{vaporization} = \frac{50g}{18.02 g/mol} * 44 kJ/mol$$

$$\Delta H_{vaporization} = 122 kJ$$

كمية الحرارة اللازمة لهذا التحول تساوي

$$\Delta H = \Delta H_{heating} + \Delta H_{vaporization}$$

$$\Delta H = 3.14 + 122$$

$$\Delta H = 125 kJ = q_{rxn}$$

مناقشة: قيمة الإنتالبي موجبة دلالة على أن العملية ماصة للحرارة (تبخر) وهذا مانعرفه من عمليات التحول في الترموديناميك.

9.2 التغير في إنتالبي التشكيل العياري (Standard Enthalpies of Formation).

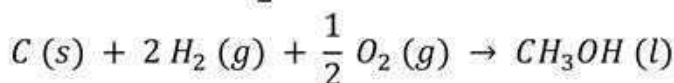
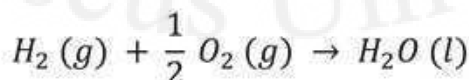
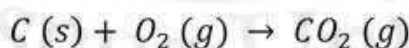
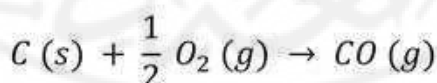
إن التغير في إنتالبي التشكيل العياري لأي عنصر هو التغير في الإنتالبي الذي يطرأ على العنصر عند تشكله من مول واحد من مكوناته الأساسية (Reference Form) ويعطى الرمز $(\Delta H_f^\circ, kJ/mol)$. المكون الأساسي للعنصر هو حالة العنصر المستقرة عند ضغط نظامي (1 bar) ودرجة حرارة (298 K) فمثلاً المكون الأساسي لعنصر الهيدروجين هو الشكل الغازي للعنصر $(H_2)_g$ ويوجد بشكل مستقر في الطبيعة عند الشروط السابقة وأما

المكون الأساسي لعنصر الصوديوم فهو الشكل الصلب $(Na)_s$ يوجد بشكل مستقر في الطبيعة عند الشروط السابقة. إن قيمة إنتالبي التشكيل العياري لعنصر مستقر في الطبيعة هو دائما صفر. توضع قيم إنتالبي التشكيل العياري عند ضغط (1 bar) ودرجة حرارة $(298\text{ K} = 25^\circ\text{C})$ ضمن جداول $(JANAF)$ الترموديناميكية الخاصة بإنتالبي التشكيل العياري. يبين الجدول $(2 - 2)$ بعض الأمثلة عن إنتالبي التشكيل العياري ضمن الشروط السابقة. الرمز العلوي (o) يدل على درجة الحرارة العياري $(298\text{ K} = 25^\circ\text{C})$ والرمز السفلي (f) يدل على كلمة التشكيل $(Formation)$.

الجدول $(2 - 2)$ إنتالبي التشكيل العياري لمجموعة من العناصر.

العنصر	$(\Delta H_f^o, \text{kJ/mol})$	العنصر	$(\Delta H_f^o, \text{kJ/mol})$
$(CO)_g$	-110.5	$(H_2O)_l$	-285.8
$(CO_2)_g$	-393.5	$(H_2O)_g$	-241.8
$(CH_4)_g$	-74.81	$(NH_3)_g$	-46.11
$(C_2H_2)_g$	226.7	$(NO_2)_g$	33.18

أمثلة التغير في إنتالبي التشكيل العياري لمجموعة من العناصر بحسب المعادلات التالية



10.2 التغير في إنتالبي التفاعل العياري (*Standard Enthalpies of Reaction*).

لمعرفة التغير في الإنتالبي في تفاعل كيميائي ما، يجب تحديد الحالة الابتدائية (المواد المتفاعلة) والحالة النهائية (المواد الناتجة) لمواد هذا التفاعل وبدقة. يمكن تحديد حالة عيارية (*Standard*) لكل من المواد المتفاعلة والمواد الناتجة بحيث تكون هذه الحالة العيارية نقطة انطلاق في قياس التغير في الإنتالبي لتفاعل كيميائي ما. يسمى التغير في إنتالبي في هذه الحالة بإنتالبي التفاعل العياري (*Standard Enthalpy of Reaction*) ويعطى الرمز $(\Delta H_{rxn}^0, kJ/mol)$. يعرف إنتالبي التفاعل العياري بأنه التغير في الإنتالبي الذي يحدث في نظام عندما يتحول واحد مول من المادة في تفاعل كيميائي تحت شروط عيارية. الشروط العيارية (*Standard Conditions for Temperature and Pressure, STP*) هي ضغط ثابت ويساوي $(1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa})$ ودرجة حرارة ثابتة بقيمة $(25^\circ\text{C} = 298 \text{ K})$ بحسب الاتحاد الدولي للكيمياء التطبيقية وكيمياء المواد الصافية (*The International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC*). يُعبر عن التغير في إنتالبي التفاعل العياري عن كمية الحرارة الناتجة أو اللازمة لإجراء التفاعل الكيميائي ويعطى بالشكل التالي

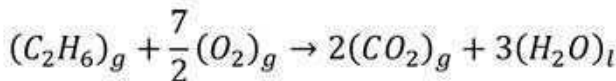
$$\Delta H_{rxn}^0 = \sum N_P * \Delta H_{f,products}^0 - \sum N_r * \Delta H_{f,reactants}^0 \quad (42 - 2)$$

حيث أن (N_P) عدد مولات المواد الناتجة و (N_r) عدد مولات المواد المتفاعلة.

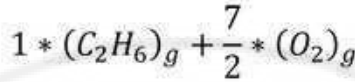
المثال التطبيقي 2-9 - إنتالبي الاحتراق.

حدد حرارة الاحتراق للغاز $(C_2H_6)_g$ باستخدام التغير في إنتالبي التفاعل العياري

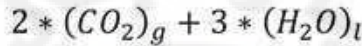
بسحب التفاعل التالي



التحليل: لنتعرف على المواد الموجودة في التفاعل. المواد المتفاعلة (*Reactants*) هي



أما المواد الناتجة (*Products*) فهي



من قانون التغير في إنتالبي التفاعل العياري نجد أن

$$\Delta H_{rxn}^o = \sum N_p * \sum N_r * \Delta H_{f,reactants}^o$$

$$\Delta H_{rxn}^o = [2mol * \Delta H_f^o(CO_2)_g + 3mol * \Delta H_f^o(H_2O)_l] - [1mol * \Delta H_f^o(C_2H_6)_g + 3.5mol * \Delta H_f^o(O_2)_g]$$

من الجداول نحصل على قيم إنتالبي التشكيل العياري بالشروط النظامية

$$\Delta H_f^o(CO_2)_g = -393.5 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta H_f^o(H_2O)_l = -285.8 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta H_f^o(C_2H_6)_g = -84.7 \frac{kJ}{mol}$$

$$\Delta H_f^o(O_2)_g = 0 \frac{kJ}{mol} \text{ (reference form)}$$

بالتعويض نجد أن

$$\begin{aligned} \Delta H_{rxn}^o &= \left[2mol * -393.5 \frac{kJ}{mol} + 3mol * -285.8 \frac{kJ}{mol} \right] \\ &\quad - \left[1mol * -84.7 \frac{kJ}{mol} + 3.5mol * 0 \frac{kJ}{mol} \right] \\ \Delta H_{rxn}^o &= -1559.7 \text{ kJ} \end{aligned}$$

مناقشة:

قيمة التغير في إنتالبي التفاعل هي سالبة أي أن التفاعل طارح للحرارة ويحتاج (1559.7 kJ) لإتمام هذا التفاعل.

11.2 التغير في إنتروبي التفاعل العياري (Standard Entropy of Reaction).

يمكن التعبير عن التغير في الإنتروبي في نظام ما بالعلاقة

$$\Delta S = S_f - S_i$$

وبما أن الحالة الابتدائية هي المواد المفاعلة والحالة النهائية هي المواد الناتجة فيمكن أن نكتب

$$\Delta S_{rxn}^o = \sum N_p \Delta S_{f,products}^o - \sum N_r \Delta S_{f,reactants}^o \quad (43 - 2)$$

الفرق بين إنتالبي التفاعل العياري وإنتروبي التفاعل العياري هو أن قيم إنتالبي التفاعل العياري هي قيم نسبية لأن المرجعية في قياس إنتالبي التشكيل العياري لكل من المواد المتفاعلة والناتج هي قيم مختارة لا تعتمد على صفر مطلق في قياس الإنتالبي بعكس الإنتروبي حيث توجد مرجعية ثابتة وهي الصفر المطلق في قياس الإنتروبي كما يعرفها القانون الثالث في الترموديناميك. يمكن من خلال التغير في إنتروبي التفاعل العياري معرفة اتجاه التفاعل لأن التفاعل الكيميائي عندما يحدث في نظام معزول (Isolated System) يتحرك في اتجاه زيادة العشوائية (Increase of disorder) في النظام أي أن

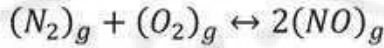
$$\Delta S_{rxn}^o > 1.0 \quad \text{التفاعل أكثر عشوائية في اتجاه الناتج ويتحرك باتجاهها}$$

$$\Delta S_{rxn}^o = 0.0 \quad \text{التفاعل في وضع توازن}$$

$$\Delta S_{rxn}^o < 1.0 \quad \text{التفاعل أكثر عشوائية في اتجاه المواد المتفاعلة ويتحرك باتجاهها}$$

المثال التطبيقي 2-10 - إنتروبي تفاعل عياري لقيم موجبة.

حدد إنتروبي التفاعل الكيميائي الموضح في المعادلة التالية



التحليل: نستخدم الجداول في معرف إنتروبي مكونات التفاعل

$$(NO)_g = 210.76 \text{ J/mol K}$$

$$(N_2)_g = 191.61 \text{ J/mol K}$$

$$(O_2)_g = 205.14 \text{ J/mol K}$$

باستخدام معادلة إنتروبي التفاعل الكيميائي العياري نجد أن

$$\Delta S_{rxn}^o = \sum N_p \Delta S_{f,Products}^o - \sum N_r \Delta S_{f,reactants}^o$$

$$\Delta S_{rxn}^o = \left(2 \text{ mol NO} * 210.76 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) - \left(1 \text{ mol N}_2 * 191.61 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} + 1 \text{ mol O}_2 * 205.14 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right)$$

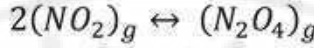
$$\Delta S_{rxn}^o = 421.52 - 396.75$$

$$\Delta S_{rxn}^o = 24.77 \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

إنتروبي التفاعل العياري هو صغير ولكنه موجب لأن نواتج التفاعل هي أكثر عشوائية من المواد المتفاعلة.

المثال التطبيقي 2-11 - إنتروبي تفاعل العياري لقيم سالبة.

حدد إنتروبي التفاعل الكيميائي الموضح في المعادلة التالية



التحليل: نستخدم الجداول في معرف إنتروبي مكونات التفاعل

$$(NO_2)_g = 240.06 \text{ J/molK}$$

$$(N_2O_4)_g = 304.29 \text{ J/molK}$$

باستخدام معادلة إنتروبي التفاعل الكيميائي العياري نجد أن

$$\Delta S_{rxn}^o = \sum N_p \Delta S_f^o(\text{products}) - \sum N_r \Delta S_f^o(\text{reactants})$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{rxn}^o &= \left(1 \text{ mol } (N_2O_4)_g * 304.29 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) \\ &\quad - \left(2 \text{ mol } (NO_2)_g * 240.06 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right) \\ \Delta S_{rxn}^o &= -175.83 \frac{\text{J}}{\text{K}} \end{aligned}$$

قيمة إنتروبي التفاعل العياري هي قيمة سالبة لأنه يتم إشتراك ذرتين من المواد المتفاعلة لتكوين ذرة كبيرة من النواتج وبالتالي أقل عشوائية.

12.2 حساب الطاقة الحرة لجبس في التفاعل العياري.

يمكن أن نقول إن أهم فكرة في الترموديناميك الكيميائي هي الطاقة الحرة لجبس (G) التي تحدد إذا كان هناك أي إمكانية لوجود تبدل أو تحول من أي مادة موجودة ضمن أي نظام. تعبر طاقة جبس الحرة عن إمكانية حدوث أو عدم حدوث أي تفاعل ترموديناميكي أو

تحول ضمن النظام. تحسب طاقة جيبس عند ضغط (1 atm) ثابت ودرجة حرارة (25°C = 298.15 K) ثابتة. تعطى قيم طاقة جيبس في التشكيل العياري (Gibbs free Energy of Formation) ضمن جداول ترموديناميكية وبالرمز (G_f^0). أما التغير في طاقة جيبس في التفاعل العياري بالشكل

$$\Delta G_{rxn}^0 = \sum N_P * \Delta G_{f,Products}^0 - \sum N_r * \Delta G_{f,reactant}^0 \quad (44 - 2)$$

يمكن الحصول على قيم طاقة جيبس الحرة (ΔG_f^0) عند درجة حرارة (25°C = 298.15 K) وضغط (1 atm) من الجداول الترموديناميكية. يجب التنكير أن الطاقة الحرة لجيبس لمادة مستقرة حرة غير مركبة هي صفر. في الجدول (2 - 3) بعض القيم للطاقة الحرة لجيبس والإنتالبي (حرارة التفاعل) والإنتروبي عند الشروط المرجعية نفسها من ضغط ودرجة حرارة لبعض المركبات. نلاحظ من الجدول أن الطاقة الحرة لجيبس لعنصر الأوكسجين والهيدروجين المستقر هي صفر. يمكن أيضاً أن نحسب التغير في طاقة جيبس في التفاعل العياري من العلاقة التالية

$$\Delta G_{rxn}^0 = \Delta H_{rxn}^0 - T * \Delta S_{rxn}^0 \quad (45 - 2)$$

القيمة (ΔH_{rxn}^0) التغير في إنتالبي التفاعل العياري و (ΔS_{rxn}^0) التغير في إنتروبي التفاعل العياري و (T) درجة حرارة التفاعل بالكالفن. عندما يكون الإنتروبي (الذي يعبر عن العشوائية في النظام أو الضياعات في النظام) في العلاقة (2 - 46) أكبر من الإنتالبي حرارة التشكل (المحتوى الطاقى) فيكون ($\Delta G_{rxn}^0 < 1$) والتفاعل مباشر من دون أي مساعدة والعكس صحيح.

الجدول (2 - 3) الطاقة الحرة لجيبس لبعض المواد.

المركب	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔS_f° (J/molK)	ΔG_f° (kJ/mol)
$CH_4(g)$	-74.81	186.26	-50.72
$CaCl_2(s)$	-795.8	104.6	-748.1
$H_2(g)$	0	130.68	0
$H(g)$	217.97	114.7	203.25
$H_2O(l)$	-285.83	69.91	-237.13
$H_2O(g)$	-241.82	188.83	-228.57
$O_2(g)$	0	205.14	0
$O_2(l)$	-11.7	110.9	16.4
$CO(g)$	-100.5	197.9	-137.2

من المعادلة (2 - 46) نجد أن نقطة التجمد والنوبان يمكن حسابها لأن طاقة جيبس عند هذه العمليات تساوي الصفر أي نقطة الغليان هي

$$Normal\ BP = \frac{\Delta H_{vap}^\circ}{\Delta S_{vap}^\circ} \quad (2 - 46)$$

ونقطة التجمد تحسب من العلاقة

$$Normal\ FP = \frac{\Delta H_{fus}^\circ}{\Delta S_{fus}^\circ} \quad (2 - 47)$$

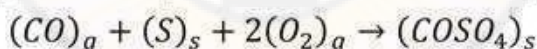
يعبر الجدول (2 - 4) عن احتمالات حدوث التفاعل وبشكل تلقائي وذلك بحسب تغيير إشارة كل من الإنتروبي والإنتالبي لأن قيم درجة الحرارة دائما موجبة ويعكس حدوث وعدم حدوث وماهي درجات الحرارة المرافق لذلك.

الجدول (2 - 4) تحديد شروط تلقائية حدوث التفاعل.

	$-\Delta H_{rxn}^o$ (Exothermic) طارح للحرارة	$+\Delta H_{rxn}^o$ (Endothermic) ماص للحرارة
$+\Delta S_{rxn}^o$ عشوائي	$\Delta G_{rxn}^o = (-) - (+)$ يحدث تلقائياً دائماً	$\Delta G_{rxn}^o = (+) - (+)$ يحدث تلقائياً عند حرارة عالية. لا يحدث تلقائياً عند حرارة منخفضة
$-\Delta S_{rxn}^o$ منظم	$\Delta G_{rxn}^o = (-) - (-)$ يحدث تلقائياً عند حرارة منخفضة لا يحدث تلقائياً عند حرارة عالية	$\Delta G_{rxn}^o = (+) - (-)$ لا يحدث تلقائياً أبداً إلا بمساعدة خارجية

المثال التطبيقي 2-12 - طاقة جيبس لتفاعل كيميائي.

حدد درجة الحرارة التي يكون فيها هذا التفاعل تلقائياً وفي الاتجاه اليميني.



التحليل: نأخذ حالة التوازن للمعادلة السابقة وهي عندما طاقة جيبس تساوي الصفر ونحسب درجة حرارة التفاعل عند حالة التوازن. عند قيم أقل من درجة الحرارة المحسوبة يكون التفاعل تلقائياً وأكبر منها تفاعل غير تلقائي. من الجداول الترموديناميكية نجد حرارة التشكل لكل العناصر

$$\Delta H_{rxn}^o = \sum N_p * \Delta H_{f,Products}^o - \sum N_r * \Delta H_{f,reactants}^o$$

$$\Delta H_{rxn}^o = -888.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S_{rxn}^o = \sum N_p * \Delta S_{f,Products}^o - \sum N_r * \Delta S_{f,reactants}^o$$

$$\Delta S_{rxn}^o = -118.3 \text{ kJ/K}$$

بالتطبيق نجد أن

$$\Delta G_{rxn}^o = \Delta H_{rxn}^o - T \Delta S_{rxn}^o$$

$$0 = -888.3 + T * 118.3$$

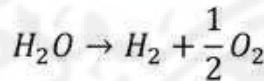
$$T = 7.508 \text{ K}$$

أقل من هذه الدرجة يكون تلقائياً وأعلى من هذه الدرجة يكون غير تلقائي. يمكن أن نجد النتيجة نفسها من استخدام المعادلة

$$\Delta G_{rxn}^o = \sum N_p * \Delta G_{f,Products}^o - \sum N_r * \Delta G_{f,reactant}^o$$

المثال التطبيقي 2-13 - الطاقة اللازمة لتفكك الماء .

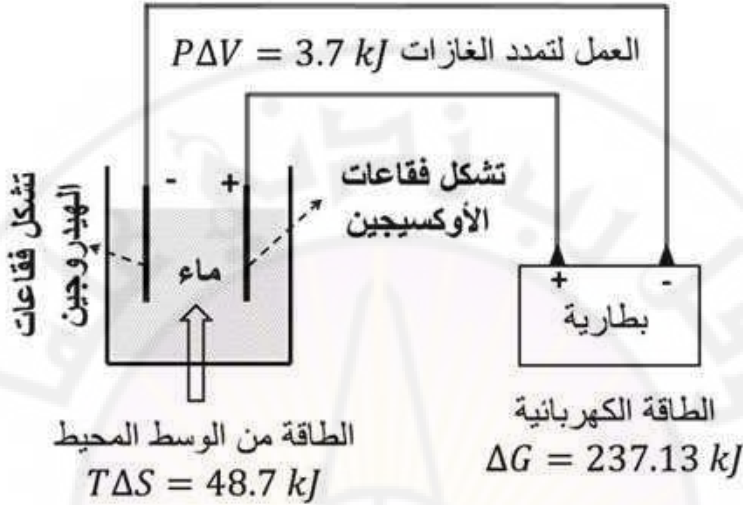
استخراج الطاقة الحرة لجبس في تحليل الماء كهربائياً كما في الشكل. يتم تحليل الماء وفق المعادلة التالية



الحل:

عند تزويد الطاقة الكهربائية من البطارية فإن كل مول ماء يتحلل إلى مول الهيدروجين ونصف مول من الأوكسجين. باستخدام القانون الأول في الترموديناميك وعند ضغط جوي نظامي ودرجة حرارة ثابتة ($25^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$) نجد من علاقة الطاقة الحرة أن:

عملية تبادل الطاقة لكل مول من الماء $\Delta H = 285.83 \text{ kJ}$



$$\Delta G_{rxn}^o = \sum N_p * \Delta G_{f,Products}^o - \sum N_r * \Delta G_{f,reactant}^o$$

$$\Delta G_{rxn}^o = [(0) + 0.5 * (0)] - (-273.13) = +273.13 \text{ kJ}$$

التفاعل يحدث تلقائياً في الاتجاه اليساري ومن دون مساعدة ولكن نحن بحاجة إلى مساعدة في حركته بالاتجاه اليميني. لئتم تفكيك الماء إلى عناصره فإننا بحاجة إلى الطاقة اللازمة لهذا التفكيك هي $(+273.13 \text{ kJ})$ وهي الطاقة التي توفرها البطارية كما هو واضح بالشكل. باستخدام العلاقة العامة للطاقة الحرة لجيبس وهي

$$\Delta G_{rxn}^o = \Delta H_{rxn}^o - T * \Delta S_{rxn}^o$$

من الجداول المتوفرة لدينا نجد كلاً من الإنتالبي للمنتجات وللمتفاعلات مع العلم بأن درجة الحرارة هي الدرجة المرجعية

المركب	$H_2O (l)$	$H_2(g)$	$0.5 O_2(g)$	التغير في الطاقة
إنتالبي kJ	-285.83	0	0	$\Delta H = 285.83 kJ$
إنتروبي (J/K)	69.91	130.68	$(0.5 * 205.14)$	$T\Delta S = 48.7 kJ$

بالتعويض في معادلة جبس للطاقة الحرة

$$\Delta G_{rxn}^o = 285.83 - 48.7 = 237.13 kJ$$

مناقشة.

العملية يجب أن توفر الطاقة اللازمة لتفكيك الماء والطاقة اللازمة لتمديد الغاز المنتج على الأقطاب. إن العمل المبذول في هذا النظام هو

$$W = P\Delta V = 3715 J = 3.715 kJ$$

أما الطاقة الداخلية في النظام فيمكن أن تحسب كما يلي

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V = 285.83 - 3.72 = 282.1 kJ$$

التغير في الطاقة الداخلية يجب أن يساوي الطاقة اللازمة لتمدد الغازات في الماء لذلك التغير في الإنتالبي يعبر عن الطاقة الضرورية لتفعيل التحليل الكهربائي. يجب الانتباه إلى أن الطاقة لتحليل الماء هي ليست كل الطاقة السابقة لأن الإنتروبي يساعد في عملية التحليل فالطاقة الضرورية لتحليل الماء هي طاقة جبس

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 285.83 - 48.7 = 237.13 kJ$$

نلاحظ أن الطاقة الحرة لجبس في كلتا العلاقتين متساوية.

13.2 أهمية النويات في التحول الطوري.

التحولات الطورية التي نقوم على دراستها في هذا الكتاب تسمى تحولات التحول الانتشاري (*Simple Diffusion-dependent Transformation*) حيث لا يحدث أي تغيير في مكون المادة. يتم هذا التحول الطوري في المادة على شكلين:

1. النويات (*Nucleation*).

في هذه الحالة يتم نمو عدد كبير من الخلايا ضمن المادة المتحولة وتتحول من طور إلى آخر. يمكن أن تقسم النويات إلى نوعين:

- نويات متجانسة (*Homogeneous Nucleation*) ضمن السائل.
 - نويات غير متجانسة (*Heterogeneous Nucleation*) بين السائل ومادة أخرى.
- قد تكون سطح التبادل الحراري.

2. النمو (*Growth*) أو ما يسمى النمو السريع للخلايا (*Crystal Multiplication*).
عندما تبدأ عملية التحول الطوري تظهر ما يسمى تجمعات (*Cluster*) من الخلايا ضمن المادة المتحولة وعندما تصل هذه التجمعات إلى قياس حرج تبدأ بالنمو ومعدل نمو هذه الخلايا يسمى (*Nucleation rate*). عندما تبدأ هذه التجمعات بالنمو تسمى بالأجنة (*Embryo*) وعندما تبدأ بالنمو على شكل نوى (*Nuclei*) بعيداً عن القياس الحرج.

1.13.2 النمو المتجانس للنويات.

إذا أبقينا مادة متجانسة الطور مشبعة عند درجة حرارة التجمد فلن يكون هناك أي تحول طوري، يجب أن تخفض درجة حرارة المادة عن درجة حرارة التحول الطوري لكي تبدأ ظاهرة التحول. تسمى عملية تخفيض درجة حرارة المادة دون درجة حرارة التحول الطوري بالتبريد الدوني (*Undercooling*). إذا كانت طاقة جيبس الحرة عند التبريد الدوني أصغر من الصفر ($dG < 0$) أي ($\Delta T_{pc} = T_{pc} - T_{sub} > 0$) فسيكون هناك عدد لانهاضي من النويات

لتشكيل الطور المطلوب وأما إذا كانت طاقة جبس الحرة عند التبريد الدوني أكبر من الصفر ($dG > 0$) أي ($\Delta T = T_{pc} - T_{sub} > 0$) فلن يكون هناك قابلية لنمو النويات.

لنأخذ حجماً صغيراً من السائل الذي سيتحول إلى صلب وإذا كان سطح الاتصال (*Interfacial Area*) هو (A_{LS}) وكان التوتر السطحي لهذا السطح، فمحصلة القوى تكون

$$G_{final} = G_S V_S + G_L V_L + \gamma_{LS} * A_{LS} \quad (48 - 2)$$

ولكن قبل التحول الطوري (عدم وجود الطور الصلب) تكون محصلة القوى هي

$$G_{initial} = (V_S + V_L) G_L \quad (49 - 2)$$

يكون التغير في الطاقة الحرة بين الحالة النهائية والابتدائية على الشكل

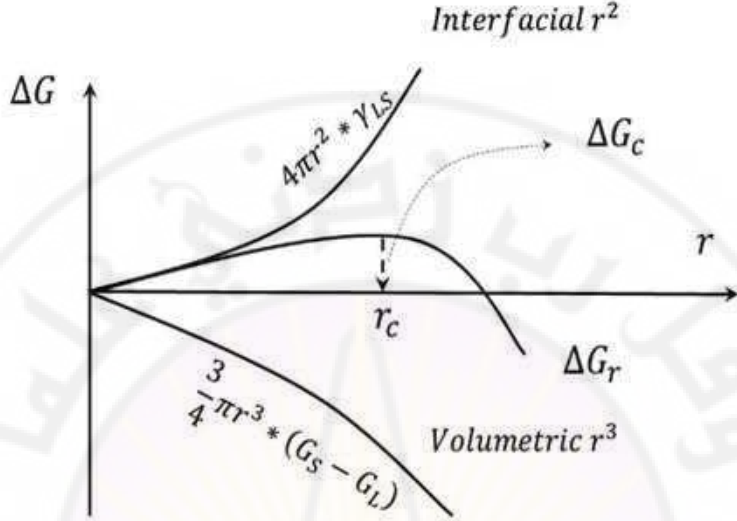
$$\Delta G = G_{final} - G_{initial} = V_S (G_S - G_L) + \gamma_{SL} A_{SL}$$

حيث ($G_S - G_L$) يسمى الطاقة الحرة الحجمية نسبة إلى حجم النواة وبالتالي تكتب

$$\Delta G = G_{final} - G_{initial} = V_S \Delta G_{Vol} + \gamma_{SL} A_{SL} \quad (50 - 2)$$

إذا كان السائل بدرجة حرارة أقل من درجة حرارة التحول الطوري (*Undercooled*) يكون التغير في الطاقة الحرة سالباً لذلك سيسعى النظام إلى تقليل الطاقة وبالتالي ستخفض قوى التوتر السطحي لتقابل التغير في الطاقة. إذا كانت طاقة التوتر السطحي متجانسة (*Isotropic*) فسيتحول الحجم إلى كرة بنصف قطر (r) لأن أقل سطح ممكن يحتوي على أكبر حجم ممكن فنحصل على العلاقة:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_{Vol} + 4 \pi r^2 * \gamma_{SL} \quad (51 - 2)$$



الشكل (2 - 27) علاقة تشكل النويات مع طاقة جيبس الحرة.

يبين الشكل (2 - 27) التغير في طاقة جيبس الحرة بحديها الحجمي والسطحي. يمكن أن نحدد القطر الحرج الذي من بعده تبدأ النويات بالتشكل وبالتالي يبدأ التحول الطوري بمفاضلة تغير طاقة جيبس مع نصف القطر (المشتق الأول) ومساواته مع الصفر كما يلي

$$\left[\frac{d}{dr} (\Delta G) \right]_{r=r_c} = 0 = 4\pi r_c^2 \Delta G_{Vol} + 8\pi r_c * \gamma_{SL} \quad (52 - 2)$$

أي علاقة نصف قطر الحرج تعطى

$$r_c = \frac{2 * \gamma_{SL}}{\Delta G_{Vol}} \quad (53 - 2)$$

وبما أن $(G_S - G_L)$ هي قيمة سالبة والتوتر السطحي قيمة موجبة فإن نصف القطر الحرج موجبة دوماً. أي قيمة لنصف القطر أعلى من نصف القطر الحرج يؤدي إلى انخفاض طاقة جيبس الحرة وبالتالي لا تحول طوري وأي قطر أصغر من القطر الحرج يؤدي إلى ارتفاع من

طاقة جيبس الحرة وبالتالي تحول طوري تسمى هذه الكرة ذات نصف القطر الأقل من نصف القطر الحرج بإسم الأجنة (*Embryos*). يمكن اشتقاق طاقة جيبس الحرة من خلال تعويض نصف القطر الحرج (2 - 54) في المعادلة (2 - 52) فنحصل على

$$\Delta G_c = \frac{16\pi * \gamma_{SL}^3}{3 * \Delta G_{vol}^2} \quad (2 - 54)$$

يبين الشكل (2 - 27) نصف القطر الحرج وطاقة جيبس الحرة الحرة في تشكل النويات. بتعويض في العلاقة (2 - 30) والتي تعطي (ΔG_{vol}) في كل من (2 - 54) و (2 - 55) نجد أن

$$r_c = \frac{-2 * \gamma_{SL} * T_{pc}}{L} * \frac{1}{\Delta T} \quad (2 - 55)$$

$$\Delta G_c = \frac{16\pi * \gamma_{SL}^3 * T_{pc}^2}{3 * L^2} * \left(\frac{1}{\Delta T}\right)^2 \quad (2 - 56)$$

يبين أيضاً الشكل (2 - 27) العلاقة بين طاقة جيبس الحرة ونصف القطر الحرج للنويات.

المثال التطبيقي 2-14 - تحديد القطر الحرج والطاقة الحرة لنواة ذات شكل مكعب

أكتب معادلات نصف القطر الحرج (2 - 50) وطاقة جيبس الحرة (2 - 51) فيما لو كانت النويات على شكل مكعبات بطول ضلع (a) وحدد فيما إذا كانت الطاقة الحرة للمكعب أكبر أو أصغر من الدائرة ولماذا.

الفرضيات: النويات تحدث بشكل متجانسة ضمن المادة.

التحليل:

$$\Delta G = G_{final} - G_{initial} = a^3 \Delta G_{vol} + 6a^2 \gamma_{SL}$$

بمفاضلة هذه العلاقة بدلالة ضلع المكعب نجد أن:

$$\frac{d}{da}(\Delta G) = \frac{d(a^3 \Delta G_{vol})}{da} + \frac{d(6a^2 \gamma_{SL})}{da}$$

بمساواة هذه العلاقة بالصفر (حالة التوازن) نجد أن طول الضلع الحرج يعطى

$$a^* = \frac{4 * \gamma_{SL}}{\Delta G_{vol}}$$

بالتعويض في علاقة الطاقة الحرة نجد أن الطاقة الحرة الحرجة هي

$$\Delta G^* = \frac{32 * \gamma_{SL}^3}{\Delta G_{vol}^2}$$

تم حساب الطاقة الحرة للدائرة فكانت

$$\Delta G_c = \frac{16\pi * \gamma_{SL}^3}{3 * \Delta G_{vol}^2}$$

نلاحظ أن

$$\Delta G^* = 32 * \left[\frac{\gamma_{SL}^3}{\Delta G_{vol}^2} \right] > \Delta G_c = \frac{16\pi}{3} \left[\frac{\gamma_{SL}^3}{\Delta G_{vol}^2} \right]$$

لأن نسبة السطح إلى الحجم للمكعب أكبر منها في الدائرة.

المثال التطبيقي 2-15 - تحديد القطر الحرج والطاقة الحرجة لتجمد معدن

احسب نصف القطر الحرج والطاقة الحرة الحرجة لتجمد معدن الحديد بفرض أن حرارة

التحول الطوري هي $(-1.85 * 10^9 J/m^3)$ والتوتر السطحي $(0.204 J/m^2)$ ودرجة

حرارة التحول الطوري ($1538^{\circ}\text{C} = 1811\text{K}$) عند تبريد دوني بمقدار 1 (295K) و 2 (200K) و 3 (300K)

الفرضيات: النويات تحدث بشكل متجانس ضمن المادة، النويات دائرية.

التحليل: من تطبيق علاقة نصف القطر الحرج من أجل ($T_{pc} - T = 295\text{K}$) نجد أن

$$r_c = \frac{-2 * \gamma_{SL} * T_{pc}}{L} * \frac{1}{\Delta T} = \frac{-2 * \gamma_{SL} * T_{pc}}{L} * \frac{1}{(T_{pc} - T)}$$

بالتعويض نجد

$$r_c = \frac{-2 * (0.204 \text{ J/m}^2) * (1538 + 273)}{(-1.85 * 10^9 \text{ J/m}^3)} * \frac{1}{(295\text{K})}$$

$$r_{c,295} = 1.35 * 10^{-9} \text{ m} = 1.35 \text{ nm}$$

الطاقة الحرة الحرجة من العلاقة

$$\Delta G_c = \frac{16\pi * \gamma_{SL}^3 * T_{pc}^2}{3 * L^2} * \left(\frac{1}{\Delta T}\right)^2$$

$$\Delta G_c = \frac{16\pi * (0.204 \text{ J/m}^2)^3 * (1538 + 273)^2}{3 * (-1.85 * 10^9 \text{ J/m}^3)^2} * \left(\frac{1}{295\text{K}}\right)^2$$

$$\Delta G_c = 1.57 * 10^{-18} \text{ J}$$

من أجل (200K)

$$r_{c,200} = 2.00 * 10^{-9} m = 2 \text{ nm}$$

$$\Delta G_c = 3.41 * 10^{-18} \text{ J}$$

من أجل (300K)

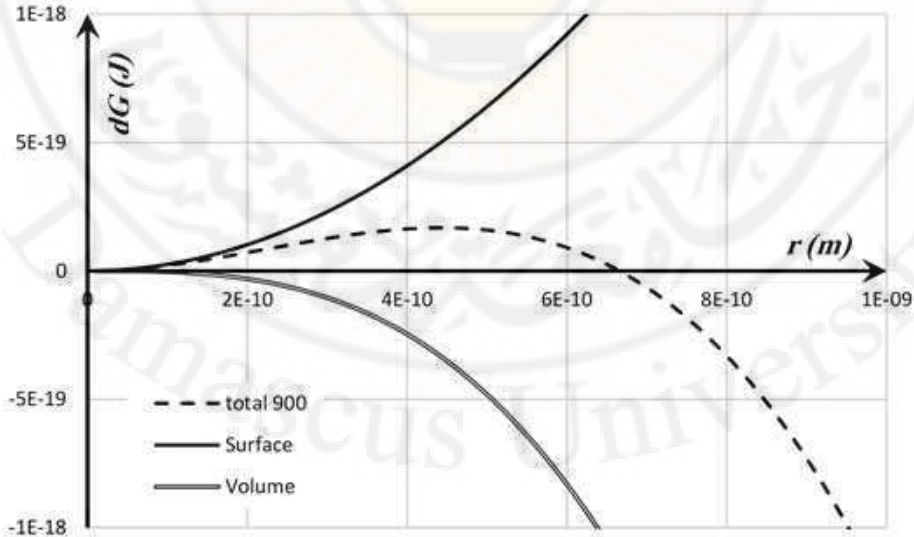
$$r_{c,300} = 1.33 * 10^{-9} m = 1.33 \text{ nm}$$

$$\Delta G_c = 1.51 * 10^{-18} \text{ J}$$

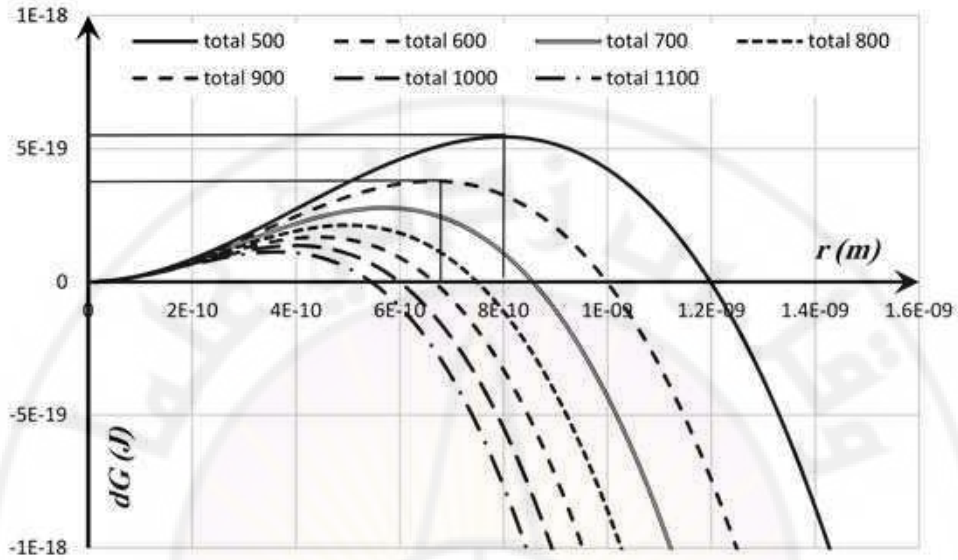
الشكل (a) يبين تابع السطح وتابع الحجم في علاقة الطاقة الحرة لجيبس للمثال السابق بفرض أن $(\Delta T = T_{pc} - T = 900 \text{ K})$ أي ان التبريد الدوني هو $(911 \text{ K} = 638^\circ\text{C})$ عندها يكون

$$r_{c,900} = 0.443 * 10^{-9} m = 0.443 \text{ nm}$$

$$\Delta G_{c,900} = 1.68 * 10^{-19} \text{ J}$$



الشكل (a) نصف القطر الحرج والطاقة الحرة عند $(\Delta T = 900 \text{ K})$.



الشكل (b) نصف القطر الحرج والطاقة الحرة لعدد من الدرجات (ΔT) .

نلاحظ من الشكل (b) أن قيمة الطاقة الحرة الحرة (ΔG_c) تتناقص ويتناقص معها نصف القطر الحرج (r_c) . نلاحظ أيضاً أن نصف القطر الحرج يتناقص مع تزايد درجة الحرارة (ΔT) أي تناقص درجة حرارة التبريد الدوني $(T_{subcool})$ حيث يبين الجدول هذه القيم

$(\Delta T = T_{pc} - T)$ (K)	$T_{subcool}$ (K)	ΔG_c (J)	r_c (nm)
500	1038	5.4497E-19	0.798797838
600	938	3.78451E-19	0.665664865
700	838	2.78046E-19	0.570569884
800	738	2.12879E-19	0.499248649
900	638	1.68201E-19	0.443776577
1000	438	1.36242E-19	0.399398919
1100	338	1.12597E-19	0.363089926

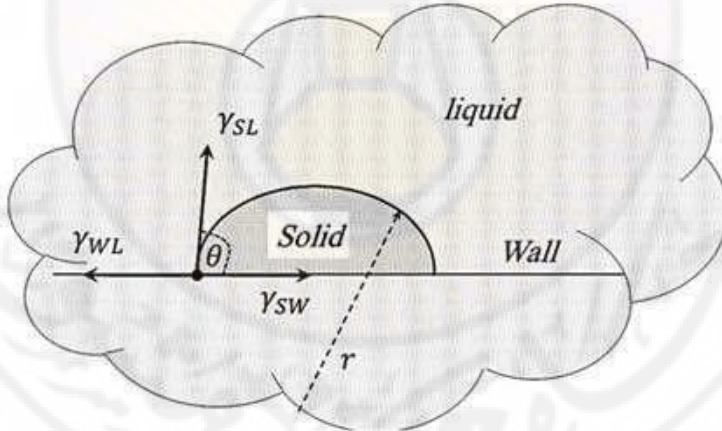
2.13.2 النمو غير المتجانس.

ليكن لدينا سائل ملاصق لحائط صلب أملس حيث تتشكل نواة صلبة في السائل وعلى الحائط الأملس كما في الشكل (2 - 28). بفرض أن قوى التوتر الموجودة على هذه النواة متجانسة وزاوية الاتصال (زاوية التبلل *Wetting Angle*) بين السائل والصلب هي (θ) فإن قوى التوازن عند نقطة الاتصال تعطى بالعلاقة

$$\gamma_{ML} = \gamma_{SM} + \gamma_{SL} * \cos(\theta)$$

أو تكتب بدلالة زاوية الاتصال

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{ML} - \gamma_{SM}}{\gamma_{SL}} \quad (2 - 57)$$



الشكل (2 - 28) تشكل نواة صلبة في السائل على سطح أملس.

الطاقة الحرة لجبس تكون على الشكل

$$\Delta G = -V_S \Delta G_{Vol} + \gamma_{LS}A_{LS} + \gamma_{SW}A_{SW} - \gamma_{WL}A_{WL} \quad (2 - 58)$$

بتعويض قيم السطوح في المعادلة السابقة نجد أن

$$\Delta G_{het} = \left[-\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_{vol} + 4\pi r^2 \gamma_{SL} \right] * f(\theta) \quad (59 - 2)$$

حيث التابع $f(\theta)$ له علاقة بزاوية الاتصال التي تعطى بالعلاقة

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos\theta) * (1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (60 - 2)$$

نصف القطر الحرج والطاقة الحرة الحرجة تعكس بالعلاقة

$$r_c = \frac{2 * \gamma_{SL}}{\Delta G_{vol}} \quad (61 - 2)$$

$$\Delta G_c = \frac{16\pi * \gamma_{SL}^3}{3 * \Delta G_{vol}^2} * f(\theta) \quad (62 - 2)$$

وبالتالي فإن الطاقة الحرة للنويات غير المتجانسة هي أكبر من الطاقة الحرة للنويات المتجانسة بفارق التابع $f(\theta)$ ، نلاحظ أيضاً أن نصف القطر الحرج لسطح التلامس يعتمد فقط على ظاهرة البتريد الدوني. يمكن كتابة العلاقة التي تربط بين العاملين السابقين بالشكل

$$\Delta G_{het} = \Delta G_{homo} * f(\theta) \quad (63 - 2)$$

14.2 تأثير السطح الفاصل على التحول الطوري.

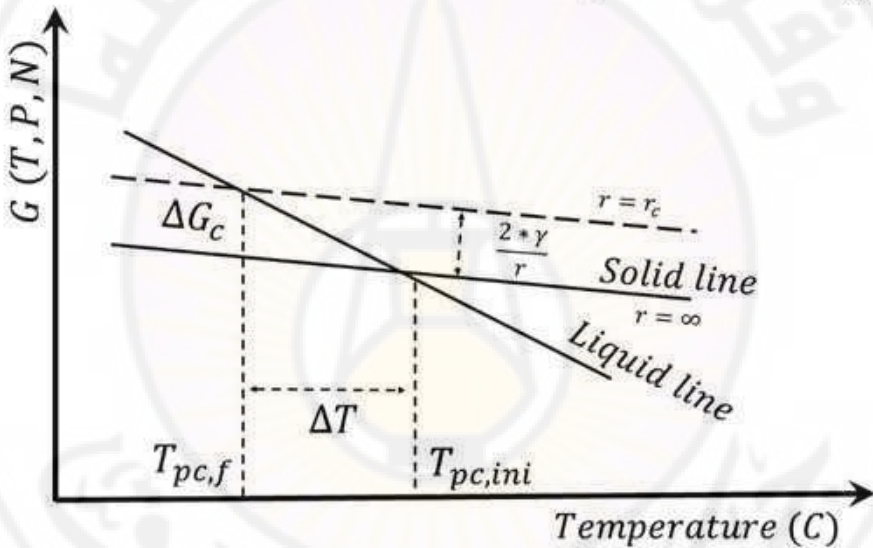
لنفرض أن لدينا محلولاً (β) بحجم كروي صغير نصف قطره (r) في حالة توازن مع محلول (α) ويحتوي المحلول (β) بشكل كامل. الضغط الموجود داخل هذه الكرة المتشكل بفعل التوتر السطحي الذي يعرف باسم ضغط لابلاس (*Laplace Pressure*) هو

$$\frac{2 * \gamma}{r}$$

تكون طاقة جبس الحرة في هذه الحالة بالشكل

$$\frac{2 * \gamma}{r} * V_{mol} \quad \text{or} \quad \frac{2 * \gamma}{r} \text{ (unit volume)}$$

هذا سيؤدي إلى تحولات في درجة حرارة التوازن كما في الشكل (2 - 29). تأثير طاقة السطح الفاصل على مواصفات التوازن الحراري في المادة يعرف بإسم ظاهرة جبس - طامسون (Gibbs-Thomson Effect).



الشكل (2 - 29) تأثير السطح الفاصل على التحول الطوري.

15.2 المخططات الطورية (Phase Diagrams).

مخطط الطور هو المخطط الذي يظهر شروط التوازن بين مجموعة من الأطوار الترموديناميكية (حالات المادة). يبين الشكل (2 - 30) التحولات الطورية وأشكالها لكافة النقاط. ترسم على مخطط الأطوار درجة الحرارة على محور العينات و ترسم نسبة تركيز المواد أو الضغط على محور السينات.

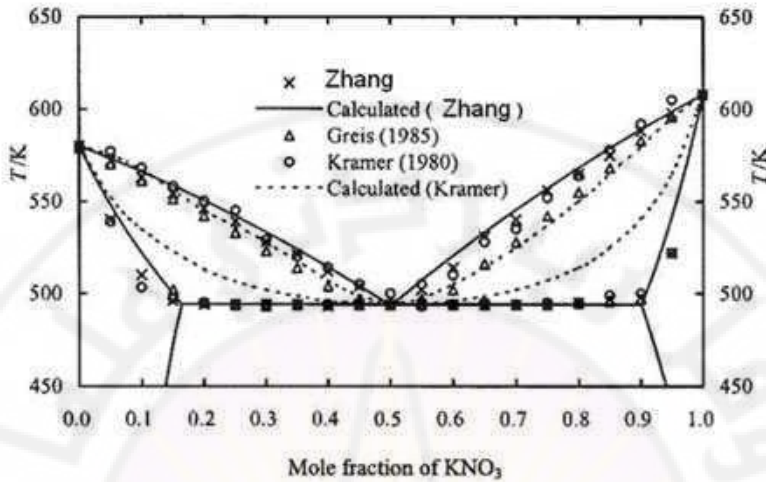
Eutectic	$L \rightarrow \alpha + \beta$	
Peritectic	$\alpha + L \rightarrow \beta$	
Monotectic	$L_1 \rightarrow L_2 + \alpha$	
Eutectoid	$\gamma \rightarrow \alpha + \beta$	
Peritectoid	$\alpha + \beta \rightarrow \gamma$	

الشكل (2 - 30) التحولات الطورية وأشكالها.

يمكن تقسيم مخطط الأطوار إلى:

✓ مخطط أحادي الطور (Unary Phase Diagram) حيث تظهر حالات المادة الواحدة كتابع لدرجة الحرارة والضغط مثل مخطط الضغط ودرجة الحرارة للماء.

✓ مخطط ثنائي الطور (Binary Phase Diagram) حيث يظهر العلاقة بين مادتين كتابع لدرجة الحرارة على محور العينات و نسبة تركيز المادة الأولى في المادة الثانية وزنياً أو حجمياً كما في مخطط ثنائي الطور لملح نترات الصوديوم ونترات البوتاسيوم والمسمى بملح الشمس (Solar Salt) الواضح في الشكل (2 - 31) نلاحظ أيضاً أن النقطة اليوتكتيكية لمزيج نترات الصوديوم ونترات البوتاسيوم أو الملح الشمسي والمستخدم في المحطات الشمسية المساعدة هي عند درجة الحرارة ($495K = 221^\circ C$) وتركيز 50% لكل منهما.



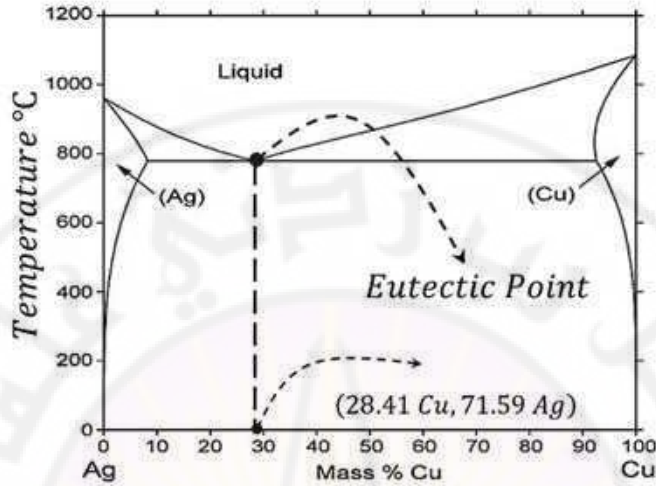
الشكل (2 - 31) مخطط ثنائي الطور لمادتين ($\text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$).

يصنف المخطط الثنائي الطور إلى:

➤ المخطط اليوتكتيكي (*Eutectic Phase Diagram*). نحصل على النقطة اليوتكتيكية عندما تكون نقطة التحول (نوبان أو تصلب) للمادتين المكونتين للخليط غير قريبة من كلا تركيزي المادتين ويتم فيها تحويل السائل (*Liquid*) إلى خليط صلب متجانس من مادتين هما (α, β) وبنسب معينة يكون مجموعهما 100% كما في المعادلة

$$L\% (\text{Liquid Phase}) \leftrightarrow \alpha\% (\text{Solid Phase}) + \beta\% (\text{Solid Phase})$$

يبين الشكل (2 - 32) النقطة اليوتكتيكية لخليط النحاس والفضة، درجة حرارة التحول الطوري وهي (779.1°C) وبتراكيز ($28.41 \text{ Cu}, 71.59 \text{ Ag}$). عند انخفاض درجة الحرارة عن درجة حرارة التحول الطوري يتحول السائل إلى مادة صلبة على شكل خليط فضة ونحاس بالنسب المذكورة السابقة.



الشكل (2 - 32) النقطة اليوتكتيكية لخليط نحاس والفضة.

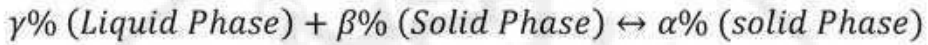
➤ المخطط اليوتكتويدي (*Eutectoid Phase Diagram*). نحصل على النقطة اليوتكتويدية عندما يستبدل الخليط الصلب السائل عند انخفاض درجة الحرارة (التبريد) إلى مادتين صلبتين هما (α, β) ونسب معينة يكون مجموعهما 100% كما في المعادلة

$$L\% (\text{Solid Phase}) \leftrightarrow \alpha\% (\text{Solid Phase}) + \beta\% (\text{Solid Phase})$$

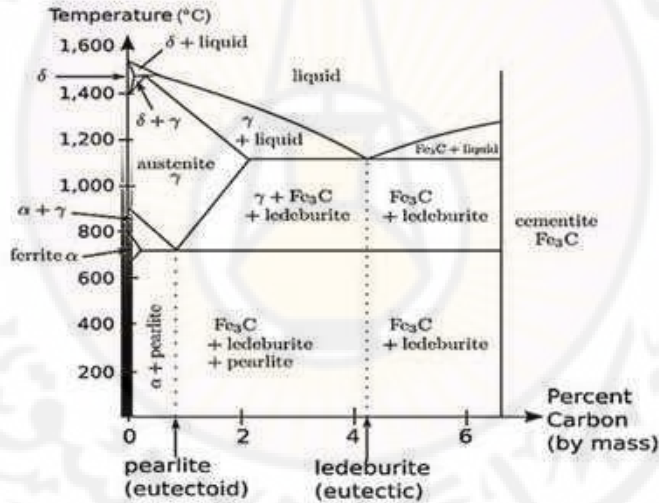
➤ المخطط البيريتكتويدي (*Peritectoid Phase Diagram*). نحصل على النقطة البيريتكتويدية نتيجة تحول مادتين صلبتين هما (α, β) ونسب معينة يكون مجموعهما 100% إلى مادة صلبة (γ) جديدة (مختلفة) كما في المعادلة

$$\alpha\% (\text{Solid Phase}) + \beta\% (\text{Solid Phase}) \leftrightarrow \gamma\% (\text{solid Phase})$$

➤ المخطط البيرتكتيك (*Peritectic Phase Diagram*). نحصل على النقطة البيرتكتيكية نتيجة تحول مادتين سائلة وصلبة هما (γ, β) إلى مادة صلبة (α) كما في المعادلة



يبين الشكل (2 - 33) النقطة اليوتكتويدية لخليط الحديد والكربون عند درجة حرارة (723°C) وبتراكيز $(8\% \text{C}, 92\% \text{Fe})$. عند النقطة اليوتكتويدية يتحول الخليط الصلب السائل (*Austentie, \gamma*) إلى طورين صلبين.



الشكل (2 - 33) النقطة اليوتكتويدية لخليط الحديد والكربون.

✓ مخطط ثلاثي الطور (*Tertiary Phase Diagram*).

✓ مخطط رباعي الطور (*Quarter Phase Diagram*).



الفصل الثالث

المواد المتحولة الطور

Phase Change Materials (PCMs)

مقدمة

في هذا الفصل سنتعرف على المواد المستخدمة في عملية التخزين الكامن والتي تسمى بالمواد المتحولة الطور (*Phase Change Materials, PCMs*) وأنواعها وأقسامها وخواصها وسنتعرف أيضا على التحول الطوري (الحالة الصلبة والسائلة فقط) في هذه المواد وقدرتها على تخزين الطاقة الحرارية. سندرس العوامل المؤثرة في اختيار هذه المواد واكتشاف نقاط ضعفها وطرق معالجتها. كما سنعرض في نهاية هذا الفصل بعض تطبيقات هذه المواد في الحياة العملية.

الفوائد العلمية من الفصل

إن الأهداف المرجوة من هذا الفصل هي:

- ✓ التعرف على المواد المتحولة الطور وأنواعها.
- ✓ تحديد العوامل التي يتم من خلالها اختيار المواد المتحولة الطور.
- ✓ نقاط ضعف هذه المواد عند استخدامها وكيفية التغلب عليها.
- ✓ تطبيقات المواد المتحولة الطور.

محتويات هذا الفصل:

الصفحة	
145	1.3 عوامل اختيار المادة المتحولة الطور.
153	2.3 تصنيف المواد المتحولة الطور.
155	1.2.3 المواد العضوية.
155	1.1.2.3 البارفينات.
158	2.1.2.3 المواد غير البارافينية.
158	1.2.1.2.3 الشحوم الحمضية.
159	2.2.1.2.3 الكحول السكري.
163	2.2.3 المواد اللاعضوية.
163	1.2.2.3 الأملاح المهدرجة.
164	2.2.2.3 الأملاح.
165	3.2.2.3 المواد المعدنية أو المواد البيوتكتيكية.
166	3.2.3 المواد غير العضوية وغير اللاعضوية.
167	4.2.3 المواد التجارية.
168	1.4.2.3 المواد غير المركبة.
168	2.4.2.3 المواد المركبة.
169	3.4.2.3 المواد المكبسلة (المغلقة).
170	3.3 نقاط ضعف المواد المتحولة الطور وحلها.

170	1.3.3	الفصل في الطور .
180	2.3.3	التبريد الدوني .
182	3.3.3	الاستقرار الميكانيكي
182	4.3.3	عامل انتقال الحرارة
184	4.3	تطبيقات المواد المتحولة الطور .

1.3 عوامل اختيار المادة المتحولة الطور.

هناك عاملان مهمان جداً في اختيار وسيط التخزين الطاقى في عملية شحن أو تفريغ (استرجاع) الطاقة المخزنة وخصوصاً في حالة التخزين الكامن وهما 1) درجة حرارة التحول الطوري التي قد تكون درجة حرارة الذوبان (*Melting Temperature*) والتي من أجلها يتم تخزين الطاقة والتحول من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة أو درجة حرارة التصلب (*Solidification Temperature*) والتي من أجلها يتم استرجاع الطاقة المخزنة والتحول من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة عموماً، و2) قدرة المادة على تخزين أكبر كمية ممكنة من الطاقة والتي يعبر عنها بقيمة إنتالبي حرارة الانصهار (*Melting Enthalpy*) أو إنتالبي التصلب (*Solidification Enthalpy*).

العوامل الحرارية - الفيزيائية.

تقسم العوامل الحرارية - الفيزيائية (*Thermo-Physical Factors*) في المواد المتحولة الطور إلى:

1. تأثير درجة حرارة التحول الطوري في تخزين الطاقة،
 2. إنتالبي التحول الطوري بالنسبة إلى واحدة الحجم،
 3. تأثير معامل التوصيل الحراري على عملية التخزين،
 4. تأثير الحركة الدورية (الترددية) بين حالة الانصهار وحالة التصلب على مواصفات المادة أو ما يسمى بالاستقرار الدوري،
 5. التغير الحجمي في المادة المخزنة للطاقة،
 6. تأثير ظاهرة التبريد الدوني على عملية التخزين،
 7. تطابق مواصفات المادة المخزنة للطاقة على نوعية معدن الخزان.
- سنتعرف على هذه العوامل بالتفصيل فيما يلي:

➤ تأثير درجة حرارة التحول الطوري في تخزين الطاقة.

تُعرف درجة حرارة التحول الطوري (T_{pc}) بأنها درجة الحرارة التي يتم عندها التحول من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة وبالعكس وهي الأكثر أهمية في اختيار المادة المتحولة طورياً. يبين الجدول (1 - 3) بعض المواد المستخدمة في التخزين الطاقوي وقيمة الطاقة المخزنة ودرجات حرارة الذوبان أو التصلب لهذه المواد.

الجدول (1 - 3) الطاقة التخزينية بالنسبة لواحدة الحجم ودرجة حرارة التحول الطوري.

المادة	MJ/m^3	MJ/kg	ملاحظات حرارة الذوبان والضغط
الحرارة الكامنة عند نقطة الذوبان			
الماء النقي	(306)	(330)	(0°C)
البارافينات	(180)	(200)	(5°C - 130°C)
أملاح مهدرجة	(300)	(200)	(5°C - 130 °C)
أملاح	(600 - 1300)	(300 - 700)	(300°C - 800 °C)
الحرارة الناتجة عن التفاعل الكيميائي			
H_2 gas (oxidation)	(11)	(120,000)	(300 K, 1 bar)
H_2 gas (oxidation)	(2,160)	(120,000)	(300 K, 200 bar)
H_2 Liquid (oxidation)	(8,400)	(120,000)	(20 K, 1 bar)
Gasoline	(33,000)	(43,200)	-----

عند اختيار المادة لتخزين الطاقة، يجب أن تكون درجة حرارة التحول الطوري (حرارة الانصهار أو التصلب) للمادة المختارة **متطابقة تماماً** لدرجة حرارة الطاقة المخزنة فمثلاً درجة حرارة تحول الماء النقي إلى جليد هي ($T_{pc} = 0^{\circ}\text{C}$) عند ضغط جوي نظامي ولكي نقوم بعملية تخزين الطاقة على شكل جليد يجب أن تكون درجة حرارة الطاقة المطروحة متطابقة لدرجة حرارة تحول الماء إلى حالة جليد. في الدرس السابق شرحنا تأثير الضغط على تغير درجة حرارة التحول الطوري. الفرق الكبير بين درجة حرارة التحول الطوري ودرجة حرارة المصدر الحراري (المصرف الحراري) يؤدي إلى زيادة في زمن التخزين (زمن التفريغ) بسبب الحمل المحسوس *Sensible Load* الموجود ضمن المادة والذي يسبب في تأخير عملية التحول الطوري.

➤ إنتالبي التحول الطوري بالنسبة إلى واحدة الحجم.

إنتالبي التحول الطوري ($\Delta h_{pc} = L_{pc}$) هو العامل المهم الثاني في اختيار المادة المتحولة طورياً لأنه يحدد كمية الطاقة المخزنة. يجب أن يكون إنتالبي التحول الطوري أكبر ما يمكن عند اختيار المادة المتحولة الطور من أجل أن تكون كمية الطاقة المخزنة أعظم ما يمكن. يوضح الجدول (1 - 3) أيضاً قدرة بعض المواد على تخزين الطاقة الكامنة بالنسبة إلى واحدة الحجم (MJ/m^3) و بالنسبة إلى واحدة الكتل (MJ/kg). في أغلب التطبيقات تكون المقارنة من حيث واحدة الحجم لأن الحجم هو البعد الأكثر تأثيراً واستخداماً.

➤ تأثير معامل الانتشارية الحرارية على عملية التخزين الطاقوي.

يُعرف معامل التوصيل الحراري (*Thermal Conductivity Coefficient*) بأنه قدرة المادة على تخزين أو طرح الحرارة لحجم معين خلال فترة زمنية معينة يوضح أيضاً الجدول (2 - 3) بعض قيم معامل التوصيل الحراري لبعض المواد المستخدمة في عمليات التخزين الطاقوي.

الجدول (2 - 3) معامل التوصيل لبعض المواد.

المادة	معامل التوصيل الحراري ($k, W/m * K$)
الفضة	420
النحاس	385
المينوم	205
الحديد	40
الجليد	2
الإسمنت	0.84
الزجاج	0.8
الماء	0.6
البارفين	0.22
الهواء	0.024

يرتبط معامل التوصيل الحراري ($k, W/m K$) في معادلة فورييه بمعامل الانتشار الحراري (Thermal Diffusivity Coefficient) والذي يعطى من معادلة انحفاظ الطاقة (أو معادلة فورييه الثانية) غير المستقرة (Steady State) وأحادية البعد (One-dimensional) التالية:

$$\rho * c * \frac{dT}{dt} = k \frac{d^2T}{dx^2} \quad \left(\frac{kW}{m^3} \right)$$

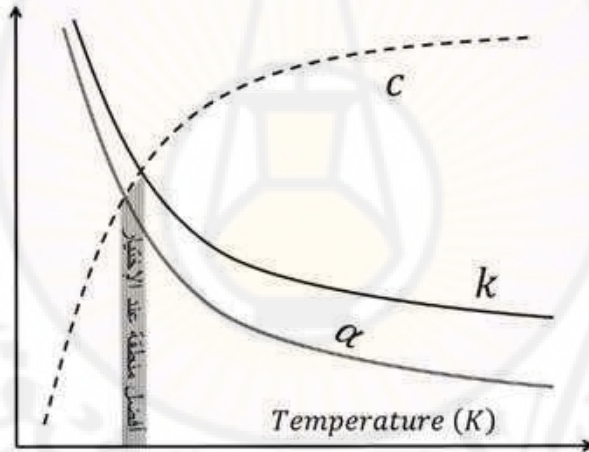
أو بالشكل الأكثر استخداماً

$$\frac{dT}{dt} = \alpha \frac{d^2T}{dx^2} \quad \left(\frac{kW}{m^3} \right) \quad (1 - 3)$$

حيث

$$\alpha = \frac{k}{\rho * c} \left(\frac{m^2}{sec} \right)$$

هو معامل الانتشارية الحرارية، حيث $(c, J/kgK)$ الحرارة النوعية للمادة و $(\rho, kg/m^3)$ كثافة المادة و $(k, W/m K)$ معامل التوصيل الحراري. نلاحظ من علاقة معامل الانتشارية أنه يتناسب طردياً مع الموصلية وعكساً مع الكثافة والحرارة النوعية. يعرف معامل الانتشارية بسرعة انتشار الطاقة ضمن المادة في الحالات غير المستقرة (العابرة *Transient*). كلما زادت قيمة معامل الانتشارية ازدادت سرعة انتشار الطاقة. يبين الشكل (3 - 1) العلاقة بين درجة الحرارة للمادة ومعامل التوصيل الحراري والحرارة النوعية ومعامل الانتشارية.



الشكل (3 - 1) العلاقة بين درجة الحرارة والانتشارية.

نلاحظ من الشكل أن معامل الانتشارية يزداد مع انخفاض درجة الحرارة وبالتالي انخفاض الحرارة النوعية وزيادة الموصيلة الحرارية نتيجة تقارب الذرات من بعضها البعض. توجد منطقة على الشكل يكون فيها الاختيار الأنسب لكل من البارامترات السابقة أفضل ما يمكن. يمكن أن نقوم برفع معامل التوصيل في المواد المتحولة بإضافة (1) زعانف (*Fins*) ضمن الخزان

الحراري لزيادة سطح التبادل الحراري وبالتالي تخزين أسرع أو 2) بخلط المادة المتحولة بمواد أخرى تؤدي إلى رفع معامل توصيلها فمثلاً يرتفع معامل التوصيل الحراري للبارافين ذي معامل توصيل حراري $0.22 (W/m K)$ عند خلطه بنسبة 10% من مسحوق الغرافيت (*Powder Graphite*) إلى $0.82 (W/m K)$ أي أن معامل التوصيل ارتفع بمقدار 55% أو 3) التقليل من المادة المتحولة الطورية وبالتالي انخفاض الطاقة المخزنة بالنسبة إلى واحدة الحجم.

➤ الاستقرار الدوري في المادة.

تسمى قدرة الوسيط أو المادة على تخزين وطرح الطاقة لدورات متعددة مع بقاء مواصفاتها الفيزيائية والكيميائية ثابتة بالاستقرار الدوري (*Cycling Stability*). تبدأ هذه الدورة عند انصهار المادة الصلبة وتحولها بشكل كامل إلى مادة سائلة ثم تحولها إلى الحالة البلورية (*Re-Crystallization*) مرة أخرى وصولاً إلى الحالة الأولى (المادة الصلبة). قد تكون هذه الدورة فقط مرة واحدة، مثال عن ذلك استخدام المواد المتحولة الطور في امتصاص الحرارة الناتجة عن الحريق، أو قد تصل هذه الدورة إلى مئات المرات، مثال عن ذلك استخدام هذه المواد في أجهزة تخزين الطاقة الشمسية أو أجهزة تخزين البرودة المستعملة في أجهزة التدفئة والتبريد. قامت جمعية التحكم بالجودة الألمانية (*PCM Quality Association*) للمواد المتحولة الطور بتصنيف هذه المواد بحسب عدد دوراتها كما في الجدول (3 - 3). يجب الانتباه إلى أن إعادة الفحص مهمة ضرورية جداً، وخصوصاً في الخلائط الملحية أو المعدنية، لأن المادة المتحولة، وبعد عدد معين من الدورات، قد تتفصل فيها المواد المكونة لها (*Phase Separation*) وبالتالي فقدان الخواص الفيزيائية والحرارية للمادة مما يؤدي إلى انخفاض إنتالبي المادة وقدرة المادة على تخزين الطاقة المطلوبة.

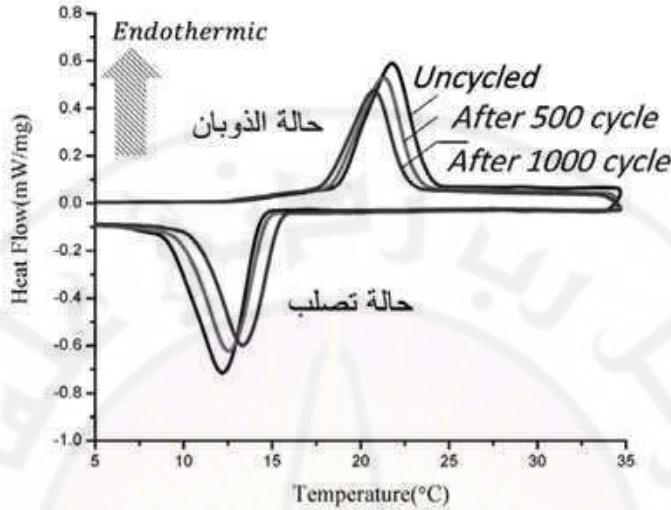
الجدول (3 - 3) تصنيف المواد المتحولة الطور بحسب عدد الدورات.

رمز التصنيف	عدد الدورات	إعادة الفحص
A	أكبر أو تساوي 10,000	بعد 1000 دورة
B	أكبر أو تساوي 5,000	بعد 500 دورة
C	أكبر أو تساوي 1,000	بعد 250 دورة
D	أكبر أو تساوي 5,00	بعد 100 دورة
E	أكبر أو تساوي 100	بعد 25 دورة
F	أكبر أو تساوي 50	بعد 10 دورات

يبين الشكل (3 - 2) تأثير عدد الدورات بالموصفات الفيزيائية والحرارية لمادة متحولة. يبين المحور الشاقولي كمية الطاقة (*Heat Flow*) الممتصة (*Endothermic*) أو المطروحة (*Exothermic*) في المادة في حالة التصلب و الذوبان أما المحور الأفقي فيعبر عن درجة حرارة الاختبار. يبين الشكل المقارنة بين منحنيات المادة غير المدورة (*Uncycled*) ومنحنيات المادة نفسها مجربة 500 و 1000 دورة، نلاحظ أيضاً من الشكل تفاوتاً في كمية الحرارة الممتصة أو كمية الحرارة المطروحة واختلاف درجات حرارة التحول الطوري فيها.

➤ التغير الحجمي عند التحول الطوري.

التغير الحجمي في حالة التحول الطوري صلب - سائل أو العكس صغير جداً ويمكن إهماله في أغلب الأحيان فمثلاً التغير الحجمي للماء هو 9.1 % فقط.



الشكل (2 - 3) تغير مواصفات المادة بعد عدد من الدورات.

➤ التبريد الدوني (Sub-cooling).

تم شرح أهمية التبريد الدوني وأهمية تشكل النويات ضمن المادة في الفصل السابق.

➤ تطابق مواصفات المادة المتحولة الطور مع أجهزة التخزين.

إن التطابق الكيميائي بين المواد المتحولة الطور وأماكن تخزينها يساعد على زيادة فترة استخدامها واستقرارها الدوري.

العوامل التحريكية.

➤ ارتفاع نسبة النويات أو الخلايا المشكلة للمادة (Nucleation Rate) لتجنب التبريد الدوني الكبير في الطور السائل.

➤ ارتفاع نسبة تشكل الكريستالات (*Crystal Growth*) من أجل التمكن من استرجاع الطاقة المخزنة.

العوامل الكيميائية.

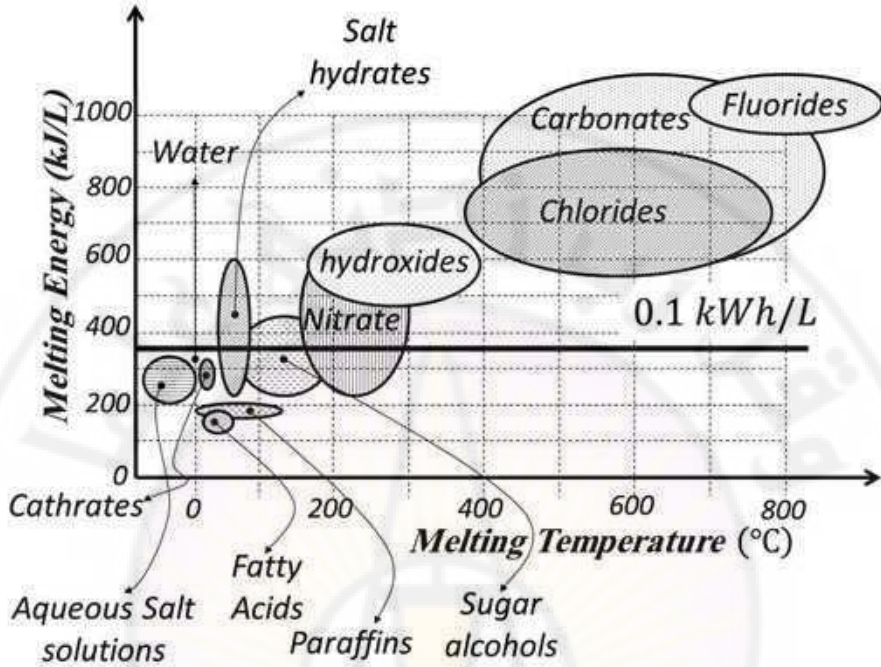
- الاستقرار الكيميائي عند تعرض المادة إلى إجهادات عالية من حرارة وضغط.
- الحصول على دورة كاملة بدءاً من التصلب إلى الذوبان الكامل.
- المطابقة الكيميائية للمادة مع الخزان وعدم حدوث تآكل (*Corrosion*) في جدران الخزان الذي يحتوي هذه المواد.
- استخدام مواد غير سامة أو غير قابلة للانفجار.

العوامل الإقتصادية.

- سعر منخفض للمادة المتحولة الطور.
- القابلية للتدوير (*Recyclability*).

2.3 تصنيف المواد المتحولة الطور.

قام *Abhat* في عام 1983 بوضع جداول لتصنيف هذه المواد بالتفصيل حيث اعتمد في هذا التصنيف على عنصرين هامين في اختيار المادة وهما درجة حرارة الذوبان (التصلب) وإنتالبي الذوبان (التصلب) كما من الشكل (3 - 3). نلاحظ من الشكل أن المحور الشاقولي يعطي حرارة الانصهار (kJ/L) بالنسبة إلى واحدة الحجم أما المحور الأفقي فيعطي درجة حرارة الانصهار ($^{\circ}C$). يوجد على الشكل أيضاً خط يفصل المواد المتحولة الطور إلى نوعين، مواد بحرارة انصهار أقل من ($0.1 kWh/L$) ومواد بحرارة إنصهار أكبر منها.



الشكل (3 - 3) تصنيف المواد المتحولة الطور .

تقسم المواد المتحولة الطور إلى:

- المواد العضوية (Organic Materials).
 - ❖ البارفينات (Paraffin).
 - ❖ المواد غير البارفينية (Non-Paraffin).
 - المواد الشحمية (Fatty Acids).
 - المواد الكحولية السكرية (Sugar Alcohols).
- المواد اللاعضوية.
 - ✓ الأملاح والأملاح المهدرجة.
 - ✓ المواد اليوتكتيكية (Eutectic).
- المواد غير العضوية وغير اللاعضوية. هي مادة الكلاسيك.

• المواد التجارية.

- المواد غير المركبة.
- المواد المركبة.
- المواد المكبسلة (المغلقة).

1.2.3 المواد العضوية (Organic Materials).

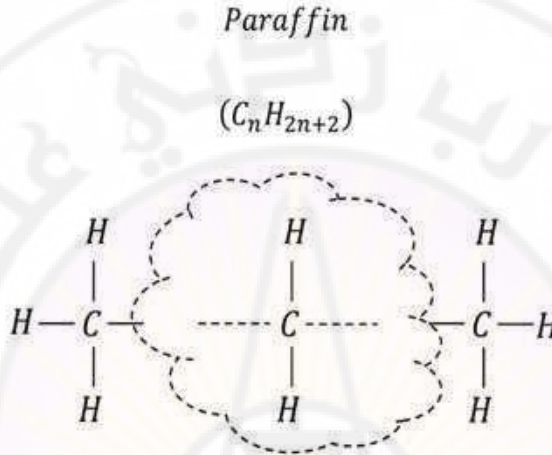
تقسم المواد العضوية إلى مواد عضوية بارفينية (Paraffin) ومواد عضوية غير بارفينية (Non-Paraffin). المواد غير البارفينية تقسم إلى مواد شحمية (Fatty Acids) ومواد الكحول السكرية (Sugar Alcohols).

- تستخدم هذه المواد العضوية في مجال درجات الحرارة ($0^{\circ}\text{C} - 200^{\circ}\text{C}$) وتصبح الروابط بين الذرات غير مستقرة عند درجات حرارة أعلى وتفقد الاستقرار الدوري.
- كثافة هذه المواد هي أقل من (103 kg/m^3) أي أنها أقل من كثافة المواد اللاعضوية مثل الماء والأملاح المهدرجة وبالتالي فإن نسبة إنتالبي الذوبان إلى الحجم صغيرة باستثناء الكحول السكري.
- مستقرة كيميائياً أكثر من المواد اللاعضوية.
- يتم الذوبان في المزيج بشكل متجانس (Congruent Melt).
- التبريد الدوني لا يشكل أي عقبات في عملية التصلب.
- غير سامة وغير قابلة للانفجار.

1.1.2.3 البارفينات Paraffin.

الاسم الفني للبارفينات هو الألكين (Alkane). الصيغة العامة الكيميائية لهذه المادة هي (C_nH_{2n+2}) كما في الشكل (3 - 4). تكون البارفينات على شكل سائل عندما يكون

فيها عنصر الكربون بين (C_5) و (C_{18}) وتكون على شكل شمع متصلب (*Waxy Solids*) عندما يكون عنصر الكربون أعلى من (C_{18}).



الشكل (3 - 4) سلسلة البارافينات.

يتم الحصول على البارافين من المشتقات البترولية بفعل عملية التقطير وكلما كانت السلسلة الكيميائية الخطية أطول كانت درجة حرارة الذوبان وكمية حرارة الانصهار (إنتالبي الانصهار) أعلى كما في الجدول (3 - 4).

الجدول (3 - 4) مواصفات الحرارية - الفيزيائية لبعض البارافينات.

المركب	درجة الذوبان (°C)	إنتالبي الذوبان (kJ/kg)	معامل التوصيل W/m K	الكثافة kg/m ³
$C_{14}H_{30}$	6	230	0.21 S	760 L
$C_{16}H_{34}$	18	210-238	0.21 S	760 L
$C_{18}H_{38}$	28	200-245	0.148 L	774 L

يبين الجدول (3 - 5) أسماء البارفينات التجارية وحرارة الانصهارها ($^{\circ}\text{C}$) وكثافتها (kg/m^3) بحسب الجمعية الدولية (العالمية) للمواد الكيميائية الصافية والتطبيقية (*International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC*) الخط المنقط يدل على الفصل بين الحالة السائلة للبارفينات والحالة الصلبة لها.

الجدول (3 - 5) الأسماء التجارية لبعض البارفينات ودرجة حرارة انصهارها.

درجة الذوبان	الكثافة	المركب
($^{\circ}\text{C}$)	(kg/m^3)	IUPAC Name
-29.7	756	<i>decane, C₁₀H₂₂, base</i>
-26.5	740	<i>undecane, C₁₁H₂₄</i>
-5.5	756	<i>Tridecane, C₁₃H₂₈</i>
5.9	763	<i>Tetradecane, C₁₄H₃₀</i>
10	763	<i>Pentadecane, C₁₅H₃₂</i>
18.2	774	<i>Hexadecane, C₁₆H₃₄</i>
22	778	<i>Heptadecane, C₁₇H₃₆</i>
28.2	778	<i>Octadecane, C₁₈H₃₈</i>
32.1	778	<i>Nonadecane, C₁₉H₄₀</i>
36.8	788	<i>Eicosane, C₂₀H₄₂, base</i>
40.5	792	<i>Heneicosane, C₂₁H₄₄</i>
44.4	795	<i>Docosane, C₂₂H₄₆</i>
47.6	797	<i>Tricosane, C₂₃H₄₈</i>
52.2	799	<i>Tetracosane, C₂₄H₅₀</i>
54	801	<i>Pentacosane, C₂₅H₅₂</i>
65.8	810	<i>Tricontane, C₃₀H₆₂</i>
67.9	812	<i>Hentriacontane, C₃₁H₆₄</i>
84	817	<i>Tetracontane, C₄₀H₈₂</i>

المواصفات الفيزيائية - الحرارية للبارافينات:

- ✓ درجة حرارة ذوبان البارافين الأكثر استعمالاً تتراوح بين $(23^{\circ}\text{C} - 67^{\circ}\text{C})$.
- ✓ التغير الحجمي للبارافين يصل إلى 10% عند الذوبان وبالتالي يشكل بعض القوى على جدران الخزان الذي يحتويه.
- ✓ مستقر كيميائياً ومتوافر بأسعار مقبولة، غير سام وغير قابل للاشتعال.
- ✓ يجب أن يكون موجوداً في حاوية مغلقة تماماً عند تحوله لمنع من التأكسد عند تعرضه للأوكسجين.
- ✓ يجب عدم وضع البارافين في أوعية بلاستيكية لأنه يعمل على اختراق الحاوية وتلوثها.
- ✓ معامل الانتقال الحراري للبارافين ضعيف جداً ويمكن رفعه عن طريق إضافة زعانف عند تصميم الحاوية.

2.1.2.3 المواد غير البارافينية *Non-Paraffin*.

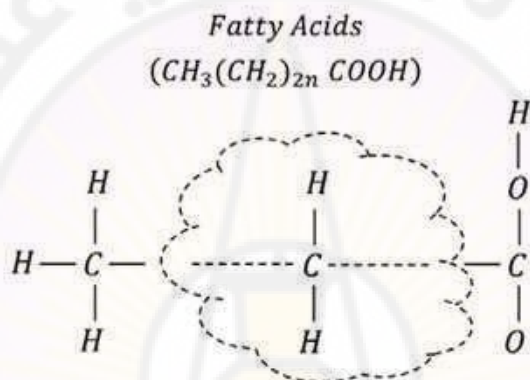
1.2.1.2.3 الشحوم الحمضية *Fatty Acids*.

الصيغة العامة الكيميائية لهذه المادة هي $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n} \text{COOH})$ فالجذر النهائي هو $(-\text{COOH})$ بدلا من الجذر $(-\text{CH}_3)$ كما في الشكل $(3 - 5)$. كالبارافينات فإن درجة حرارة وإنتالبي الذوبان تتزايد مع طول الصيغة الكيميائية الشحوم. يمكن خلط أنواع مختلفة من الشحوم لرفع درجة حرارة ذوبانها إلى $(20^{\circ}\text{C} - 30^{\circ}\text{C})$ وبدقة قدرها $(\pm 0.5^{\circ}\text{C})$ وبالتالي هناك إمكانية لإختيار درجة حرارة ذوبان معينة نتيجة الخلط. يبين الجدول $(3 - 6)$ بعض بارامترات مركبات الشحوم الحمضية كدرجة حرارة الذوبان وإنتالبي الذوبان والكثافة ومعامل التوصيل. الرمز (L) يدل على الحالة السائلة والرمز (S) يدل على الحالة الصلبة.

المواصفات الفيزيائية - الحرارية للشحوم الحمضية:

➤ الشحوم بعكس البارافينات تتفاعل مع المعادن لوجود الصيغة الحمضية *Acids* فيها.

- الشحوم مستقرة من حيث دورة الذوبان والتصلب لأنها تحتوي على مكون واحد فقط وبالتالي لا يوجد فصل بالأطوار.
- التبريد الدوني غير كبير ومعامل الانتقال الحراري صغير.
- تحتوي على حد فاصل واضح بين الحالة الصلبة والسائلة.
- غالية الثمن بالمقارنة مع البارافينات.



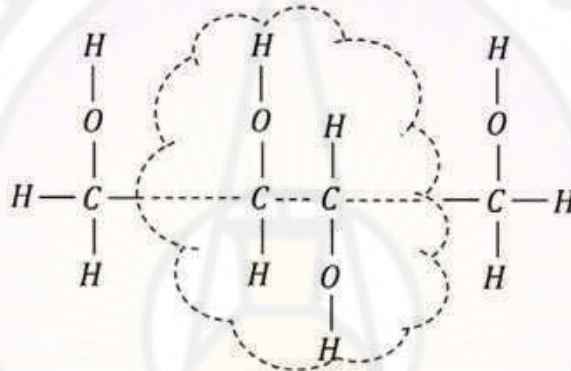
الشكل (3 - 5) سلاسل الشحوم الحمضية.

2.2.1.2.3 الكحول السكري Sugar Alcohols

هذه المواد مهدرجة من الهيدروكربونات والصيغة الكيميائية لها هي $(HOCH_2[CH(OH)]_nCH_2OH)$ كما في الشكل (3 - 6). إن درجة حرارة ذوبان (أو تصلب) الكحول السكري هي $(90^\circ C - 200^\circ C)$ وقيم إنتالبي الانصهار أيضاً مرتفعة كما في الجدول (3 - 7). هناك ما يسمى بولي إيثيلين غليكول (*Poly-Ethylene Glycol*, *PEG*) هو عبارة عن مركب طبيعي أو صناعي (*Polymer*) بالصيغة الكيميائية $(C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1})$. الصيغة الأساسية لمحلول بولي إيثيلين غليكول تكون $(O - CH_2 - CH_2)_n$.

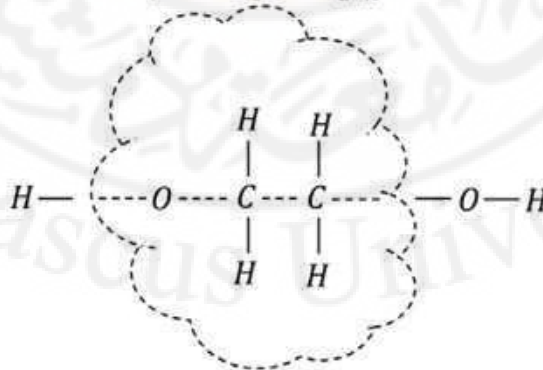
الصيغة العامة له فهي $(H - (O - CH_2 - CH_2)_n - OH)$ كما في هو واضح في الشكل (3 - 7). يكون البولي إيثيلين غليكول على شكل سائل شفاف عندما تكون الكتلة المولية أقل من 200 وعلى شكل شحم عندما تكون الكتلة المولية بين 200 و 2000 وعلى شكل صلب غير شفاف ذات بلورات بيضاء بكتلة مولية عالية. يوضح الجدول (3 - 8) بعض مواد PEG المستخدمة.

Sugar Alcohols
($HOCH_2[CH(OH)]_n CH_2OH$)



الشكل (3 - 6) سلاسل الكحول السكري.

Polyethylene Glycol (PEG)
 $H - (O - CH_2 - CH_2)_n - OH$



الشكل (3 - 7) سلسلة البولي إيثيلين غليكول.

الجدول (3 - 6) بعض الشحومات الحمضية المستخدمة في تخزين الطاقة.

المركب	درجة الذوبان (°C)	إنتالبي الذوبان (kJ/kg)	معامل التوصيل (W/m K)	الكثافة (kg/m³)
Caprylic acid $CH_3(CH_2)_6COOH$	16	149	0.149 L	901 L
Capric acid $CH_3(CH_2)_8COOH$	32	153	0.149 L	886 L
Lauric acid $CH_3(CH_2)_{10}COOH$	42 - 44	178	0.148 L	870 L
Myristic acid $CH_3(CH_2)_{12}COOH$	58	186 - 204	0.71 S	990 L

الجدول (3 - 7) بعض مواد الكحول السكري.

المركب	درجة الذوبان (°C)	إنتالبي الذوبان (kJ/kg)	معامل التوصيل (W/m K)	الكثافة (kg/m³)
Xylitol $C_5H_7(OH)_5$	94	263	----	1500 S
D-Sorbitol $C_6H_8(OH)_6$	97	185	----	1520 S
Lauric acid $C_4H_6(OH)_4$	120	340	0.326 L	1300 L

الجدول (3 - 8) مواصفات بعض مواد بولي إيثيلين غليكول.

المركب	درجة الذوبان (°C)	إنتالبي الذوبان (kJ/kg)	معامل التوصيل $W / (m K)$	الكثافة kg/m^3
<i>Di-ethylene glycol</i> $C_4H_{10}O_3$	-10 to -7	----	----	1120 L
<i>Tri-ethylene glycol</i> $C_6H_{14}O_4$	-7	---	----	1120 L
<i>PEG 400</i>	8	100	0.19 L	1250 L
<i>PEG 600</i>	17 - 32	127	0.19 L	1126 L
<i>PEG 6000</i>	55 - 66	190	---	1085 L

بولي إيثيلين غليكول هو مادة قابلة للانحلال بالمواد العضوية مثل البنزين والكلوروفورم وأيضا قابل للانحلال بالماء ولكن ينخفض انحلاله بارتفاع الكتلة المولية للمادة. يتعرض PEG إلى الأكسدة الحرارية عند درجة حرارة أكبر من (300 °C). غير سام ويمكن استعماله في مركبات الأدوية و المواد الحافظة للأطعمة. يستخدم هيدرو - أوكسيد الصوديوم (NaOH)، هيدرو - أوكسيد البوتاسيوم (KOH)، أو كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) في تصنيع بولي إيثيلين غليكول ذات الكتلة المولية المنخفضة.

2.2.3 المواد اللاعضوية (Non-Organic Materials).

تم تصنيع المواد اللاعضوية في المراحل الأولى من الأملاح (Salts) والأملاح المهدرجة (Salt Hydrates) والمواد المعدنية أو المواد اليوتكتيكية (Eutectics) لتخزين الطاقة الكامنة، المواد اللاعضوية لها نفس إنتالبي الذوبان بالنسبة إلى وحدة الكتلة بالمقارنة مع المواد العضوية ولكن لها قيم أعلى بالنسبة إلى وحدة الحجم لأن كثافتها أعلى كما هو واضح بالشكل (3 - 3) السابق. من مساوئها عدم تطابقها مع معدن الخزان الحامل لها.

1.2.2.3 الأملاح المهدرجة Salt Hydrates.

الأملاح المهدرجة هي من أقدم المواد التي درست لتخزين الطاقة الحرارية. تتألف الأملاح المهدرجة من ملح و ماء والتي تتحول بالتبريد إلى بلورات صلبة. يمكن استخدامها بشكل منفصل أو على شكل مركبات يوتكتيكية. درجة حرارة الانصهار لهذه الأملاح هي بين (5°C - 130°C). المواصفات الفيزيائية - الحرارية للأملاح المهدرجة هي:

- درجة حرارة ذوبان واضحة.
- معامل التوصيل الحراري جيد بالمقارنة مع باقي المواد المتحولة الطور.
- حرارة ذوبان مرتفعة وهذا يتناسب والقدرة على تخزين وطرح الحرارة ويساعد على اختيار خزان حراري أقل حجماً.
- متوفر وغير سام وغير مكلف.
- عدم استقرار دورة التصلب والانصهار لوجود مركبين على الأقل.
- ظاهرة الفصل (Segregation) وهي ظهور أملاح أخرى مهدرجة أو مهدرجة وحيدة (Dehydrated Salts) تؤدي إلى انخفاض القدرة على التخزين. يمكن معالجة ظاهرة الفصل هذه على مستوى معين باستخدام مواد هلامية (Gelled Mixtures) أو مواد مسمكة (Thickened Mixture).

- تظهر في هذه الأملاح المهدرجة ظاهرة التبريد الدوني لأنه لا يتم التبلور عند درجة الحرارة نفسها. يمكن تفاديها باستخدام النويات (*Nucleating Materials*).
- عدم تطابق الأملاح مع المعادن وهذا يؤدي إلى تآكل بجدران الخزان الحامل. وتسرب المحلول.

2.2.2.3 الأملاح Salts.

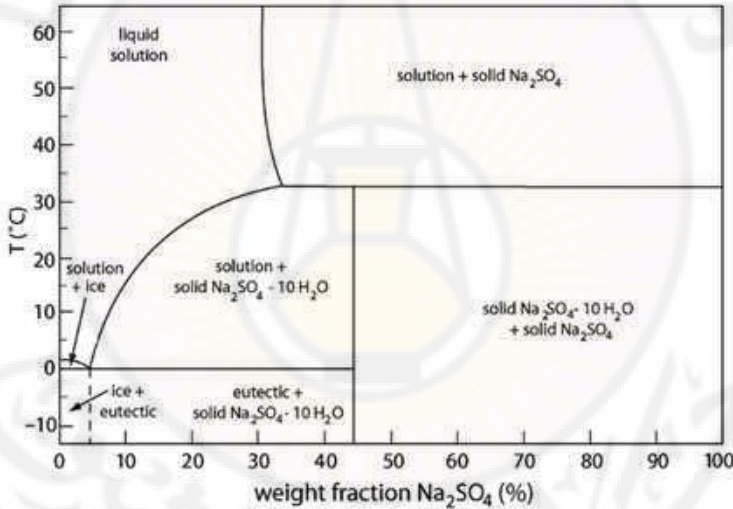
يمكن استخدام أملاح أخرى عند درجات الحرارة أعلى من (150°C). هذه الأملاح ذات معامل توصيل حراري عال وتحتاج إلى بضع درجات حرارة للوصول إلى التبريد الدوني. التغير الحجمي نتيجة ارتفاع درجة الحرارة يصل إلى (10%) من حجم المادة مثل المواد البارافينية. الأملاح مستقرة بشكل عام ولكن بعضها وعلى درجات حرارة مرتفعة ينفصل مثل الناتريت والكربونيت. يبين الجدول (3 - 9) مجموعة من مواصفات الأملاح.

الجدول (3 - 9) مواصفات الأملاح.

المركب	درجة الذوبان (°C)	إنتالبي الذوبان (kJ/kg)	معامل التوصيل W / (m K)	الكثافة kg/m ³
LiNO ₃	245	360	0.5 L	1780 L
KNO ₃	307	172	0.51 L	1900 L
NaNO ₃	332	266	0.5L	1890 L
MgCl ₂	714	452	---	2140

3.2.2.3 المواد المعدنية أو المواد اليوتكتيكية *Eutectics*.

من أشهر هذه المركبات محلول كبريت الصوديوم اليوتكتيكي المؤلف من ملح كبريت الصوديوم (*Sodium Sulphate*) ذي الصيغة الكيميائية (Na_2SO_4) والماء. يظهر الشكل (3 - 8) مخطط التحول الطوري (*Phase Change*) للمحلول. الملح الأكثر شهرة هو ملح غلوبر (*Glauber's Salt*) والذي تم اكتشافه من قبل العالم "جون رودولف غلوبر عام 1625 وله الصيغة الكيميائية $(Na_2SO_4) \cdot 10H_2O$.



الشكل (3 - 8) المخطط الطوري لملاح كبريت الصوديوم.

يظهر الجدول (3 - 10) بعض المواصفات الفيزيائية للمركبات اليوتكتيكية (ماء + أملاح مختلفة). في بعض الحالات نقوم بخلط المواد اللاعضوية للحصول على بعض المواصفات الفيزيائية المختلفة. فخلط مثلاً كميات قليلة من ($NaCl$) و (KCl) مع الماء ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$) مما يؤدي إلى تحسن في أداء الذوبان من دون أن يؤثر في درجة حرارة

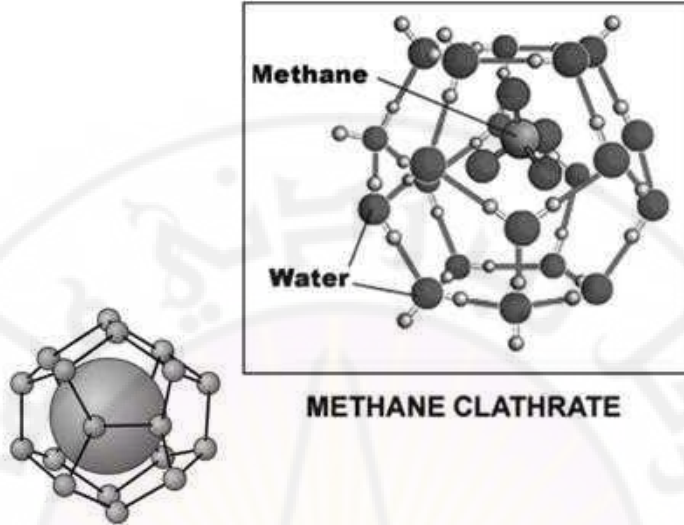
الذوبان. أيضا خلط $(Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ مع $(MgCl_2 \cdot 6H_2O)$ يؤدي إلى خفض درجة حرارة ذوبان كل مركب على حدة.

الجدول (3 - 10) مواصفات خلائط الأملاح والماء.

المركب	نسبة خلط المركب	درجة الذوبان (°C)	إنتالبي الذوبان (kJ/kg)	الكثافة kg/m^3
$Al(NO_3)_3$	30.5	-30.6	131	1283 L
$NaCl$	22.4	-21.2	222	1165 L
KCl	19.5	-10.7	283	1126 L

3.2.3 المواد غير العضوية وغير اللاعضوية.

تسمى هذه المواد غير العضوية وغير اللاعضوية باسم كلاسريت أي *Clathrates*. الكلاسييت هي مواد بلورية بالهيكل ويكون أحد المركبات محتوي ضمن بلورة المركب الأخرى. عندما يكون المركب أو الذرة المحاطة هي غاز والذرات المحيطة به هي ذرات الماء فتسمى مركبات الكاسريت بمركبات كلاسريت غاز أو *Gas Clathrates*. الشكل (3 - 10) يبين مركب ميثان مهذرج يحتوي على 20 ذرة ماء حيث يتم انحلال ذرة الغاز في الماء بضغوط عالية جداً ويكون المركب غير مستقر في الظروف الطبيعية لذلك يكون استعماله في تخزين الطاقة صعباً جداً.



الشكل (3 - 10) مركب كلاسريت.

4.2.3 المواد التجارية (Commercial PCM).

لكي يتم استخدام المواد المتحولة الطور في التطبيقات العملية يجب أن تكون متوفرة في السوق ويجب أن تكون جميع مواصفاتها الحرارية - الفيزيائية والكيميائية معروفة لكي يتم تبنيها. قامت جمعية التحكم بالجودة الألمانية بوضع ستندرات خاصة لتوصيف هذه المواد التجارية وتحديد جودتها. ففي عام 2007 قامت الجمعية بوسم كافة المواد التجارية المراقبة من قبل هذه الجمعية بعلامة (RAL Quality) للتأكيد بأن الموصفات الموجودة على غلاف المنتج هي صحيحة ومطابقة. تقوم الجمعية على (1) تحديد كمية الطاقة المخزنة في المادة التجارية كتابع للحرارة و(2) تحديد عدد الدورات الفعالة للمنتج (Cyclic Reproducibility) و(3) تحديد معامل انتقال الحرارة لمادة المتحولة الطور. تقسم المواد التجارية إلى: (1) مواد غير مركبة و(2) مواد مركبة و(3) مواد مكبسلة.

1.4.2.3 المواد غير المركبة *Stand Alone PCM*.

يوجد أكثر من 50 مركباً للمواد المتحولة الطور غير المركبة في السوق التجارية بمجال واسع لدرجات الحرارة ($-40^{\circ}\text{C} - 120^{\circ}\text{C}$) وقيم مختلفة للإنتالبي الحجمي والكتلي. تعتمد أغلب هذه المواد أساساً على عناصر الأملاح المهدرجة والبارافينات ومركبات ملحية مائية يوتكتيكية. يضاف إلى هذه المواد مجموعة من المواد المساعدة لمعالجة خواصها السيئة.

2.4.2.3 المواد المركبة (*Composite PCM Materials*).

تتألف المواد المركبة من مركبين أو مجموعة من المركبات لتحسين مواصفة معينة أو مجموعة من المواصفات.

✓ رفع من مستوى تطبيقات المادة (*Handling and Applicability*) ومثال عن ذلك مركبات شركة (*Rubitherm Technologies GmbH*). تقوم هذه الشركة على إنتاج مادة مركبة صافية إسمها *PX* كمادة متحولة الطور. هذه المادة مؤلفة من هيكل بوليميري يحتوي على البارافين بنسبة (60%) كمادة متحولة الطور وبودرة سيليكيا (*مسحوق PX*). تستخدم هذه المادة في ملء أشكال هندسية معقدة وقوالب مرنة. تقوم الشركة أيضاً على إنتاج مادة مركبة على شكل حبيبات *GR* كمادة متحولة الطور. هذه المادة مؤلفة من جيس معدني نفوذتي يحتوي على 35% من المواد المتحولة الطور وهي أكثر قساوة من بودرة *PX* ولها الاستعمالات نفسها. يبين الجدول (3 - 11) خواص مسحوق *PXI5* بالكامل إحدى مساحيق *PX*.

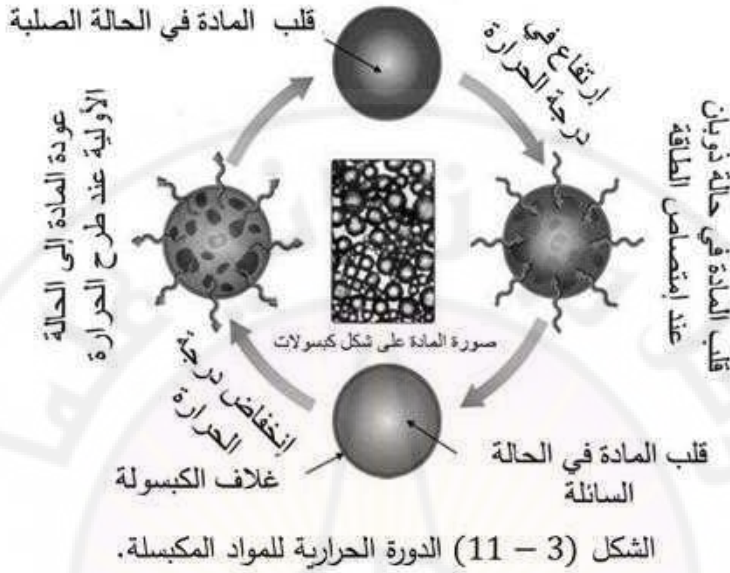
✓ رفع من معامل انتقال الحرارة. عندما يكون معامل انتقال الحرارة ضعيفاً يمكن إضافة بعض العناصر المعدنية أو الغرافيتية *graphite* (كربونية) على شكل مسحوق أو ألياف لتحسين هذه المواصفة.

الجدول (3 - 11) خواص مسحوق *PX15*

المواصفات	الخواص <i>PX15</i>
10 – 17°C	درجة حرارة الذوبان
85 kJ/kg	كمية الطاقة المخزنة محسوس + كامن
2 kJ/kgK	الحرارة النوعية
0.65 kg/L	الكثافة
0.2 W/mK	الموصلية الحرارية
60%	كمية المواد المتحولة ضمن المسحوق
45°C	أعظم درجة حرارة

3.4.2.3 المواد المكبسلة (المغلقة) *Encapsulated PCM Materials*

الكبسلة الدقيقة (*Microencapsulation*) هي عملية حجز قطرات صغيرة (*Droplets*) أو أجزاء من مادة ما (*Particles*) على شكل سائل أو صلب بمادة بوليميرية رقيقة (*Continuous Film of Polymeric Materials*). تسمى المادة التي نحصل عليها بالجزئيات المكروية (*Micro Particles*) أو كبسولة مكروية (*Microcapsules*) وتتراوح أقطار هذه المواد المكبسلة بين ($3 - 800 \mu m$) أما عندما تكون تلك الجزئيات بأقطارها أكبر من ($1000 \mu m$) فتسمى بالجزئيات الماكروية (*Macro Particles*). عند تصميم هذه المواد المكبسلة يجب الأخذ بعين الاعتبار تطابق المادة المتحولة الطور مع مواد الكبسولة ويجب أن تكون سماكة جدران الكبسولة قادرة على تحمل كل الإجهادات التي تنتج عن تمدد هذه المواد. يبين الشكل (3 - 11) دورة المواد المكبسلة الحرارية.



3.3 نقاط ضعف المواد المتحولة الطور وطرق حلها.

ليست كل المواد المتحولة الطور تتمتع بكامل المواصفات المرغوب بها في تخزين الطاقة وقد ذكرنا بعض هذه المشاكل سابقاً، سوف نقوم في هذه الفقرة بذكر هذه المشاكل وكيفية حلها لاستخدامها كمادة تخزين.

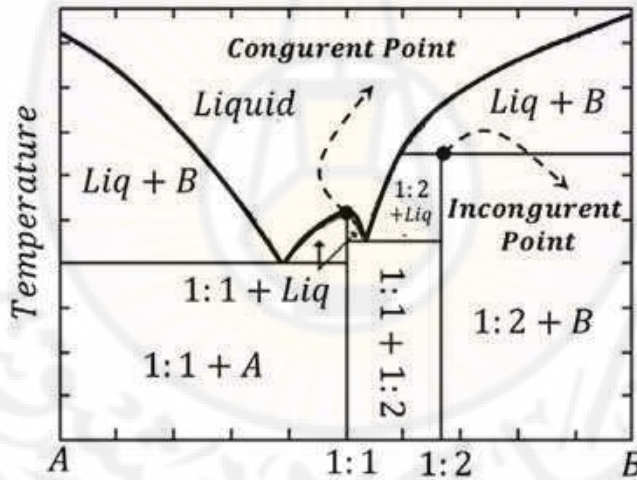
1.3.3 الفصل في الطور (Phase Separation).

يحصل الفصل الطوري في المادة عندما تظهر أطوار أخرى للمادة عند حدوث التحول الطوري في المادة وهذا يؤثر في درجة حرارة التحول وإنتالبي التحول. تنقسم عملية الفصل في الطور، عند ذوبان أو تجمد المواد المتحولة الطور وخصوصاً الأملاح بأنواعها، إلى ثلاثة أشكال:

(1) انصهار متجانس (Congruent Melting)

- (2) انصهار غير متجانس (*Incongruent Melting*)
 (3) انصهار نصف متجانس (*Semi-Congruent Melting*).

يبين الشكل (3 - 12) أنواع الفصل في الطور كما يوضح الجدول (3 - 12) مواصفات بعض الأملاح المهدرجة ذات الانصهار المتجانس (*Congruent*) حيث يدل الرمز (C) على المواد التي تنصهر بشكل متجانس ومواصفات بعض الأملاح ذات الانصهار غير المتجانس (*Incongruent*) حيث يدل الرمز (IC) على المواد التي تنصهر وبشكل غير متجانس.



الشكل (3 - 12) نقطة الانصهار المتجانس وغير المتجانس.

عندما يكون لدينا مادة تحتوي على مركب أحادي الطور مثل الماء ويتم تسخينه فوق نقطة الذوبان فإن السائل المتكون من ذوبان هذه الجليد المائي يكون متجانساً وكذلك عند تبريده تحت نقطة الذوبان يتحول إلى طور صلب (جليد) ويكون أيضاً متجانساً في التكوين. في كلتا

الحالتين تكون درجة حرارة الذوبان وإنتالبي الذوبان متساوية. تسمى عملية ذوبان هذه المواد بالذوبان المتجانس (*Congruently*).

الجدول (3 - 12) مواصفات بعض مواد الأملاح المهدرجة.

نوعه	إنتالبي الذوبان (kJ/kg)	درجة الذوبان (°C)	المركب
IC	218	88	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$
C	160	89	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
C	223	37	$Fe(Cl)_3 \cdot 6H_2O$
C	298	29	$LiNO_3 \cdot 3H_2O$
IC	124	34	$LiBr \cdot 2H_2O$

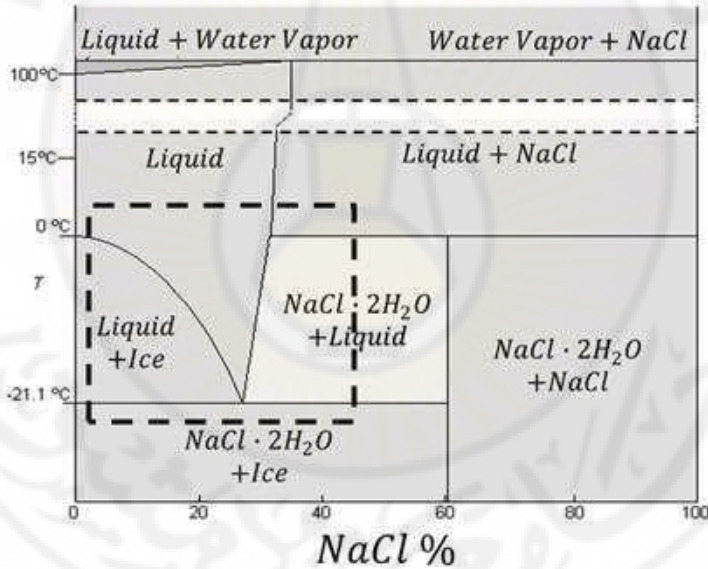
أمثلة عن الانصهار المتجانس *Congruent Melting*.

• محلول ملح الطعام ($NaCl$) والماء. في الانصهار المتجانس لمحلول ملح الطعام والماء يتحول الطور الصلب (أو السائل) عند ضغط معين ودرجة حرارة معينة إلى طور سائل (أو صلب) بنفس التركيب الكيميائي. يبين الشكل (3 - 13) المخطط الطوري لملح الطعام والماء بتركيز مختلفة. سنقوم بدراسة المنطقة المنقطة لتوضيح عملية الانصهار المتجانس لهذا الملح مع الماء.

الحالة الأولى تركيز الملح قليل.

لنأخذ كمية من الماء ونضيف له كمية من ملح الطعام بحيث يكون التركيز الكتلي للملح في المحلول هو 10% كما في الشكل (3 - 14). عند هذا التركيز وبدرجة حرارة مرتفعة (النقطة A) تكون ذرات الماء متباعدة وذرات الملح مرتبطة بها، مع انخفاض درجة الحرارة، تبدأ ذرات الماء بالتقارب من بعضها البعض ويبقى التركيز نفسه حتى نصل إلى النقطة (B) والتي تكون فيها درجة الحرارة ($-4^{\circ}C$). عند هذه الدرجة تكون ذرات الماء أقرب

ما يمكن من بعضها البعض بفعل عملية التبريد. نسمي المحلول في هذه المرحلة بالمحلول المشبع يسمى الخط الممثل لهذه الحالة بالخط المائي *Liquidus*. باستمرار عملية التبريد أي انخفاض درجة حرارة المحلول إلى النقطة (C)، يبدأ الماء بالتحويل إلى جليد (النقطة F) وتبدأ كثافة الملح في المحلول بالارتفاع (النقطة E). مع تزايد التبريد إلى النقطة (D) ترتفع كمية الجليد في المحلول (النقطة G) وتزداد النسبة الكتلية للملح فيه (النقطة K). نتيجة الجاذبية الأرضية يتوضع المحلول (ملح- ماء) ذو الكثافة العالية في الأسفل والجليد ذو الكثافة المنخفضة في الأعلى.

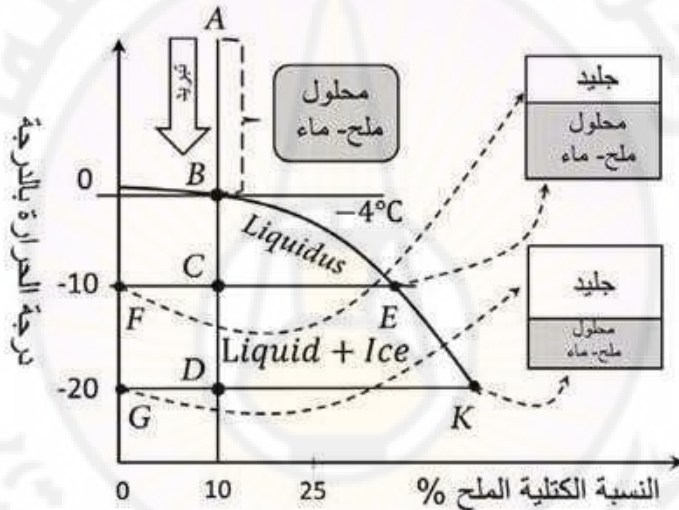


الشكل (3 - 13) المخطط الطوري لملح الطعام والماء.

الحالة الثانية تركيز الملح كبير.

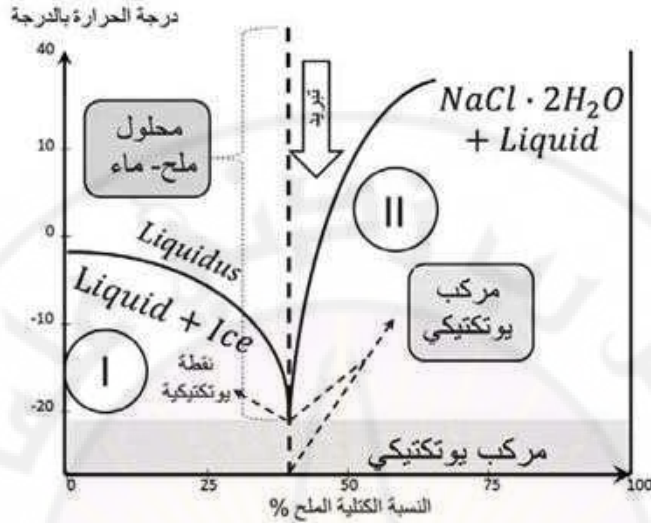
من أجل تركيز أكبر للملح في المركب يبدأ الخط المائي بارتفاع (المنطقة II) كما هو واضح في الشكل (3 - 15) لأن درجة حرارة ذوبان الملح أكبر في الماء. عند تخطي الخط

المائي تبدأ عملية الفصل في الأطوار ويبدأ الملح في التشكل مع ارتفاع نسبة الماء في المحلول بعكس المنطقة (I). إن إضافة كمية من الماء إلى المركب في المنطقة (II) أو إضافة كمية قليلة من الملح إلى المركب في المنطقة (I) يؤدي إلى انخفاض درجة حرارة الذوبان لكل مركب على حده. يتم تلاقي هذين الخطين عند النقطة اليوتكتيكية ذات التركيب 23.3% ملح طعام و 76.7% ماء وبدرجة حرارة (-12.1°C). الاستمرار في تخفيض الحرارة دون حدود النقطة اليوتكتيكية يستمر تشكل الخليط اليوتكتيك المتجانس ولا يوجد هنا فصل في الأطوار.

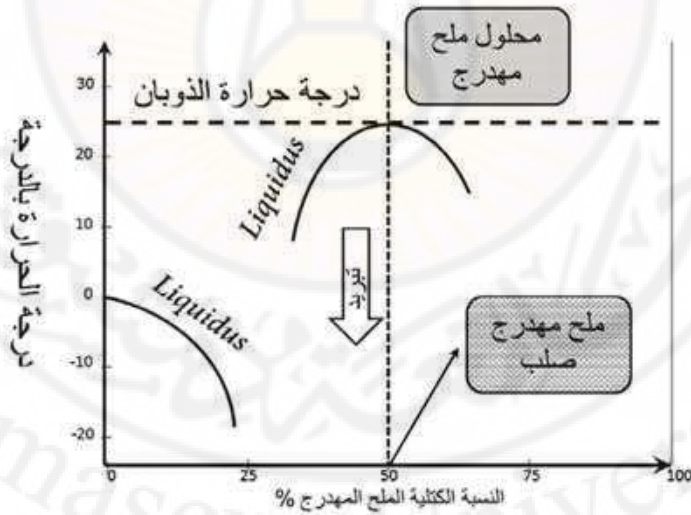


الشكل (3 - 14) مخطط الطور لمحلول ملح (NaCl) وماء بنسب قليلة من الملح.

➤ تحليل الأملاح المهدرجة التي لها الصيغة الكيميائية العامة ($\text{Salt} \cdot n\text{H}_2\text{O}$). إن محاليل الأملاح المهدرجة هي مركبات أكثر استقراراً بالمقارنة مع الأملاح الأخرى. في الشكل (3 - 16) نظهر مخطط التحول الطوري لهذه الأملاح مع ذوبان متجانس (Congruent Melting) عند 50% من الملح و 50% من الماء. إذا بردنا المزيج السابق على هذه النسبة فسوف يتشكل طور صلب واحد وهو الملح المهدرج.



الشكل (3 - 15) مخطط الطور لمحلول ملح ($NaCl$) - ماء بنسب عالية من الملح.



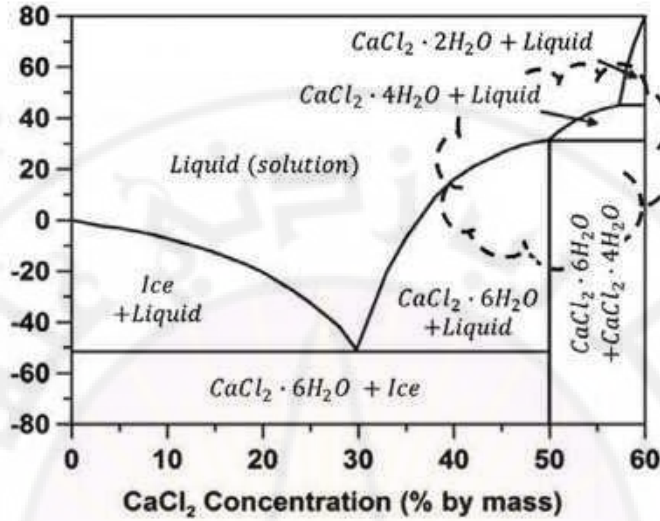
الشكل (3 - 16) مخطط الطور لمحلول ملح مهروج بـ ذوبان متجانس.

أمثلة عن الانصهار غير المتجانس *Incongruent Melting*

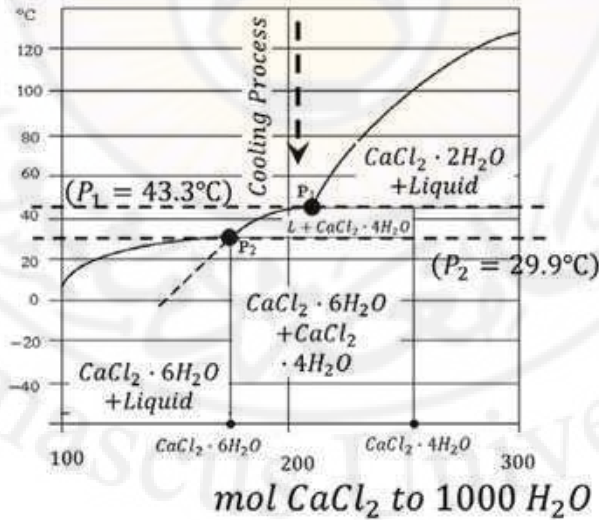
➤ محلول ملح محلول ($CaCl_2$) والماء. في الانصهار غير المتجانس *Incongruent Melting* يتحول الطور الصلب عند ضغط معين ودرجة حرارة معينة إلى طور صلب و طور سائل معاً وبنسب كيميائية مختلفة عن المادة الأصل. يبين الشكل (17 - 3) المخطط الطوري لهذا الملح مع الماء بتركيز مختلفة. سنقوم بدراسة المنطقة المنقطة لتوضيح عملية الانصهار غير المتجانس لهذا الملح مع الماء. المخطط الطوري للمركب هو مخطط طوري معقد ويحتوي على عدة مناطق ذوبان مختلفة. يبين الشكل (3 - 18) المخطط الطوري في المنطقة المنقطة حيث تكون درجة حرارة الذوبان عند النقطة ($P_1 = 43.3^\circ C$) وبتركيز (211 mole) وعند ($P_2 = 29.9^\circ C$) وبتركيز (175 mole) أو مايعادل 50% ملح و 50% ماء. تسمى النقطة (P_2) بالنقطة بيريتكتيك *Peritectic* حيث يتم تشكل ثلاثة مركبات بنفس الوقت كما في الشكل. هناك في المخطط ثلاثة خطوط مائية الأول من الأعلى للمركب ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$) والثاني للمركب ($CaCl_2 \cdot 4H_2O$) والثالث للمركب ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$). إن تبريد الخليط المؤلف من نسبة 50% ملح و 50% ماء فإن المركب ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$) لا يتشكل مباشرة إنما تبدأ أولاً عملية تشكيل المركب ($CaCl_2 \cdot 4H_2O$) مع محلول ملحي بنسبة ماء أكبر من المحلول الأول بسبب أن الخط المائي للملح ($CaCl_2 \cdot 4H_2O$) يتقاطع مع الخط المائي للملح ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$) في النقطة P_2 . مع استمرار التبريد وعند درجة حرارة ($29.9^\circ C$) يتحول المحلول ($CaCl_2 \cdot 4H_2O$) والماء إلى مركب ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$) والمركب الملحي ($CaCl_2$) والماء.

➤ محلول ملح غلوبر.

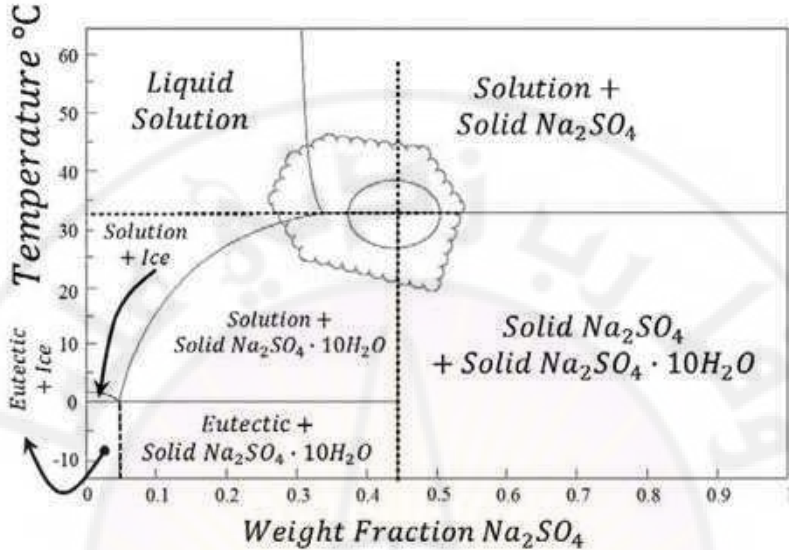
المخطط الطوري في الشكل (3 - 19) يظهر الفصل في الأطوار عند النقطة البيريتكتيك المعينة على المخطط عند نسبة خلط 44% ودرجة حرارة ذوبان ($32^\circ C$). عند هذه النقطة يتشكل ثلاثة مركبات الأول (Na_2SO_4) صلب يترسب والثاني ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) صلب يترسب ومحلول من نسب مختلفة من المركبات السابقة والماء.



الشكل (3 - 17) المخطط الطوري لمالح (CaCl_2) والماء.



الشكل (3 - 18) المنطقة المنقطة على المخطط الطوري للمالح (CaCl_2) والماء.



الشكل (3 - 19) مخطط الأطوار لملاح غلوبر .

يمكن التخلص من ظاهرة الفصل الطوري السابقة باستخدام عدة طرق أهمها:

❖ إضافة الخلائط صناعية (*Artificial Mixing*). يمكن التخلص من ظاهرة الفصل في الطور عن طريق تغيير تركيز محلول الملح بزيادة كمية الماء المضافة فمثلاً في محلول ($CaCl_2$) يمكن تغيير التركيز إلى أقل من 45% فنحصل على طور واحد نتيجة التحول الطوري وهو ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$) إضافة إلى الماء وبالتالي نكون قد تجنبنا عملية الفصل في الطور. إضافة الخلائط الصناعية يؤدي إلى تخفيض كمية الطاقة المخزونة.

❖ طرق تحسين انتشار الذرات بشكل متجانس (*Diffusion Processes for Homogenization*). إن استعمال المادة الهلامية (*Gelling*) يساعد على تحسين توزيع

الذرات للمحلول بشكل متجانس على مستوى الميكروسكوبي. البوليمر هو أحد مكونات المواد الهلامية.

❖ طرق تسميك (*Thickening*) المادة المتحولة الطور. التسميك يعني إضافة مواد أخرى إلى المادة المتحولة الطور لزيادة لزوجة (*Viscosity*) المادة مما يؤدي إلى تغير ظاهرة التبريد الدوني. يبين الجدول (3 - 13) بعض المواد المسمكة التي تستخدم في المواد المتحولة الطور وانخفاض درجة حرارة التبريد الدوني للمادة بعد عملية الخلط.

الجدول (3 - 13) تغير مواصفات المادة المتحولة نتيجة إضافة المسمك.

المركب	المسمك	درجة الذوبان (°C)	درجة التبريد الدوني	
			الوسيط	قبل بعد (°C) (°C)
$Na_2(SO_4)_3 \cdot 10H_2O$	SAP	32	Borax	15 - 18 3 - 4
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	SAP	36	Alum	20 3 - 10
$CH_3COONa \cdot 3H_2O$	CMC	46	Na_2SO_4	20 4 - 6

❖ الكبسلة (*Encapsulation*). نستعمل أسلوب الكبسلة أو احتواء المادة المتحولة الطور من أجل (1) عدم تسرب *leakage* الطور السائل في المادة المتحولة الطور خارج الخزان، (2) منع المادة المتحولة الطور من الاتصال بالوسط الخارجي لأنها سامة في بعض الأحيان و(3) تحسين معامل انتقال الحرارة. الكبسلة أيضا تعطي المادة المتحولة الطور الاستقرار الميكانيكي. يمكن أن نصنف الكبسلة إلى قسمين الأولى كبسلة ماكروية

(Macroencapsulated PCM) وتُملأ بحجم ميليلتر إلى بعض الليترات ضمن أكياس أو حاويات بلاستيكية أو حديدية والثانية كبسلة الميكروية (Microencapsulated PCM) تكون بأبعاد صغيرة جداً وتتراوح من ميكرون ($10^{-6}m = 10^{-3}mm$) إلى 1000 ميكرون بقوام صلب.

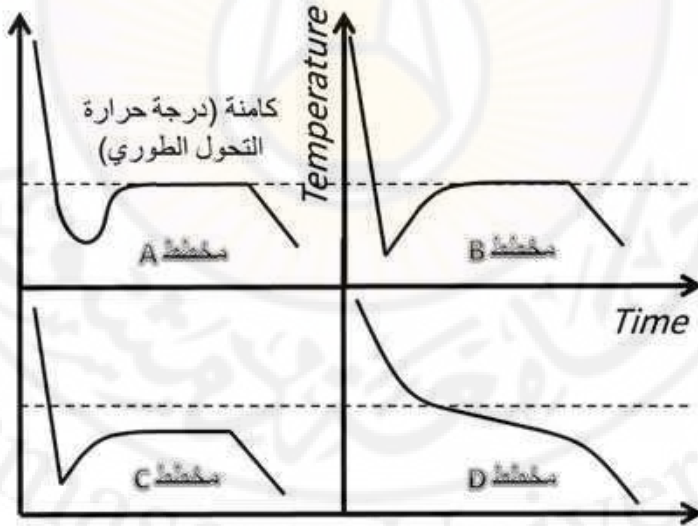
2.3.3 التبريد الدوني (Sub-Cooling).

إن الكثير من المواد المتحولة الطور لا تتصلب فوراً عند وصولها إلى حرارة التجمد فقد تبدأ عملية التصلب عند درجات حرارة أقل من حرارة التجمد أو التصلب. هذه الظاهرة تعرف باسم التبريد الدوني. سبب هذه الظاهرة هو عدم وجود نويات كافية لبدء هذه العملية (تم شرح ظاهرة النويات في فصل سابق). يبين الشكل (3 - 20) منحنى التبريد الدوني ومنحنى الذوبان ومنحنى التبريد الدوني دون الوصول إلى التصلب (تشكل نويات).



الشكل (3 - 20) التبريد الدوني في المواد المتحولة الطور.

يبين الجدول (3 - 13) السابق أيضاً درجة حرارة التبريد الدوني وانخفاضها لبعض المواد في حالة كانت من دون و/أو مع مواد إضافية أخرى التي تساعد على تغيير درجة حرارة التبريد الدوني. يمكن تمثيل التبريد الدوني بعدة حالات مختلفة كما هو ظاهر في الشكل (3 - 21). المخططات (A, B) تدل على كمية التبريد الدوني المطلوبة قبل الوصول إلى حالة التصلب (الانخفاض تحت درجة حرارة التحول الطوري) وتدل أيضاً على أن السائل لم يتحول إلى صلب نتيجة نقص في النويات (Nucleation). أما المخطط (C) فيدل على أن التبريد الدوني يحصل في السائل والصلب معاً نتيجة لنقص في تشكل البلورات (Crystals). يدل المخطط (D) على أن المادة تبدأ بالتصلب قبل درجة حرارة الانصهار مشيرة إلى عدم وجود أي مشاكل في تشكل النويات. يصل السائل والصلب إلى التبريد الدوني نتيجة الطرح الكبير لكمية الحرارة الكامنة.



الشكل (3 - 21) حالات التبريد الدوني المختلفة.

3.3.3 الاستقرار الميكانيكي (Mechanical Stability).

يمكن خلط المواد المتحولة الطور بـ مواد أخرى لتشكيل مركبات متشابكة *Composite Materials* للمحافظة على شكل المادة المتحولة الطور وخصوصاً عند الذوبان مثل خلط البارافين مع الغرافيت (*Graphite*).

4.3.3 معامل انتقال الحرارة (Thermal Conductivity).

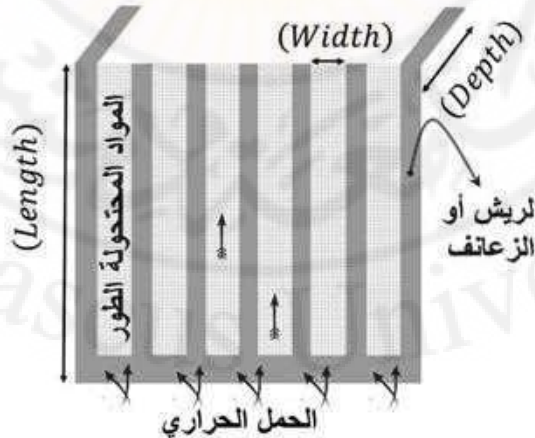
رفع معامل التوصيل الحراري للمواد المتحولة الطور هو من المواضيع المهمة في تصميم وتطبيق هذه المواد في التخزين الحراري لأن الموصلية الحرارية المنخفضة يمكن أن تقلل من مردود النظام وتقلل من زمن تجاوب المادة للحمل المطلوب. نلاحظ من معادلة فورييه للتوصيل والتي تعطى بالشكل

$$\dot{Q} = k * A * \frac{dT}{dx} = \frac{dT}{(dx/k * A)} = \frac{dT}{R} \quad (kW) \quad (2 - 3)$$

إن المقاومة الحرارية (R) تتناسب عكساً مع الحمل الحراري المطلوب ($\dot{Q}$) بثبات فرق درجات الحرارة فكلما زادت المقاومة، أي انخفضت الموصلية الحرارية، كان زمن عملية تبديد الطاقة الحرارية أكبر وأصبحت المادة المتحولة الطور تعمل على شكل عازل حراري. هناك ثلاث طرق تستعمل في زيادة معامل التوصيل الحراري في المواد المتحولة الطور وهي:

(1) استعمال مواد معدنية مساعدة (*Macroscale Metallic Inclusions*) في تحسين هذا المعامل مثل الريش أو الزعانف أو المواد النفوذة. في هذه الطريقة تستعمل أشكال مختلفة من المواد ضمن المواد المتحولة الطور لتأمين طرق لنقل الحرارة أو الحمل إلى كامل كتلة المواد المتحولة الطور. من أهم هذه الأشكال هي الزعانف أو الريش. تقوم الزعانف أو الريش على تقسيم المادة المتحولة الطور إلى كتلة صغيرة مما يؤدي إلى (1) سهولة تحرير الحمل

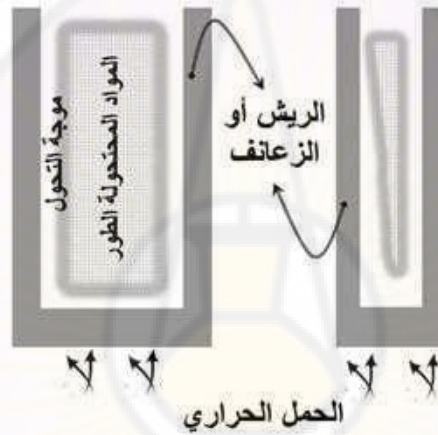
لها عند نقطة الوصل بين السطح والريشة (القاعدة) و(2) زيادة تيارات الحمل الطبيعي *Natural Convection* بين الريش مما يساعد على رفع أداء النظام كما هو واضح في الشكل (3 - 22). هناك علاقة كبيرة بين أبعاد القناة المتشكلة نتيجة وجود الزعانف على سطح الحمل الحراري تؤثر في حركة موجة التحول الطوري، تسمى النسبة بين طول الزعنفة وفراغ القناة بنسبة شكل القناة (*Phase Change Aspect Ratio*) فعندما تكون هذه النسبة صغيرة تكون الزعانف متباعدة والقنوات صغيرة وتتحرك موجة التحول الطوري بشكل مواز لطول القناة باتجاه السطح المقابل لها وعندما تكون هذه النسبة صغيرة تكون الزعانف متقاربة والقنوات كبيرة ويظهر تأثير درجة حرارة سطح الحمل الحراري بشكل كبير حيث تبدأ عملية الذوبان عند هذا السطح ولا تكون الموجة منتظمة كما هو ظاهر في الشكل (3 - 23). أيضا تؤثر المواد المعدنية النفوذة المستخدمة مع المواد المتحولة الطور في رفع معامل التوصيل الحراري نتيجة وجود سطح تبادل حراري أكبر بالنسبة إلى كتلة المادة المتحولة الطور فيها. قد تكون هذه المواد النفوذة كرات صغيرة جداً من الألمنيوم أو النحاس أو النيكل المترصه مع بعضها البعض. يجب التذكير بأن إضافة المواد المعدنية إلى المواد المتحولة الطور يؤدي إلى زيادة وزن النظام وخسارة كتلة معينة من المواد المتحولة



الشكل (3 - 22) تأثير الزعانف على معامل التوصيل الحراري.

(2) استعمال المواد الكربونية الصغيرة (*Macroscale Carbon Inclusions*) ذات الخاصية العالية للتوصيل في رفع معامل التوصيل فقد تصل موصلية الخيوط الكربونية الماكروية ذات قطر 10 ملم وكثافة قدرها (2170 kg/m^3) إلى ($220 \text{ W/K} * \text{m}$) أي نصف موصلية النحاس وبوزن أقل.

(3) استعمال مواد نانوية (*Nanoscale Materials*).



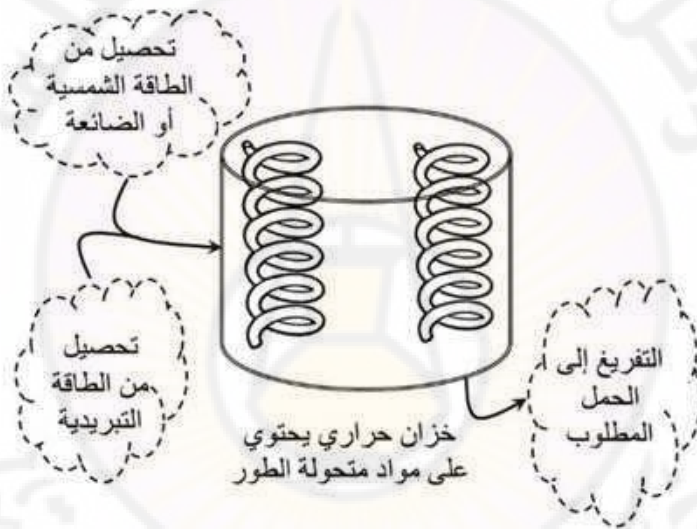
الشكل (3 - 23) تأثير نسبة شكل القناة.

4.3 تطبيقات المواد المتحركة الطور.

يتم استخدام المواد المتحركة الطور في قسمين أساسيين من حيث الاستخدام وهما (1) تخزين الطاقة لاستعمالها لاحقاً أو طرحها إلى الوسط الخارجي أو (2) استعمالها كمادة عازلة لانخفاض معامل التوصيل الحراري لها.

➤ في تخزين الطاقة في الوقت المطلوب وتفريغها لاحقاً عند الحاجة مثل تخزين الطاقة الشمسية و/أو الطاقة الضائعة و/أو الطاقة التبريدية. أهم التطبيقات في تخزين الحرارة (البرودة) هي أحواض تخزين الطاقة الحرارية (*Thermal Energy Storage Tanks*). تستعمل هذه

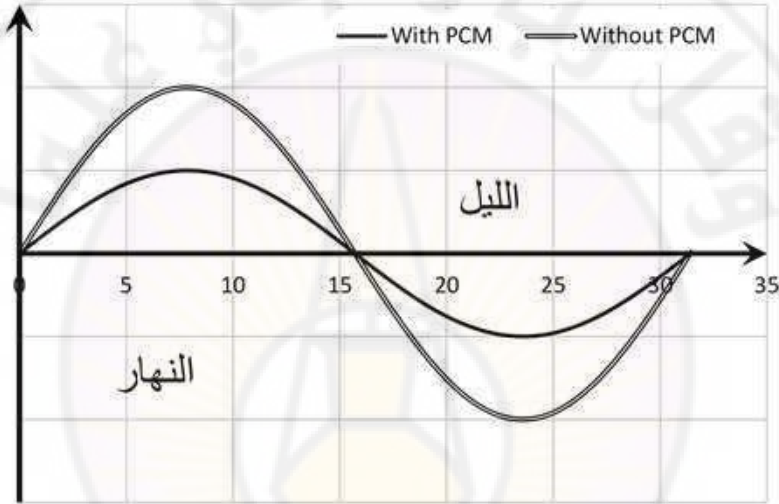
الأنظمة خزانات كثيفة ومعزولة جيداً في تحويل المادة المتحولة الطور الموجودة بداخلها من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة في عمليات التسخين ومن الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة في عمليات التبريد كما هو واضح في الشكل (3 - 24). هذه الخزانات تكون معتدلة الحجم في الأنظمة المنزلية الشمسية أو التبريدية وتكون كبيرة جداً عندما تستعمل كأنظمة تخزين حراري في المحطات البخارية أو الغازية.



الشكل (3 - 24) خزانات الطاقة الحرارية TES.

➤ في المحافظة على درجة حرارة تطبيق معين من خلال استخدامها كعازل حراري يمنع مرور الحرارة عبره من خلال امتصاصها. تستعمل هذه الخاصية مثلاً عند خلط المواد المتحولة الطور وخصوصاً المكروية أو الماكروية مع إسمنت جدران الغرف للمحافظة على درجة حرارة الغرفة، أو يمكن استعمالها ضمن حاويات النقل (الطبية أو الغذائية) كمادة عازلة في الحفاظ على حرارة المادة أو يمكن استعمالها ضمن الملابس من أجل المحافظة على درجة حرارة الجسم أو يمكن استعمالها في طرح حرارة الأجهزة الكهربائية والإلكترونية.

يبين الشكل (3 - 25) تأثير إضافة المواد المتحولة الطور إلى خليط الإسمنت على درجة حرارة الجدار نهائياً وليلاً حيث تنخفض درجة حرارة الجدار نهائياً لامتصاص المواد المتحولة الطور حرارة الشمس وطرح هذه الحرارة ليلاً إلى الوسط الخارجي.



الشكل (3 - 25) تأثير إضافة المواد المتحولة الطور إلى خليط الإسمنت.

يتم أيضاً استخدام المواد المتحولة الطور في الكثير من التطبيقات المهمة وهي:

➤ الإدارة الحرارية للأجهزة الإلكترونية. يمكن استعمال المواد المتحولة الطور كمصرف حراري *Heat Sink* موضوع فوق المعالج مع مروحة التبريد. التطور الكبير في سرعة المعالجات أدى إلى زيادة طاقة المعالج وأصبح التبريد باستخدام الهواء ليس كافياً لذلك بدأت الصناعة في التحول إلى أنواع مختلفة من أجهزة التبريد بما في ذلك المواد المتحولة الطور.

➤ الإدارة الحرارية في الأبنية. تستعمل المواد المتحولة الطور في الأبنية إما لحصاد الطاقة واستعمالها لاحقاً في التبريد أو التسخين أو تستعمل كعازل حراري على جدران الأبنية في منع الحرارة من الدخول صيفاً أو الخروج شتاءً. من تطبيقات الحصاد، خزانات الحرارة الشمسية و جدار ترومب *Trombe Wall* وخزانات الحرارة التبريدية في أنظمة التكييف والتبريد. تعمل هذه المواد عند مزجها مع مواد البناء، وخصوصاً ألواح الجبس *Gypsum Board*، كعازل حراري للمبنى.

➤ أنظمة الطاقة الشمسية المركزة. تستعمل المواد المتحولة الطور في محطات الطاقة الشمسية الهجينة أو الرئيسية في تخزين الطاقة الشمسية بدرجات حرارة عالية قد تصل إلى 400 درجة مئوية واستخدامها لاحقاً في عملية توليد الكهرباء. يستعمل سائل ذو مواصفات حرارية عالية يسمى سائل انتقال الحرارة *Heat Transfer Fluid (HTF)* لنقل الحرارة من الحقل الشمسي وطرحها في الخزان الحراري لاستعمالها لاحقاً في المحطة البخارية في توليد الطاقة.



الفصل الرابع

مبدأ انتقال الحرارة في المواد المتحولة الطور

Heat Transfer in Phase Change Materials

مقدمة.

إن تطبيقات المواد المتحولة الطور واسعة جداً ولكنها تشترك جميعاً في عنصرين مهمين عند الاختيار وهما (1) درجة حرارة التحول الطوري و(2) كمية الطاقة الحرارية التي تستطيع هذه المادة أن تخزنها، ويضمن هذا الاختيار المناسب الدورة الحرارية المستمرة في التصلب (*Solidification*) والذوبان (*Melting*) والتي ترتبط بشكل وثيق مع مبدأ انتقال الحرارة ضمن المادة المتحولة الطور، إن مجال التخزين (تدفق الحرارة *heat flux*) يعتمد على نوعية التطبيق المستخدم فيمكن أن تكون كمية الحرارة المتدفقة بعض الكيلوواطات، مثل التسخين في الفضاء باستخدام الماء كوسيط تسخين، وقد تصل إلى بعض الواطات، مثل وحدة تكييف الهواء. في هذا الفصل سوف نتحدث عن عملية انتقال الحرارة ضمن المادة المتحولة الطور والمعادلات المستخدمة في تحديد مكان جبهة التحول الطوري وسرعة انتشارها. سنشرح ظاهرة ستيفان - نومان وتحديد العدد اللابيدي لستيفان الذي يساعدنا على تحديد أهمية عملية التحول الطوري في المادة، كما سنتعرف على أهم الطرق التقريبية والعديدية في حل هذه الظاهرة.

الفائدة العلمية من الفصل.

إن الأهداف المرجوة من هذا الفصل هي:

- ✓ التعرف على معادلة التوصل الحراري بالشكل التفاضلي والتكاملي.
- ✓ إيجاد الحل التحليلي لجبهة الطور (السطح الفاصل) باستخدام الأبعاد المستوية.
- ✓ وصف عدد ستيفان ومعرفة أهميته.
- ✓ التعرف على المعادلات اللابيدية المستخدمة في إيجاد الحل التحليلي.
- ✓ استخدام الطرق التقريبية في حل لمعادلات التحول الطوري.
- ✓ استخدام الطرق العددية في حل معادلات التحول الطوري.

محتويات هذا الفصل:

الصفحة

193	1.4	تعريف مهمة.
194	2.4	التحول الطوري في المواد.
194	3.4	مناطق التحول الطوري.
197	4.4	الشروط الابتدائية في تشكل الطور.
201	5.4	المعادلات الكلاسيكية التفاضلية من الدرجة الثانية.
203	1.5.4	معادلة لابلاس.
207	2.5.4	معادلة الموجة.
207	3.5.4	معادلة الحرارة.
208	6.4	معادلة انتقال الحرارة بالتوصيل بالإحداثيات الديكارتية.
208	1.6.4	الشكل التفاضلي لمعادلة التوصيل الحراري ببعد واحد.
211	2.6.4	شرط السطح الفاصل المتحرك - شرط ستيفان
216	7.4	مسألة ستيفان.
220	8.4	مسألة ستيفان - نومان لطور واحد.
225	1.8.4	الشكل اللابعدي لمسألة ستيفان نومان لطور واحد.
226	2.8.4	عدد ستيفان.
238	9.4	مسألة المادة المتحولة بطورين في خزان نصف لانهائي.

248	10.4 الطرق التحليلية التقريبية في حل مسألة التحول الطوري.
249	1.10.4 الطريقة المكانية الستاتيكية لسطوح مستوية.
260	2.10.4 الطريقة المكانية الستاتيكية لسطوح أسطوانية وكروية.
272	3.10.4 طريقة التآرجح.
272	4.10.4 طريقة ميغلن.
276	5.10.4 طريقة تكامل الطاقة.
279	11.4 الطرق العددية في حل مسألة التحول الطوري.

1.4 تعاريف مهمة.

✓ التحول الطوري. نهتم في هذا الكتاب بعملية التحول من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة أو بالعكس فقط.

✓ درجة حرارة التحول الطوري. هي درجة حرارة الانصهار أو التجمد التي تحتاجها المادة المتحولة طورياً لكي تتحول من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة أو بالعكس، يرمز لها بالرمز $(Phase\ Change\ Temperature = T_{pc})$.

✓ حرارة التحول الطوري. هي كمية الحرارة التي تقوم المادة بامتصاصها أو بطرحها لكي تتحول من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة أو بالعكس بالنسبة إلى واحدة الكتل أو بالنسبة إلى واحدة الحجم وتسمى حرارة الدمج $(Heat\ of\ Fusion)$. عندما تمتص المادة المتحولة الطور الحرارة من الوسط الخارجي كمية من الحرارة (ذوبان) تسمى بكمية الحرارة الممتصة $(Endothermic\ Heat)$ وعندما تطرح المادة المتحولة الطور الحرارة إلى الوسط الخارجي تسمى كمية الحرارة المطروحة $(Exothermic\ Heat)$ ويرمز لها بالرمز (Δh_{pc}) .

✓ درجة حرارة سطح التبادل الحراري. هي درجة حرارة السطح الذي يتم عنده تبادل الحرارة بين المادة المتحولة الطور والوسط الخارجي وهي دائماً ثابتة ويرمز لها بـ (T_o) .

✓ درجة حرارة المادة المتحولة الطور. هي درجة حرارة المادة المتحولة ويرمز لها بـ (T_{ini}) . قد تكون هذه الدرجة أصغر من درجة حرارة التحول الطوري $(T_{ini} < T_{pc})$ أو أكبر من درجة حرارة التحول الطوري $(T_{ini} > T_{pc})$ أو تساوي درجة حرارة التحول الطوري $(T_{ini} = T_{pc})$.

2.4 التحول الطوري في المواد.

هناك الكثير من التطبيقات التي تعتمد على عملية التحول الطوري من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة وبالعكس ويمكن أن نذكر منها بعض التطبيقات:

- ✓ تحديد عمر الأرض من خلال دراسة التحول الطوري للمادة المنصهرة (Magma) وتشكل اليابسة في عملية التصلب في العلوم الجيولوجية.
- ✓ تحديد الزمن اللازم لتحول المادة إلى الحالة الصلبة في التبريد العميق للأطعمة (Cryogenics).

- ✓ في علم المعادن (Metallurgy) وخصوصاً في عملية الصب (Casting) التي يتم فيها تصلب المواد وعملية الحفر بالليزر (Laser Drilling) والتي يتم فيها ذوبان المادة.
- ✓ في العمليات الصناعية مثل عملية اللحام (Soldering).
- ✓ في التخزين الطاقوي وهو موضوع هذا الكتاب.

3.4 مناطق التحول الطوري.

يمكن أن نقسم عمليات التحول الطوري من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة وبالعكس بحسب مناطق الدراسة إلى ثلاثة أنواع:

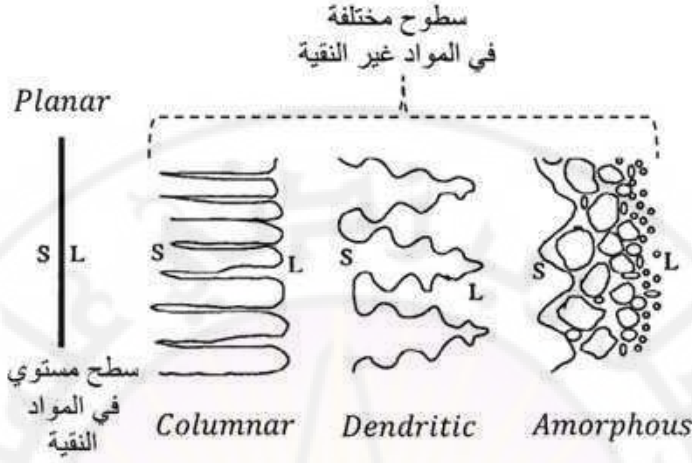
- i. تحول طوري في منطقة واحدة (One Region).
- ii. تحول طوري في منطقتين (Two Regions).
- iii. تحول طوري في عدة مناطق (Multiple Regions).

يحدث التحول الطوري للمادة في منطقة واحدة فقط عندما تكون درجة حرارة المادة المتحولة الطور متساوية ومتجانسة (Uniform Temperature) على طول منطقة الدراسة وتساوي

درجة حرارة التحول الطوري (T_{pc}) فمثلاً يتم التحول الطوري في الماء النقي بين الحالة الصلبة والحالة السائلة وبالعكس عند درجة حرارة ثابتة ($T_{ini} = T_{pc} = 0^\circ\text{C}$) وعند ضغط ثابت يساوي الضغط النظامي ويتم تحرير كمية من الحرارة نتيجة هذا التحول قدرها $(\Delta h_{pc} = 333 \text{ MJ/m}^3)$ بينما يتم تحول المادة البارافينية النقية، مثل مادة ن - أوكتادكان (*n-Octadecane*) ذات الصيغة $(C_{18}H_{38})$ ، عند درجة حرارة ثابتة وقدرها $(T_{ini} = T_{pc} = 28^\circ\text{C})$ وعند ضغط ثابت يساوي الضغط النظامي. يتم حساب درجة حرارة التحول الطوري بضغوط مختلفة عن الضغط الجوي النظامي باستخدام علاقة كلايرون. تسمى المنطقة الفاصلة بين الحالة الصلبة والحالة السائلة بمنطقة الاتصال (*Interface*) أو المنطقة الفاصلة، تتراوح سماكة منطقة الاتصال صغيرة جداً بين انغسترومات قليلة ($1 \text{ Angstrom} = 10^{-10} \text{ meters}$) وبين بعض السنتيمترات وقد يكون شكلها الهندسي معقداً بحسب:

- (1) نوع المادة المتحولة،
- (2) معدل التبريد أو التسخين،
- (3) التدرج الحراري في السائل أو الصلب،
- (4) التوتر السطحي بين الطور الصلب والسائل ومجموعة من العوامل الأخرى.

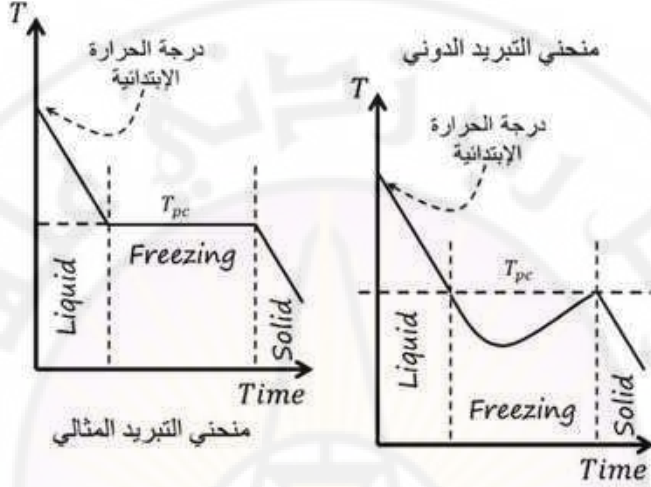
تكون منطقة الاتصال (سطح الاتصال) في المواد الصافية على شكل مستو شاقولي عامودي على جهة الحركة وبسماكة مهملة أو قد تكون منطقة كبيرة تفصل بين الطورين الصلب والسائل وتسمى بالمنطقة الهشة *Mushy Zone* وبأشكال متنوعة كما في الشكل (4 - 1).



الشكل (4 - 1) أشكال سطوح الاتصال بين الطور السائل والصلب.

يكون الطور الصلب على شكل كريستالات مختلفة أي تكون ذراته على شكل هياكل ذرية مكررة (Lattice) على طول المادة. إن تشكل هذه الهياكل ضمن الطور الصلب يحتاج إلى تحرك ذرات المادة لتأخذ مكانها ضمن هذه الهياكل. هذه الحركة تحتاج إلى طاقة إضافية للتشكل و (2) درجة حرارة أقل من درجة حرارة التحول الطوري أي في عملية التجمد تكون درجة السائل أقل من درجة حرارة التحول الطوري لتتم عملية التحول الطوري. تسمى هذه الدرجة بدرجة حرارة التبريد الدوني (Subcooled Liquid أو Supercooled Liquid) كما في الشكل (4 - 2) والتي تم دراستها سابقاً. تكون هذه الحالة غير مستقرة (metastable) ترموديناميكياً أي تعود إلى وضع الاستقرار عندما تبدأ الذرات بأخذ مواقعها ضمن الهيكل الذري للمادة وتكون كمية الطاقة المحررة من خلال التحول الطوري كافية لهذا الفعل. أغلب الموصفات الفيزيائية للمواد المتحولة الطور تتغير بشكل مفاجئ عند التحول الطوري فمثلاً الحرارة النوعية لمادة الألمنيوم تتغير بحوالي 11% عندما تذوب عند درجة حرارة (659°C) أما السيليكون فيتغير بحدود 0.3% عند (1083°C). هذه التغيرات تؤدي إلى انقطاعات

في الخواص الفيزيائية للمادة (*Discontinuities*) وتجعل العملية معقدة رياضياً وخصوصاً في ثوابت المعادلات التفاضلية.



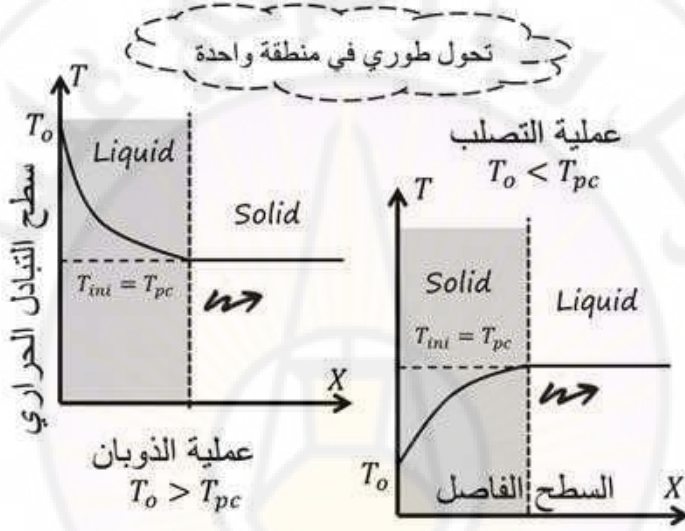
الشكل (4 - 2) تأثير التبريد الدوني على التحول الطوري.

4.4 الشروط الابتدائية (*Initial Conditions*) في تشكل الطور.

الشروط الابتدائية مهمة جداً في تحديد سماكة المادة المتحولة طورياً وتوزع درجات الحرارة ضمن المادة. هناك ثلاث حالات يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار وهي:

- عندما تكون درجة الحرارة الابتدائية (T_{ini}) للمادة المتحولة الطور تساوي درجة حرارة التحول الطوري (T_{pc}) فإن توزع درجة الحرارة في الطور المتحول يجب أن تحدد وبشكل كامل لأن التحول يحدث فقط في هذا الطور لذلك يسمى التحول الطوري في منطقة واحدة. يبين الشكل (4 - 3) التوزع الحراري في المادة المتحولة الطور ذي المنطقة الواحدة والبعد الواحد (*One-Dimensional*) في حال الذوبان وفي حال التصلب، في حال الذوبان، تكون درجة حرارة سطح التبادل الحراري (T_o) أكبر من درجة حرارة التحول الطوري (T_{pc})، أما

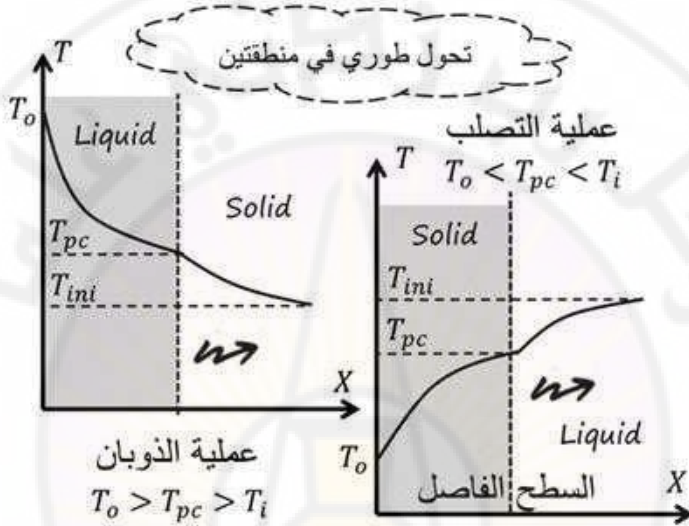
في حال التصلب، فتكون درجة حرارة سطح التبادل الحراري (T_o) أصغر من درجة حرارة التحول الطوري (T_{pc}). ثبات درجة حرارة سطح التبادل الحراري شرط أساسي في عملية التحول الطوري ضمن المادة.



الشكل (3 - 4) التحول الطوري في منطقة واحدة.

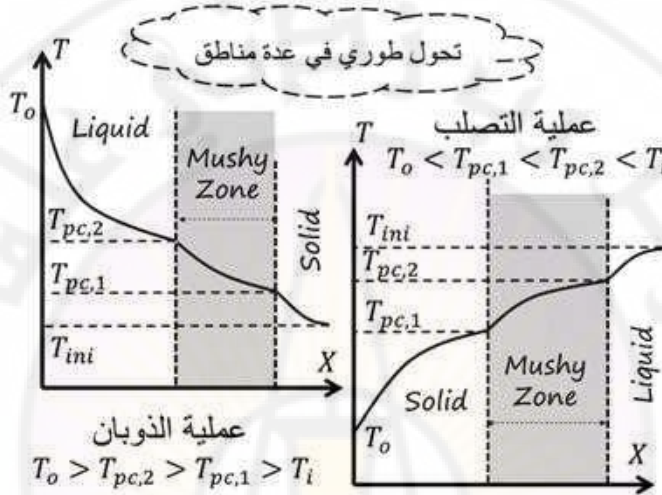
- عندما تكون درجة الحرارة الابتدائية (T_{ini}) للمادة المتحولة الطور أصغر من درجة حرارة التحول الطوري (T_{pc}) في حال الذوبان أو أكبر في حال التصلب فإن التوزيع الحراري يجب أن يحدد في كل من الطور الصلب و الطور السائل وهذا ما يسمى التحول الطوري في منطقتين. يبين الشكل (4 - 4) التوزيع الحراري في المادة المتحولة الطور ذي المنطقتين والبعء الواحد في حال الذوبان والتصلب. في حال الذوبان، تكون درجة حرارة سطح التبادل الحراري (T_o) أكبر من درجة حرارة التحول الطوري (T_{pc}) وأكبر من درجة الحرارة الابتدائية (T_{ini}) للمادة المتحولة الطور ($T_o > T_{pc} > T_{ini}$) ، في حال التصلب، تكون درجة حرارة

سطح التبادل الحراري (T_o) أصغر من درجة حرارة التحول الطوري (T_{pc}) وأصغر من درجة الحرارة الابتدائية (T_{ini}) للمادة المتحولة الطور ($T_o < T_{pc} < T_{ini}$).



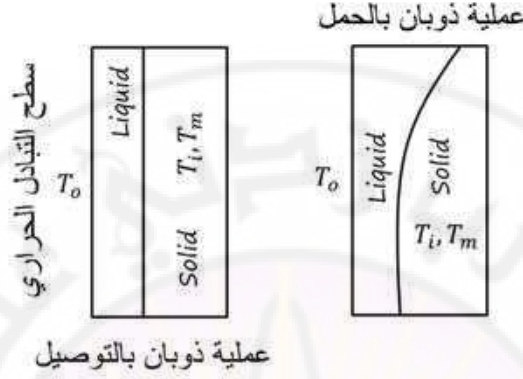
- عندما تحدث عملية التحول الطوري بين الطورين الصلب والسائل في مجال معين من درجات الحرارة $[T_{pc,1}, T_{pc,2}]$ بدلاً من درجة حرارة واحدة حيث تكون المادة المتحولة الطور على شكل سائل عندما تكون درجة حرارة السائل أعلى من $(T_{pc,2})$ وتكون على شكل صلب عندما تكون درجة حرارة الصلب أصغر من $(T_{pc,1})$ تتكون منطقة بين هذين الطورين تسمى بالمنطقة الهشة **Mushy Zone** وتكون درجة حرارة هذه المنطقة بين درجة حرارة الطور السائل والطور الصلب وهنا يجب تحديد التوزيع الحراري في كل من الطور السائل والطور الصلب والمنطقة الهشة وهذا يسمى التحول الطوري **المتعدد المناطق**. يبين الشكل (4 - 5) التوزيع الحراري في المادة المتحولة الطور المتعدد المناطق والبعد الواحد في حال الذوبان وفي حال التصلب. في هذه الحالة تكون درجة حرارة سطح التبادل الحراري أكبر

درجات حرارة التحول الطوري ودرجة الحرارة الابتدائية للمادة المتحولة الطور .
 من $(T_o < T_{pc,2} < T_{pc,1} < T_{ini})$ أو أصغر $(T_o > T_{pc,2} > T_{pc,1} > T_{ini})$



الشكل (4 - 5) التحول الطوري في عدة مناطق.

من أهم مظاهر عملية التحول الطوري بين الحالة الصلبة والحالة السائلة هي تحديد مكان وسرعة انتشار الموجة الفاصلة بين هذين الطورين، وتسمى هذه الظاهرة بظاهرة الحد الفاصل المتحرك (*Moving Boundary Problem*) أو تسمى هذه الظاهرة بظاهرة الحد الفاصل الحر (*Free Boundary Problem*). بما أن خواص المادة تتغير عند التحول الطوري وبما أن درجة حرارة التحول الطوري تكون غير مستمرة على هذا السطح الفاصل بين الطورين فيجب أن يعالج كل طور على حدة. الحمل الحراري (*Natural Convection*) المتولد من التدرج الحراري في المنطقة الهشة له أيضاً تأثير كبير على عملية الذوبان و/أو التصلب حيث تم اكتشاف أهمية فعل الحمل الحراري في السبعينيات.



الشكل (4 - 6) تأثير فعل الحمل على عملية التحول.

يبين الشكل (4 - 6) أهمية الحمل الحراري على عملية التحول الطوري في الطور السائل و/أو الصلب. عندما يكون فعل التوصيل (*Conduction*) هو الفعل المسيطر على عملية التحول الطوري يتحرك السطح الفاصل بشكل مواز لسطح التبادل الحراري (T_o) بينما يكون على شكل منحني عندما يكون فعل الحمل هو الفعل المسيطر على العملية لأن السائل الدافئ يتحرك إلى الأعلى والبارد إلى الأسفل على طول السطح الفاصل، في أغلب الأحيان نهمل فعل الحمل الحراري ونعد أن فعل التوصيل هو الفعل المسيطر على عملية التحول الطوري في الطور السائل والصلب.

5.4 المعادلات الكلاسيكية التفاضلية من الدرجة الثانية.

تسمى المعادلات التفاضلية الجزئية الكلاسيكية ومن الدرجة الثانية والمعرفة رياضياً بالمشاكل ذات الطرح المتكامل *Well-Posed Problems* إذا تحققت الشروط التالية:

- إن وجد حل للمعادلة التفاضلية.
- إذا كان هذا الحل وحيداً ومميزاً.

- إذا كان الحل يعتمد وبشكل مستمر على المعطيات فإن أي تغير صغير في الدخل سيؤدي إلى تغير صغير في الخرج.

الشروط (Boundary Conditions) التي تستخدم في حل هذه المعادلات هي نوعان:

✓ شروط مكانية (Local Boundary Conditions).

✓ شروط زمنية (Initial Boundary Condition).

الشروط المكانية تقسم إلى أربعة أنواع:

➤ شرط ديريشليت (Dirichlet Boundary Condition) ويعبر عنه بالعلاقة

$$u = \text{function}(g) \text{ where } x \in \text{boundary}$$

كما في الشكل (4 - 7)، ويسمى بدرجة الحرارة المفروضة *Imposed Temperature*

$$T(x, t) = T_{\text{boundary}} \text{ where } x \in \text{boundary}$$

➤ شرط نومان (Neumann Boundary Condition) ويعبر عنه بالعلاقة

$$\frac{\partial u}{\partial n} = \text{function}(h) \text{ where } x \in \text{boundary}$$

كما في الشكل (4-7)، ويسمى بكمية الحرارة المفروضة *Imposed Flux*

$$-k \frac{\partial T}{\partial n_{in}}(x, t) = q_{\text{boundary}} \text{ where } x \in \text{boundary}$$

حيث (n_{in}) هو اتجاه دخول الكمية عبر حدود النظام و ($\partial T / \partial n_{in} = \nabla T * n_{in}$) تعبر عن كمية الحرارة التي تدخل عبر حدود النظام بالنسبة إلى واحدة السطوح وبالنسبة إلى واحدة الزمن.

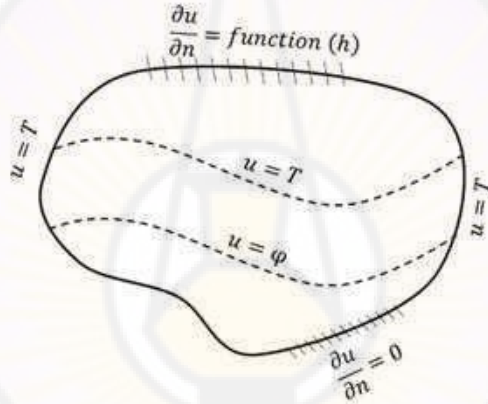
➤ شرط كمية الحمل (Convective Boundary Condition) ويعطى بالعلاقة

$$-k \frac{\partial T}{\partial n_{in}}(x, t) = h[T_{\infty}(x, t) - T(x, t)] \quad \text{where } x \in \text{boundary}$$

➤ شرط مختلط (Mixed Boundary Condition) أو يسمى هذا الشرط بشرط

روبن (Robin Boundary Condition) ويعبر عنه بالعلاقة

$$\text{function}(\lambda)u + \text{function}(\mu) * \frac{\partial u}{\partial n} = \text{function}(k) \quad \text{where } x \in \text{boundary}$$



الشكل (4 - 7) الشروط المكانية لحل المعادلات.

تتجسد المعادلات التفاضلية الكلاسيكية في ثلاثة أنواع وهي معادلة لابلاس ومعادلة الموجة ومعادلة الحرارة.

1.5.4 النوع الأول هو معادلة لابلاس (Laplace Equation). تعطى معادلة لابلاس بالشكل التالي

$$\text{div}(\nabla u) = 0$$

تسمى معادلة لابلاس أيضاً المعادلة من نوع القطع الناقص (*Elliptic Type*) حيث:

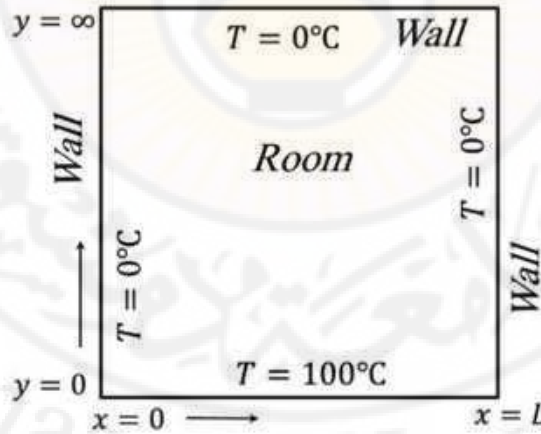
(1) لا يوجد بارامتر الزمن ضمن هذه المعادلة.

(2) المتغير هو فقط (u).

تصف معادلة لابلاس (1) الحالات المستقرة و (2) ما يحصل داخل النظام حصراً حين تكون كافة المعلومات على الحدود معروفة. هنا نحتاج إلى شروط مكانية فقط في حل المعادلة السابقة.

المثال الأول:

غرفة بأربعة جدران وبالشروط الحدودية الموضحة في الشكل، نريد تحديد توزيع درجات الحرارة ضمن الغرفة.



معادلة لابلاس في الغرفة هي على الشكل التالي

$$\nabla^2 T = 0$$

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = 0$$

باستخدام فصل المتحولات نجد أن الحل يكون

$$T(x, y) = X(x) * Y(y)$$

باستخدام سلاسل فورييه نجد أن

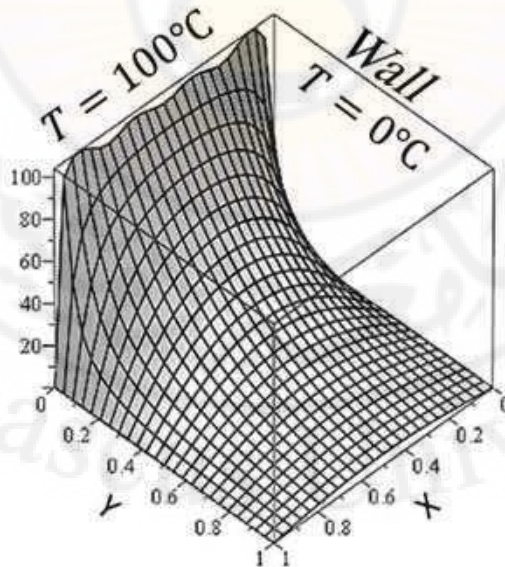
$$X(x) = A * \cos(kx) + B * \sin(kx)$$

$$Y(y) = E * e^{ky} + F * e^{-ky}$$

باستخدام الشروط الحدية الموجودة في المسألة وتطبيقها على الحل نجد أن الحل العام هو

$$T(x, y) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{400}{2n+1} \sin\left(\frac{(2n+1) * \pi * x}{L}\right) * e^{\frac{-(2n+1) * \pi * y}{L}}$$

يبين الشكل توزيع درجات الحرارة في الغرفة.



المثال الثاني:

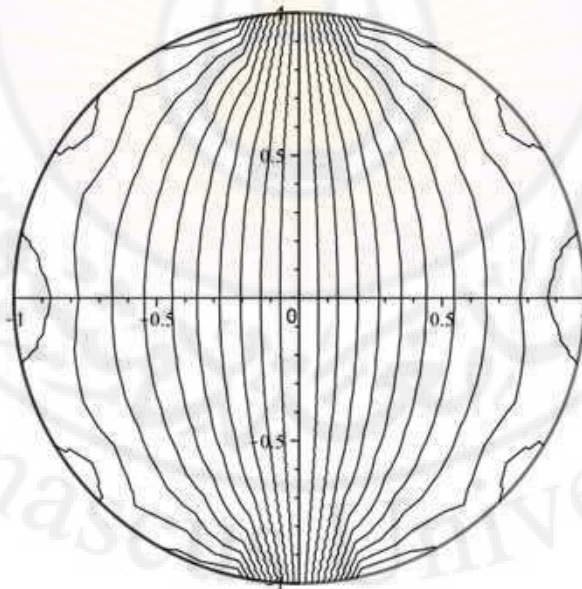
كرة بنصف قطر (a) لها شحنة موجبة $(+V_0)$ في القسم العلوي منها وشحنة سالبة $(-V_0)$ في القسم السفلي منها، حدد توزيع الشحنات (الكمون) على سطح الكرة.

معادلة لابلاس للكرة في الإحداثيات الكروية هي

$$\nabla^2 V = 0$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial V}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial V}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 V}{\partial \phi^2} = 0$$

باستخدام فصل المتحولات وسلاسل فورييه ورسم الحل العام نجد أن الشكل هو



2.5.4 النوع الثاني هو معادلة الموجة (*Wave Equation*). تعطى معادلة الموجة بالشكل

$$u_{tt} = \text{div} (\nabla u)$$

تسمى معادلة الموجة أيضاً المعادلة من نوع القطع الزائد (*Hyperbolic Type*) حيث يكون الزمن مرتبطاً بحركة الجسم وخاضعاً للشروط الحدية. يمكن تمثيل الحل بالموجة التي تنتشر بسرعة معينة من دون أن تغير شكلها. هنا نحتاج إلى شروط مكانية متعددة وشروطين زمنيين لحل المعادلة.

3.5.4 النوع الثالث هو معادلة الحرارة (*Heat Equation*) أو معادلة انتقال الحرارة بالتوصيل (*Conduction Heat Equation*) وتعطى هذه المعادلة بالشكل

$$u_t = \text{div} (\nabla u)$$

هذه المعادلة هي موضوع مادة التخزين الكامن وتسمى هذه المعادلة أيضاً المعادلة من نوع القطع المكافئ (*Parabolic Type*) حيث يكون الزمن مرتبطاً بحركة الجسم وخاضعاً للشروط الحدية. هنا أيضاً نحتاج إلى شروط مكانية متعددة وشروط زمني واحد فقط لحل المعادلة.

إن الفرق بين معادلة الموجة ومعادلة الحرارة ينطوي على ما يلي:

(1) الزمن في معادلة الموجة عكوس أي يمكن تبديل (t) ب ($-t$) والحل لا يتغير أما في معادلة الحرارة فهذا يؤدي إلى طرح مشكلة غير قابلة للحل.

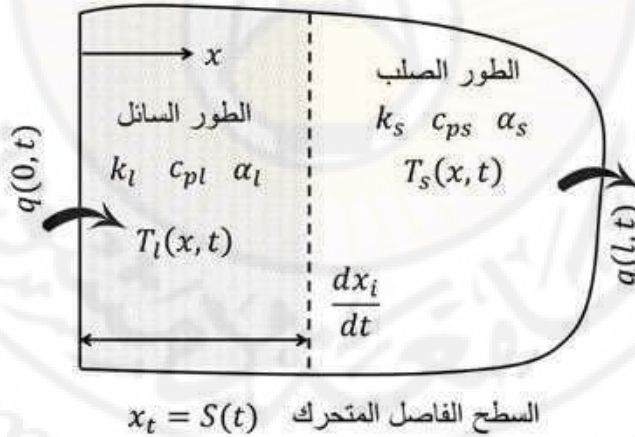
(2) الحل في معادلة الموجة يتحرك بسرعة محددة ومعينة أما في معادلة الحرارة فالحل يتحرك بسرعة غير محددة.

6.4 معادلة انتقال الحرارة بالتوصيل (Conduction Heat Equation).

سنقوم بإيجاد معادلة التوصيل الحراري بالشكل التفاضلي التي ستستخدم في إيجاد معادلة التحول الطوري في المواد المتحولة الطور.

1.6.4 الشكل التفاضلي لمعادلة التوصيل الحراري ببعد واحد.

يبين الشكل (4 - 8) منطقة ما تحتوي على طور سائل وعلى طور صلب يفصل بينهما موجة التحول الطوري (الحد المتحرك) والتي تتحرك بسرعة (dx_i/dt) . الخواص الفيزيائية للمادة السائلة أو الصلبة هي معامل التوصيل الحراري للطور ويعطى بالرمز (k) والحرارة النوعية (c) ومعامل الانتشار الحراري (α) ودرجة حرارة الطور (T) . الرموز الدنيا هي للسائل (l) وللصلب فهي (s) .

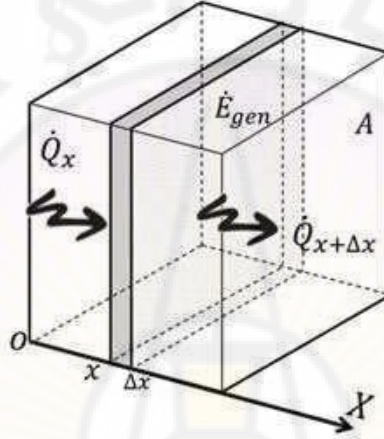


الشكل (4 - 8) مكان الحد المتحرك بين الطور السائل والصلب.

يمكن إيجاد توزيع درجات الحرارة في كامل المنطقة باستخدام معادلتني انتقال الحرارة لكل من الطور الصلب والطور السائل والربط بينهما بواسطة شروط السطح الفاصل المتحرك. لمعرفة

كمية الحرارة التي تنتقل تطبيق معادلة انحفاظ الطاقة (Conservation of Energy) لنظام مفتوح (Control Volume, CV) في اتجاه واحد وهو (x) كما في الشكل (4 - 9).

$$(\dot{Q}_x - \dot{Q}_{x+\Delta x}) + \dot{E}_{gen,element} = \frac{\Delta E_{element}}{\Delta t}$$



الشكل (4 - 9) عناصر معادلة الطاقة لعنصر معين مع توليد طاقة داخلية.

التغير في الطاقة هو

$$\begin{aligned} \Delta E_{element} &= E_{t+\Delta t} - E_t = m * c * (T_{t+\Delta t} - T_t) \\ &= (\rho * A * \Delta x) * c * (T_{t+\Delta t} - T_t) \end{aligned}$$

أما التغير في الطاقة الداخلية المتولدة فيعطى بالعلاقة

$$\dot{E}_{gen,element} = \dot{e}_{gen} * A * \Delta x$$

بالتعويض في المعادلة العامة نجد أن

$$(\dot{Q}_x - \dot{Q}_{x+\Delta x}) + (\dot{e}_{gen} * A * \Delta x) = \frac{(\rho * A * \Delta x) * c * (T_{t+\Delta t} - T_t)}{\Delta t}$$

وبالتقسيم على $(A * \Delta x)$ نحصل على

$$\frac{(\dot{Q}_x - \dot{Q}_{x+\Delta x})}{A * \Delta x} + (\dot{e}_{gen}) = \frac{\rho * c * (T_{t+\Delta t} - T_t)}{\Delta t}$$

وعندما $(\Delta x \rightarrow 0, \Delta t \rightarrow 0)$ نحصل على

$$-\frac{1}{A} \frac{\partial \dot{Q}}{\partial x} + (\dot{e}_{gen}) = \rho c \frac{\partial T}{\partial t}$$

وباستخدام قانون التوصيل الحراري في بعد واحد (معادلة فورييه في التوصيل) نجد أن

$$-\frac{1}{A} \frac{\partial}{\partial x} \left(-kA \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \dot{e}_{gen} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t}$$

باعتبار أن الطاقة الداخلية المتولدة تساوي الصفر وبفرض أن معامل التوصيل الحراري للمادة هو ثابت، تتحول المعادلة إلى

$$k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \rho c \frac{\partial T}{\partial t}$$

أو الشكل المعروف باسم معادلة التوصيل الحراري (Heat Conduction Problem).

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = \alpha * \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} \quad (1 - 4)$$

$$T_t = \alpha * T_{xx}$$

حيث

$\alpha = k / \rho c$ (m^2/sec) معامل الانتشار الحراري (Thermal Diffusivity)

المعادلة (1 - 4) بحاجة إلى ثلاثة شروط للحل، شرطين مكانيين وشرط زمني، الشروط المكانية (1) ثبات درجة حرارة سطح التبادل الحراري و(2) شرط السطح الفاصل المتحرك أي:

$$T(x, t) = T(0, t) = T_o \quad x = 0, \quad t > 0$$

$$\text{شرط السطح الفاصل المتحرك} \quad x = S, \quad t > 0$$

والشرط الزمني هو شرط ثبات درجة الحرارة للمادة أي

$$T(x, t) = T(x, 0) = T_{ini} \quad x > 0, \quad t = 0$$

حيث

T_o درجة حرارة السطح التبادل الحراري.

T_{ini} درجة الحرارة الابتدائية للمادة المتحركة الطور.

S بعد السطح الفاصل المتحرك عن سطح التبادل الحراري.

باستخدام العدد اللابيدي (θ) لدرجة الحرارة

$$\theta = \frac{T(x, t) - T_o}{T_{pc} - T_o}$$

والتعويض في المعادلة (4-1) نتحول المعادلة إلى:

$$\frac{\partial \theta}{\partial \tau} = \alpha \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \quad (2-4)$$

$$\theta_t = \alpha * \theta_{xx}$$

وتتحول الشروط المكانية إلى

$$\theta(x, t) = \theta(0, t) = 0 \quad x = 0, \quad t > 0$$

$$\text{شرط السطح الفاصل المتحرك} \quad x = S, \quad t > 0$$

والشرط الزمني إلى

$$\theta(x, t) = \theta(x, 0) = 1 \quad T_{pc} = T_{ini}, \quad x > 0, \quad t = 0$$

2.6.4 شرط السطح الفاصل المتحرك - شرط ستيفان.

بفرض أن لدينا كتلة من المواد المتحركة الطور في شكل متوازي الأضلاع (Slab)

بطول $(0 \leq x \leq l)$ وبمقطع ثابت (A, m^2) كما في الشكل (4-8). تدخل كمية من

الحرارة إلى الوجه ($x = 0$) وتخرج من الوجه ($x = l$) بطريقة ما فيتحول جزء من المادة المتحولة الطور إلى حالة سائلة ($0 \leq x \leq S(t)$) ويبقى الجزء الآخر في حالة صلبة ($S(t) \leq x \leq l$) يفصل بينهما سطح فاصل بسماكة مهملة أو صغيرة جداً ($x = S(t)$) في كل الأوقات (حالة ذوبان وليس حالة تصلب). المواصفات الفيزيائية للمادة المتحولة الطور ثابتة لكل من الطورين والكثافات لكل من الطورين متساوية. يمكن إيجاد شرط السطح الفاصل المتحرك أو ما يسمى شرط ستيفان من معادلة التوازن الطاقي لبعد واحد للكتلة كما يلي:

$$E(t) = m_l(t) * [c_l * \Delta T_l + \Delta h_{pc}] + m_s(t) * c_s * \Delta T_s \quad (W)$$

$$E(t) = \rho * \{V_l(t) * c_l * \Delta T_l + \Delta h_{pc} + V_s(t) * c_s * \Delta T_s\}$$

$$V_l(t) = \int_1^2 A * dx, \quad f(x, t) = \rho * c * [T(x, t) - T_{pc}]$$

$$\frac{dE}{dt} = A * \frac{d}{dt} \left\{ \int_0^{S(t)} [f_l(x, t) + \rho * \Delta h_{pc}] dx + \int_{S(t)}^l f_s(x, t) dx \right\}$$

بما أن حدود التكامل متغيره مع الزمن، نستخدم قاعدة ليبنتز *Leibnitz's Rule* لتحويل الحدود إلى قيم حسابية غير مرتبط بالزمن، التي تقول

$$\frac{d}{dt} \int_{a(t)}^{b(t)} f(x, t) dx = \int_a^b \frac{\partial f}{\partial t} dx - F(a, t) \frac{da}{dt} + F(b, t) \frac{db}{dt}$$

تتحول المعادلة السابقة إلى

$$\begin{aligned} \frac{1}{A} * \frac{dE}{dt} &= \left\{ \rho * c_l * f(S, t) + \rho * \Delta h_{pc} - \rho * c_s * f(S, t) \right\} \frac{dS}{dt} \\ &+ \frac{d}{dt} \left[\int_0^S \left[\rho * c_l * [T(x, t) - T_{pc}] \right] dx \right. \\ &\left. + \int_S^l \left[\rho * c_s * [T(x, t) - T_{pc}] \right] dx \right] \end{aligned}$$

ولكن بحسب قاعدة ليبنتز لحدود ثابتة نجد أن

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left[\int_0^S \left[\rho * c_l * [T(x, t) - T_{pc}] \right] dx \right] \\ = \int_0^S \left[\rho * c_l * \frac{d}{dt} [T(x, t) - T_{pc}] \right] dx \\ = \int_0^S \left[\rho * c_l * \frac{d}{dt} T(x, t) \right] dx \\ = \frac{d}{dt} \int_0^S [\rho * c_l * T(x, t)] dx \end{aligned}$$

بتعويض $T(S, t)$ بدلالة درجة حرارة التحول الطوري T_{pc} نجد أن

$$\begin{aligned} \frac{1}{A} * \frac{dE}{dt} = (\rho * c_l * [T(S, t) - T_{pc}] + \rho * \Delta h_{pc} - \rho * c_s \\ * [T(S, t) - T_{pc}]) \frac{dS}{dt} \\ + \left[\int_0^S [\rho * c_l * T(x, t)] dx + \int_S^l [\rho * c_s * T(x, t)] dx \right] \end{aligned}$$

عند السطح الفاصل يكون $(T(S, t) = T_{pc})$ أي تتحول المعادلة إلى

$$\begin{aligned} \frac{1}{A} * \frac{dE}{dt} = (\rho * \Delta h_{pc}) \frac{dS}{dt} \\ + \frac{d}{dt} \left[\int_0^S [\rho * c_l * T(x, t)] dx + \int_S^l [\rho * c_s * T(x, t)] dx \right] \end{aligned}$$

ويكون من معادلة التوصيل الحراري لكل طور

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_0^S [\rho * c_l * T(x, t)] dx &= \int_0^S [\rho * c_l * T_t(x, t)] dx \\ &= k_l A \left[\frac{T(S^+, t)}{dx} - \frac{T(0, t)}{dx} \right] \\ &= k_l A [T_x(S^+, t) - T_x(0, t)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} \int_S^l [\rho * c_s * T(x, t)] dx &= \int_S^l [\rho * c_l * T_t(x, t)] dx \\ &= k_s * A * \left[\frac{T(l, t)}{dx} - \frac{T(S^-, t)}{dx} \right] \\ &= k_s * A * [T_x(l, t) - T_x(S^-, t)]\end{aligned}$$

بالتعويض في معادلة التوازن للسطح الفاصل نجد أن المعادلة تتحول إلى

$$\begin{aligned}\frac{1}{A} * \frac{dE}{dt} &= k_l * [T_x(S^+, t) - T_x(0, t)] + \rho * \Delta h_{pc} * \frac{dS}{dt} + k_s \\ &\quad * [T_x(l, t) - T_x(S^-, t)]\end{aligned}$$

ولكن من معادلة التوازن الطاقي لتدفق كمية الحرارة إلى العنصر نجد أن

$$\frac{1}{A} * \frac{dE}{dt} = q(0, t) - q(l, t) = -k_l * T_x(0, t) + k_s * T_x(l, t)$$

أي يمكننا كتابة معادلة الطاقة على الشكل

$$(q^{liquid} - q^{solid})_{x=interface} = -[k_l * T_x(S^+, t) - k_s * T_x(S^-, t)]$$

بالتعويض والإختصار نجد

$$\rho * \Delta h_{pc} * \frac{dS}{dt} = -[k_l * T_x(S^+, t) - k_s * T_x(S^-, t)]$$

حيث $(\Delta h_{pc}, J/kg)$ الحرارة الكامنة للتحويل الطوري عند السطح الفاصل و $(V = dS/dt, m/sec)$ سرعة انتشار السطح الفاصل بين الطورين. يسمى هذا الشرط بشرط ستيفان *Stefan Condition* والذي يفرض أن الانتقال من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة أو العكس لا يحتوي على قفزة طاقة أبداً أي أن هذا الشرط يعني أن كمية الطاقة المحررة نتيجة حركة السطح الفاصل بفعل التحويل الطوري $(\rho * \Delta h_{pc} * V)$ تساوي إلى

كمية الحرارة بالنسبة إلى واحدة السطوح وبالنسبة إلى واحدة الزمن العامودية على سطح التحول. أما شرط ستيفان لشكل أسطواني أو كروي فهي تعطى بالعلاقة:

$$\rho * \Delta h_{pc} * \frac{dR}{dt} = -[k_l * T_r(R^+, t) - k_s * T_r(R^-, t)]$$

يمكن أيضاً كتابة هذا الشرط بالشكل العام كما يلي:

$$\rho * \Delta h_{pc} * V = [\vec{q} \cdot \vec{n}]_{solid}^{liquid} = (q^{liquid} - q^{solid})_{x=interface}$$

خلاصة شرط ستيفان.

عندما تكون الحالة ذوبان أي الانتقال من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة فيمكن كتابة شرط ستيفان بالشكل

$$\rho * \Delta h_{pc} * \frac{dS}{dt} = -[k_l * T_x(S^+, t) - k_s * T_x(S^-, t)] \quad (3 - 4)$$

عندما تكون الحالة تصلب (تجمد) أي الانتقال من الحالة السائلة إلى الحالة الصلبة حيث تكون $\Delta h_{pc} = -\Delta h_{pc}$ فيمكن كتابة شرط ستيفان بالشكل

$$\rho * \Delta h_{pc} * \frac{dS}{dt} = -[k_s * T_x(S^+, t) - k_l * T_x(S^-, t)] \quad (4 - 4)$$

كما تم الاشتقاق سابقاً.

7.4 مسألة ستيفان (The Stefan Problem).

الفرضيات: سنقوم على بوضع الفرضيات التي سنأخذها في وضع المسألة الفيزيائية لمسألة ستيفان. الفرضيات المطروحة هي:

1. انتقال الحرارة فقط بالتوصيل وباقي الأفعال معدومة، تعطى الطاقة كما يلي:

$$E = \begin{cases} E^l = \Delta h_{pc} + \int_{T_{pc}}^T c_l(\bar{T}) d\bar{T}, & \text{for } T > T_{pc} \text{ (Liquid)} \\ E^s = \int_{T_{pc}}^T c_s(\bar{T}) d\bar{T}, & \text{for } T < T_{pc} \text{ (Solid)} \end{cases}$$

ملاحظات عن الفرضيات. في معظم الحالات المواد المتحولة صافية والأحجام صغيرة ودرجات الحرارة صغيرة.

2. كمية الحرارة الكامنة ثابتة ويتم طرحها أو امتصاصها عند حرارة ثابتة.

ملاحظات عن الفرضيات. أغلب الحالات تتفق مع الفرضية.

3. درجة حرارة التحول الطوري ثابتة وتحدد عندها المواصفات الفيزيائية للمادة.

ملاحظات عن الفرضيات. أغلب الحالات تتفق مع الفرضية.

4. لا توجد نويات والتبريد الدوني غير موجود.

ملاحظات عن الفرضيات. الفرضية منطقية.

5. السطح الفاصل هو مستو ويأخذ شكل الحد الفاصل بين الطورين وعند تكون:

$$E_{Solid}^{Liquid} = |E^l(T_{pc}) - E^s(T_{pc})| = \Delta h_{pc}$$

ملاحظات عن الفرضيات. مقبول في أغلب الحالات.

6. لا وجود للتوتر السطحي والانحناءات على السطح الفاصل.

ملاحظات عن الفرضيات. مقبول في أغلب الحالات.

7. المواصفات الفيزيائية ثابتة ضمن الطور المدروس فقط. تفرض الحرارة النوعية

$$c = \begin{cases} 7.16 * 10^{-3} * T + 0.138 & (kJ/kgK), \quad T \leq 273K \text{ (ice)} \\ 4.1868, & (kJ/kgK) \quad T \geq 273 K \text{ (water)} \end{cases}$$

تفرض الموصلية الحرارية

$$k = \begin{cases} 2.24 * 10^{-3} + 5.975 * 10^{-6} * (273 - T)^{1.156}, & T \leq 273K \text{ (ice)} \\ 1.017 * 10^{-3} + 1.695 * 10^{-6} * T, & T \geq 273 K \text{ (water)} \end{cases}$$

فمثلاً عند درجة حرارة التحول الطوري للماء تكون المواصفات الفيزيائية للطور السائل والصلب على الشكل التالي:

الصلب

السائل

$$c_s = 2.0927$$

$$c_l = 4.1868$$

$$k_s = 2.24 * 10^{-3}$$

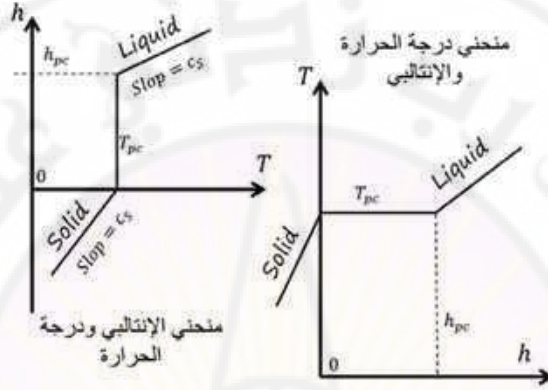
$$k_l = 0.5644 * 10^{-3}$$

نلاحظ أن الحرارة النوعية للطور الصلب نصف الحرارة النوعية للصلب والموصلية للصلب أكبر بأربع مرات من الموصلية للسائل. عند فرضية ثبات الحرارة النوعية

$$E = \begin{cases} E^l = \Delta h_{pc} + c_l(T - T_{pc}) & \text{for } T \geq T_{pc} \text{ (Liquid)} \\ E^s = c_s(T - T_{pc}), & \text{for } T \leq T_{pc} \text{ (Solid)} \end{cases}$$

ملاحظات عن الفرضيات. فقط لتبسيط الحل الرياضي كما بالشكل (4 - 10).

8. لا يوجد تغير في الكثافة في المادة.
ملاحظات عن الفرضيات. ضرورة تجنب الفعل الحلمي ضمن الطور.

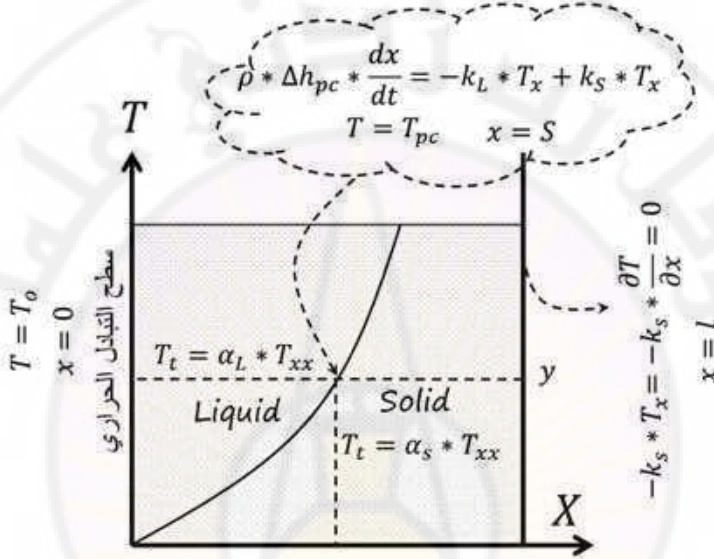


الشكل (4 - 10) العلاقة بين الطاقة (الإنتالبي) ودرجة الحرارة.

المسألة فيزيائياً:

كتلة من المواد المتحولة الطور بأبعاد $(0 \leq x \leq l)$ في الحالة الصلبة وبدرجة حرارة أقل من درجة حرارة التحول الطوري $(T_{ini} < T_{pc})$ تذوب بتطبيق درجة حرارة $(T_o > T_{pc})$ على سطح التبادل الحراري عندما تكون $(x = 0)$ مع بقاء السطح الأخير عند $(x = l)$ معزول. سنفرض أن الموصفات الفيزيائية للمادة المتحولة الطور ثابتة $(\rho, c_l, k_l, c_s, k_s)$ وأن السطح الفاصل بين الطورين يبعد مسافة $(x = S)$ عن سطح التبادل الحراري كما هو مبين في الشكل (4 - 11). يبين الشكل السطح المتحرك وشروطه وسطح التبادل الحراري وشروطه والسطح المعزول وشروطه. في وقت معين (t) يكون الطور السائل قد احتل مكاناً معيناً يمكن تمثيله بمستطيل أبعاده $(0, S) = (x, x_{interface})$ بارتفاع معين $(t = y)$ ويكون الطور الصلب إحتلال مكاناً معين يمكن تمثيله بمستطيل أبعاده $(x, x_{interface})$

(S, l) وبارتفاع معين $(t = y)$. يجب أن تتحقق معادلة الحرارة في كل طور باستخدام الشروط المكانية والزمانية المناسبة.



الشكل (4 - 11) بروفيل درجة الحرارة لجبهة الذوبان باتجاه (x) فقط.

معادلات الحرارة في الطور السائل والطور الصلب هي على الشكل التالي:

$$T_t = \alpha_l * T_{xx} , \quad 0 \leq x \leq S , \quad t > 0$$

$$T_t = \alpha_s * T_{xx} , \quad S \leq x \leq l , \quad t > 0$$

الشروط المكانية هي شرطين، الشرط الأول هو شرط السطح الفاصل (الحالة ذوبان)

$$T(S, t) = T_{pc} , \quad t > 0$$

$$\rho * \Delta h_{pc} * \frac{dx}{dt} = -k_l * T_x(x^+, t) + k_s * T_x(x^-, t)$$

الشرط الثاني هو شرط الحدود المكانية عند $(x = 0)$ و $(x = l)$ تكون

$$T(0, t) = T_o > T_{pc} , \quad t > 0$$

$$-k_s * T_x(l, t) = 0 , \quad t > 0$$

الشروط الزمانية هي

$$T(x, 0) = T_{ini} < T_{pc} , \quad 0 \leq x \leq l$$

$$S(0) = 0$$

حل المسألة:

المسألة السابقة هي مسألة معقدة ولا يمكن حلها لإيجاد توزيع درجات الحرارة في كل طور، لذلك سنقوم بتوليد حل يحتوي على طور واحد فقط وهنا تسمى المسألة مسألة ستيفان - نومان ذات الطور الواحد.

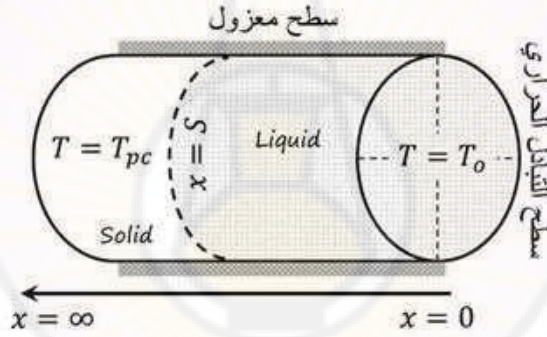
8.4 مسألة ستيفان - نومان لطور واحد (One-Phase Stefan-Neumann Problem).

الفرضيات. لتشكيل هذه المسألة يجب أن نضع الشروط التالية:

1. حركة السطح ببعد واحد (One-Dimensional).
2. الشكل الهندسي هو نصف مغلق (Semi-infinite geometry).
3. درجة الحرارة الابتدائية للمادة المتحولة الطور هي متجانسة ومنتظمة.
4. سطح التبادل الحراري بدرجة حرارة ثابتة (Imposed Temperature).
5. الموصفات (البارامترات) الفيزيائية لكل طور ثابتة.

المسألة فيزيائياً:

كتلة من المواد المتحولة الطور بأبعاد $(0 \leq x \leq \infty)$ في الحالة الصلبة وبدرجة حرارة ثابتة $(T_{ini} = T_{pc})$ تذوب بتطبيق درجة حرارة $(T_o > T_{pc})$ على سطح التبادل الحراري عندما تكون $(x = 0)$ وبفرض أن المواصفات الفيزيائية للمادة المتحولة الطور ثابتة (ρ, c_l, k_{liquid}) . الوصف الفيزيائي لهذه المسألة هو أنبوب معزول يحتوي بداخله مواد متحولة طورياً ومعرض من جهة واحدة إلى منبع حراري وبطول كبير جداً كما هو في الشكل (4 - 12).



الشكل (4 - 12) مسألة ستيفان ذات البعد الواحد.

حل المسألة:

تبدأ العملية بتعريض سطح التبادل الحراري إلى درجة حرارة تساوي (T_o) تبقى كذلك فترة طويلة من الزمن بواسطة ضخ كمية من سائل التبادل الحراري ويتدفق عال على السطح. معادلة الطاقة (الحرارة) يجب أن تتحقق في الطور السائل فقط باستخدام الشروط المكانية والزمانية كما في الشكل (4-13). معادلات الطاقة (الحرارة) هي على الشكل التالي:

$$T_t = \alpha_l * T_{xx} , \quad 0 \leq x \leq S , \quad t > 0$$

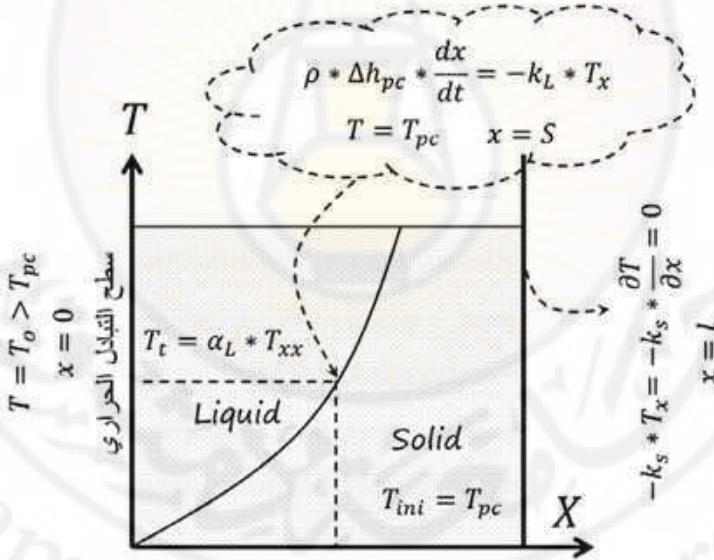
الشروط المكانية هي شرطان، الشرط الأول هو شرط السطح الفاصل (الحالة ذوبان)

$$T(S, t) = T_{pc} , \quad t > 0$$

$$\rho * \Delta h_{pc} * \frac{dS}{dt} = -k_l * T_x(S, t)$$

الشرط الثاني هو شرط الحدود المكانية عند $(x = 0)$

$$T(0, t) = T_o > T_{pc} , \quad t > 0$$



الشكل (4 - 13) الشروط المكانية والزمانية لمسألة ستيفان نومان ذات البعد الواحد.

الشروط الزمانية هي

$$T(x, 0) = T_{pc} , \quad t = 0$$

$$S(0) = 0$$

في عملية التجمد تبقى الشروط المكانية والزمانية كما هي ولكن شرط سيتفان تتحول فيه (Δh_{pc}) إلى $(-\Delta h_{pc})$. لحل المعادلة السابقة نستخدم الحل التالي

$$T(x, t) = F(\varepsilon) , \quad \varepsilon = \frac{x}{\sqrt{t}}$$

حيث $[F(\varepsilon)]$ هو تابع غير معروف يجب إيجاده. يمكن ملاحظة أن موقع السطح الفاصل قد يكون متناسباً طردياً مع $(\sqrt{t})$ فيجب البحث عن ثابت العلاقة بين السطح الفاصل والزمن

$$S(t) = A * \sqrt{t}$$

بالتعويض في معادلة الحرارة وبالتكامل نحصل على

$$F(\varepsilon) = B \int_0^\varepsilon e^{\frac{-s^2}{4\alpha_l}} ds + C = B\sqrt{\pi\alpha_l} * \operatorname{erf}\left(\frac{\varepsilon}{2\sqrt{\alpha_l}}\right) + C$$

حيث (B, C) ثوابت والتابع

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-s^2} ds$$

هو تابع الخطأ *Error Function*. بالتعويض في الشروط المكانية والزمانية نجد أن

$$C = T_o , \quad B = \frac{T_{pc} - T_o}{\sqrt{\pi\alpha_l} * \operatorname{erf}\left(\frac{A}{2\sqrt{\alpha_l}}\right)}$$

بوضع

$$\lambda = \frac{A}{2\sqrt{\alpha_l}} , \quad \Delta T_o = T_o - T_{pc}$$

$$St_l = \frac{c_l * (T_o - T_{pc})}{\Delta h_{pc}} = \frac{c_l * \Delta T_o}{\Delta h_{pc}} \text{ Stefan Number}$$

هذا يؤدي إلى أن

$$\lambda * e^{\lambda^2} \operatorname{erf}(\lambda) = \frac{k_l}{\rho L} * \frac{\Delta T_o}{\sqrt{\pi \alpha_l}} = \frac{c_l * \Delta T_o}{L \sqrt{\pi}} = \frac{St_l}{\sqrt{\pi}}$$

وبالتالي يمكن التعبير عن الحل بالشكل

$$S(t) = 2\lambda * \sqrt{\alpha_l t}$$

$$T(x, t) = T_o - \Delta T_o \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_l * t}}\right)}{\operatorname{erf}(\lambda)}$$

حيث أن (λ) هي جذر للمعادلة

$$\lambda * e^{\lambda^2} \operatorname{erf}(\lambda) = \frac{St_l}{\sqrt{\pi}}$$

العلاقة التي تحتوي البارامتر (λ) السابقة يمكن حلها باستخدام تقريب نيوتن-رافسن (*Newton-Raphson Iterative Method*) باختيار حل أولي (قيمة ابتدائية) تساوي

$$\lambda = \sqrt{\frac{St}{2}}$$

بعض خواص تابع الخطأ المهمة كي يستخدمها القارئ

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-s^2} ds$$

$$\operatorname{erf}(0) = 0, \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1$$

$$\begin{aligned}
 \operatorname{erf}(-z) &= -\operatorname{erf}(z) \\
 \frac{d}{dz} \operatorname{erf}(z) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-z^2} \\
 \operatorname{erf}(z) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(z - \frac{z^3}{3 * 1!} + \frac{z^5}{5 * 2!} - \frac{z^7}{7 * 3!} + \dots \right) \\
 \operatorname{erf}(z) &= 1 - \frac{1}{z * \sqrt{\pi}} e^{-z^2} \left(1 - \frac{1}{2z^2} + \dots \right) \\
 \operatorname{erfc}(z) &= 1 - \operatorname{erf}(z)
 \end{aligned}$$

مجموعة من المراجع تحتوي قيم تابع الخطأ ولكن يمكن استخدام هذا التقريب في تحديد تابع الخطأ

$$\operatorname{erf}(z) = \begin{cases} 1.128 * z & (0 \leq z \leq 0.15) \\ -0.0198 + z * (1.2911 - 0.4262 * z) & (0.15 \leq z \leq 1.5) \\ 0.8814 + 0.0584 * z & (1.5 \leq z \leq 2) \\ 1 & (2 \leq) \end{cases}$$

1.8.4 الشكل اللابعدي لمسألة ستيفان نومان لطور واحد.

يمكن تحويل العلاقة إلى شكلها اللابعدي بأخذ البارامترات التالية وهي

$$\zeta = \frac{x}{\bar{x}}, Fo = \frac{\alpha_l}{\bar{x}^2} * t, \vartheta = \frac{S}{\bar{x}}, u(\zeta, Fo) = \frac{T(x, t) - T_{pc}}{(T_o - T_{pc})}$$

حيث

$\bar{x}$ هو الطول اللابعدي

ϑ بعد السطح الفاصل المتحرك

Fo عدد فورييه وهو النسبة بين نسبة التوصيل الحراري ونسبة التخزين ضمن المادة

وبالتالي فإن المعادلات السابقة تتحول إلى

$$u_{Fo} = u_{\zeta\zeta}, \quad 0 \leq \zeta \leq \vartheta, \quad Fo > 0$$

الشروط المكانية هي شرطان، الشرط الأول هو شرط السطح الفاصل (الحالة ذوبان)

$$u(\vartheta, Fo) = 0, \quad Fo > 0$$

$$\vartheta' = -St_l * u_{\zeta}(\vartheta, Fo)$$

الشرط الثاني هو شرط الحدود المكانية عند $(x = 0)$

$$u(0, Fo) = 1, \quad Fo > 0$$

الشروط الزمانية هي

$$T(\zeta, 0) = 0, \quad Fo = 0$$

$$\vartheta(0) = 0$$

الحل للمسألة الفيزيائية هو

$$\vartheta = 2\lambda\sqrt{Fo}, \quad Fo \geq 0$$

$$u(\zeta, Fo) = 1 - \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{\zeta}{2\sqrt{Fo}}\right)}{\operatorname{erf}\lambda}$$

بالشرط نفسه:

$$\lambda * e^{\lambda^2} \operatorname{erf}(\lambda) = \frac{St_l}{\sqrt{\pi}}$$

2.8.4 عدد ستيفان (Stefan Number).

يمثل عدد ستيفان عملية الذوبان أو التصلب وبشكل كامل ويعبر عن النسبة بين كمية الحرارة المحسوسة وكمية الحرارة الكامنة، في حالة الذوبان تكون المعادلة على الشكل

$$St_l = \frac{c_l * (T_o - T_l)}{\Delta h_{pc}} = Stefan\ Number$$

وفي حالة التصلب تكون المعادلة على الشكل

$$St_s = \frac{c_s * (T_s - T_o)}{\Delta h_{pc}} = Stefan\ Number$$

يمكن استعمال عدد ستيفان في تحديد فيما إذا كانت العملية محسوسة أم كامنة على الشكل التالي

- العملية محسوسة أي لا يوجد تحول طوري عندما تكون

$$c * \Delta T \gg \Delta h_{pc}$$

- العملية كامنة أي لا يوجد فعل محسوس عندما تكون

$$c * \Delta T \ll \Delta h_{pc}$$

المثال الأول

جليد وماء تحت شروط اعتيادية وبدرجة حرارة (273.15 K). الطاقة الكامنة للتحول الطوري هي (333.4 kJ/kg). الحرارة النوعية للماء (4.1868 kJ/kgK) والحرارة النوعية للجليد هي (2.09 kJ/kgK). حدد عدد ستيفان في عملية الذوبان وعملية التصلب.

الحل: في عملية الذوبان يجب أن تكون درجة حرارة سطح التبادل الحراري أكبر من درجة الجليد أي أكبر ($273.15\text{ K} = 0^\circ\text{C}$) ولنفرض أن درجة الحرارة سطح التبادل الحراري هي ($310.15\text{ K} = 37^\circ\text{C}$) فيكون عدد ستيفان هو

$$St_l = \frac{c_l * (T_o - T_l)}{\Delta h_{pc}} = \frac{4.1868 * (310.15 - 273.15)}{333.4} = 0.46$$

في عملية التصلب يجب أن تكون درجة حرارة سطح التبادل الحراري أصغر من درجة الجليد أي أصغر من ($273.15\text{ K} = 0^\circ\text{C}$) ولنفرض أن درجة الحرارة سطح التبادل الحراري هي ($253.15\text{ K} = 37^\circ\text{C}$) فيكون عدد ستيفان هو

$$St_s = \frac{c_s * (T_o - T_s)}{\Delta h_{pc}} = \frac{2 * (273.15 - 253.15)}{333.4} = 0.12$$

المثال الثاني

كمية من النحاس بدرجة حرارة ابتدائية (1470°C) يتم تبريدها إلى درجة حرارة التحول الطوري سائل-صلب والتي تقدر بالقيمة (1356.2°C) ثم تبرد إلى درجة حرارة الغرفة. إذا علمنا أن كمية الحرارة الكامنة للنحاس الناتجة عن عملية التحول الطوري صلب-سائل هي (204.9 kJ/kg)، حدد عدد ستيفان للحالتين.

الحل: في الحالة الأولى يتم التبريد إلى درجة حرارة التحول الطوري وبفرض أن الحرارة النوعية للنحاس عند هذا المجال هي ($c_l = 0.51\text{ kJ/kgK}$) نجد أن عدد ستيفان لحالة التصلب هي

$$St_l = \frac{c_l * (T_{ini} - T_l)}{\Delta h_{pc}} = \frac{0.51 * (1470 - 1356.2)}{204.9} = 0.283$$

وكمية الحرارة المطروحة هي

$$Q_{sen1} = c_l * (T_{ini} - T_l) = 0.51 * (1470 - 1356.2) = 58.038 \text{ kJ/kg}$$

في الحالة الثانية يتم تبريده إلى درجة حرارة الغرفة وبفرض أن الحرارة النوعية للنحاس عند هذا المجال هي ($c_s = 0.45 \text{ kJ/kgK}$) نجد أن عدد ستيفان لحالة التصلب هي

$$St_s = \frac{c_s * (T_m - T_{room})}{\Delta h_{pc}} = \frac{0.45 * (1356.2 - 298.15)}{204.9} = 2.323$$

وكمية الحرارة المطروحة هي

$$Q_{sen2} = c_s * (T_m - T_{room}) = 0.45 * (1356.2 - 298.15) = 476.1225 \text{ kJ/kg}$$

المناقشة نجد أن كمية الحرارة المحسوس في هذه العملية هي

$$Q_{sen} = 58.038 + 476.1225 = 534.1605 \text{ kJ/kg}$$

تمثل العملية المحسوسة نسبة وقدرها

$$Q_{sen} = \frac{534.1605}{534.1605 + 204.9} = 73\%$$

وتمثل العملية الكامنة نسبة وقدرها

$$Q_{Latent} = \frac{204.9}{534.1605 + 204.9} = 27\%$$

أي أن العملية المحسوس أكثر قيمة من العملية الكامنة ويجب الاهتمام بالعملية المحسوسة. يمكن مشاهدة هذه الحالة باستخدام عدد ستيفان بأخذ قيمة للحرارة النوعية وتقدر ($c = 0.475 \text{ kJ/kgK}$)

$$St = \frac{c * (T_{ini} - T_{room})}{\Delta h_{pc}} = \frac{0.475 * (1470 - 298.15)}{204.9} = 2.717$$

وبما أن عدد ستيفان كبير وبالتالي تكون العملية المحسوس أكثر أهمية من العملية الكامنة.

المثال الثالث

مادة بارافينية (ن-أوكتادكان $n\text{-Octadecane}$) النقية ذات الصيغة ($C_{18}H_{38}$) تتحول عند درجة حرارة ثابتة وقدرها ($28^\circ\text{C} = 301.15 \text{ K}$) والحرارة الكامنة لهذا التحول هو (243 kJ/kg) والحرارة النوعية للمادة هي ($c = 2.16 \text{ kJ/kgK}$) وإذا كانت ($\Delta T = 100 \text{ K}$)، حدد عدد ستيفان لهذه العملية وأي العمليات أهم.

الحل: يمكن حساب عدد ستيفان من العلاقة

$$St = \frac{c * \Delta T}{\Delta h_{pc}} = \frac{2.16 * 100}{243} = 0.89$$

أي أن العملية هي عملية التجمد.

المثال الرابع

يتم تبريد ثاني أكسيد السيليكون بدرجة حرارة تحول طوري (1883.15 K) وحرارة نوعية ($c = 39.23 \text{ kJ/kgK}$) وحرارة كامنة وقدرها (142.35 kJ/kg) إلى درجة حرارة الغرفة (300.15 K) فيكون عدد ستيفان $St = 436.3$.

خلاصة مهمة

Rule of Thumb

- من أجل بعض المواد غير المعدنية مثل شمع البارافين يكون عدد ستيفان صغيراً وبالتالي تكون كمية الحرارة المخزونة أو المطروحة هي الحرارة الكامنة (أي تحول طوري) فقط
- عندما يكون عدد ستيفان في حدود 10^{-1} يكون هنا تأثير مشترك بين الحرارة الكامنة والحرارة المحسوسة، عندما يكون عدد ستيفان أكبر من 10 فإن الحرارة المخزونة أو المطروحة هي حرارة محسوسة (أي توصيل حراري) فقط

المثال الخامس

كتلة من الجليد بسماكة (10 cm) موجودة في حوض سطوحه معزولة وسطح واحد فقط معرض إلى درجة حرارة (25°C) وبشكل دائم. وضعنا ثلاثة حساسات حرارة Thermocouples في الحوض على بعد (1 cm , 3 cm , 5 cm) بالتالي. نريد أن نحدد الزمن اللازم لعملية الذوبان على كل حساس وعلى كامل الحوض.

الحل: تمثل هذه العملية ذوبان الجليد من الطعام أو ذوبان الجليد تحت سطح الطرق السريعة. في هذا المثال أهملنا التغير في الكثافات بين السائل والصلب وهذا مقبول كون الفرق في درجات الحرارة صغير والحجوم صغيرة. المواصفات الفيزيائية للمسألة هي

0 °C	T_o
0 °C	T_{pc}
1 g/cm ³	ρ
4.1868 J/g°C	c_l
$0.564 * 10^{-2} \text{ J/cm s}^\circ\text{C}$	k_l
$1.347 * 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$	α_l
333.4 J/g	Δh_{pc}

نوجد أولاً عدد ستيفان وبعد ذلك نوجد موجة الذوبان وتوزع درجات الحرارة من المعادلات التالية

$$S(t) = 2\lambda * \sqrt{\alpha_l t}$$

$$T(x, t) = T_o - \Delta T_o \frac{\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_l * t}}\right)}{\text{erf}(\lambda)}$$

حيث أن (λ) هي جذر للمعادلة

$$\lambda * e^{\lambda^2} \text{erf}(\lambda) = \frac{St_l}{\sqrt{\pi}}$$

يحسب عدد ستيفان من العلاقة

$$St = \frac{c_l * \Delta T}{\Delta h_{pc}} = \frac{4.1868 * (25 - 0)}{333.4} = 0.314$$

باستخدام طريقة نيوتن-رافسن من معادلة الجذر نجد أن

$$\lambda = 0.3777$$

أو يمكن استعمال العلاقة التالية لحساب الجذر

$$\lambda \approx 0.706 * \sqrt{St} * \{1 - 0.21(0.5642 * St)^{0.93-0.15*St}\}$$

هذه العلاقة تعطي خطأ وقدره 1% عندما يكون $(0 < St < 0.83)$ وخطأ بمقدار 5% من أجل $(0.83 < St < 4.28)$ وخطأ وقدره 10% عندما يكون $(St > 4.28)$ وباستخدامها نجد أن الجذر هو

$$\lambda = 0.3776$$

وللسرعة يمكن حساب الجذر من العلاقة

$$\lambda = \sqrt{\frac{St}{2}} = 0.3962$$

مع خطأ وقدره 5%. من علاقة الموجة نجد أن

$$S(t) = 2\lambda * \sqrt{\alpha_L t} \rightarrow t_{melt} = \frac{S^2}{4\lambda^2 * \alpha_L}$$

بالتعويض نجد أن الموجة عند النقاط التالية $(1\text{ cm}, 3\text{ cm}, 5\text{ cm}, 10\text{ cm})$ تأخذ الأزمنة التالية:

$$t_{melt}^1 = 1301\text{ sec} = 0.36\text{ hr}$$

$$t_{melt}^2 = 11709\text{ sec} = 3.25\text{ hr}$$

$$t_{melt}^3 = 32536\text{ sec} = 9.04\text{ hr}$$

$$t_{melt}^4 = 130144\text{ sec} = 36.15\text{ hr}$$

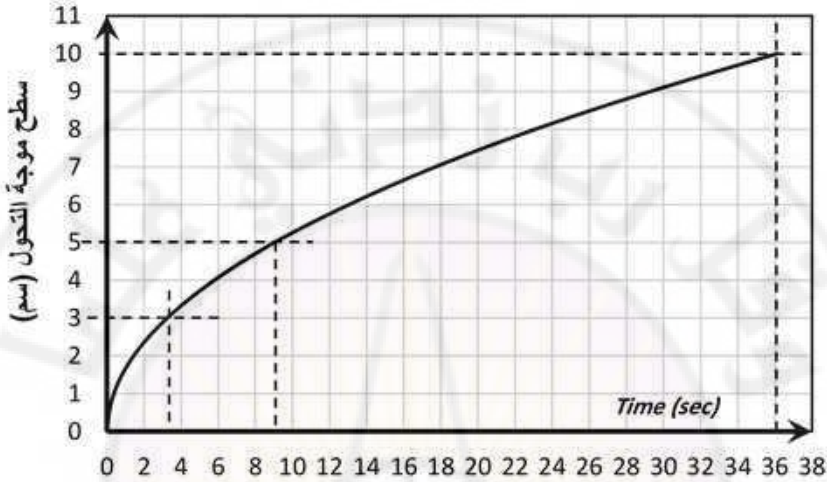
يبين الشكل (4 - 14) العلاقة بين زمن الموجة وبعد الموجة عن سطح التبادل الحراري.

يمكن استعمال المعادلة

$$\text{time (sec)} = 1301.4 * S^2 + 0.0088 * S - 0.0214$$

في تقدير زمن مسافات أخرى على طول الخزان. يمكن إهمال القيم الصغيرة فنحصل على العلاقة

$$\text{time (sec)} = 1301.4 * S^2$$

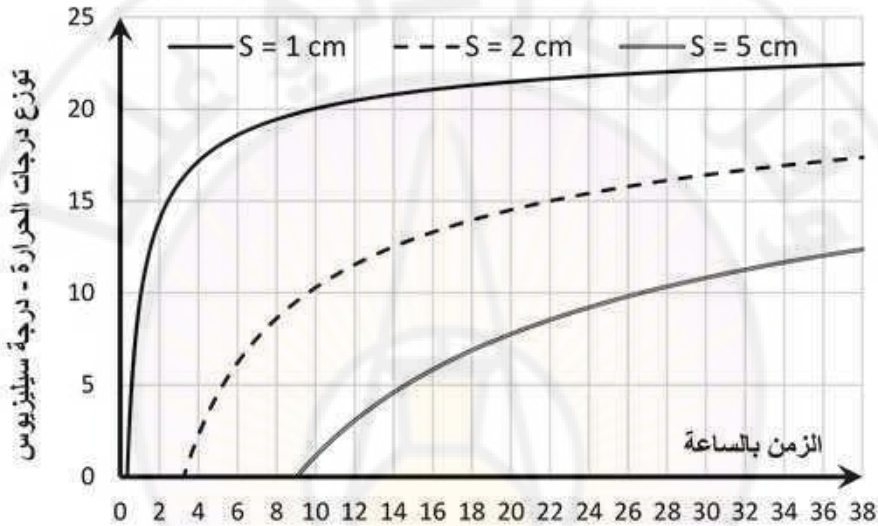


الشكل (4 - 14) العلاقة بين موقع موجة الذوبان وزمنها.

يبين الشكل (4 - 15) العلاقة بين زمن الموجة وتوزع درجات الحرارة على طول الخزان لمدة 38 ساعة عمل فترة وصول موجة الذوبان إلى نهاية الخزان كما شاهدنا سابقاً. الخطوط تمثل الحساسات على أبعاد مختلفة من سطح التبادل الحراري (25°C). الخط الأول من الأعلى يبين درجة حرارة حساس الحرارة على بعد (1 cm) من سطح التبادل الحراري قد وصلت درجة حرارة إلى (21.7°C) وهي أقل من درجة حرارة سطح التبادل الحراري والسبب يعود إلى موصلية (مقاومة) السائل، أما الخط الثاني فيمثل درجة حرارة حساس الحرارة على بعد (3 cm) من سطح التبادل الحراري قد وصلت درجة حرارة إلى (15.2°C) وأما الخط الثالث فيمثل درجة حرارة حساس الحرارة على بعد (5 cm) قد وصلت درجة حرارة إلى (8.9°C).

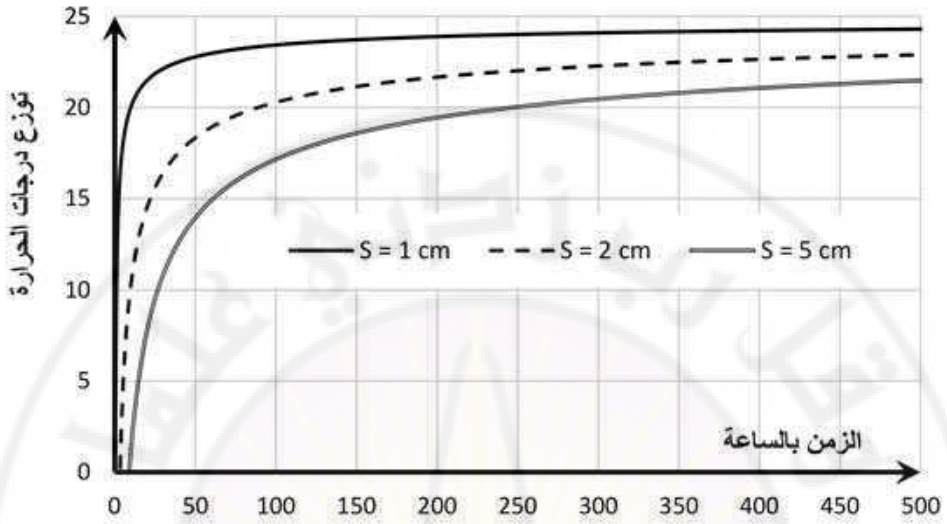
يبين الشكل (4 - 16) أيضاً أن جميع الخطوط مقعرة إلى الأسفل وأن الموجة تسعى إلى الاستقرار بعد فترة طويلة من الزمن وهي 500 ساعة عمل. الخطوط تمثل الحساسات على

أبعاد مختلفة من سطح التبادل الحراري (25°C). الخط الأول وصلت درجة الحرارة إلى (24.3°C) أما الخط الثاني فقد وصلت درجة الحرارة إلى (22.9°C) والخط الثالث فوصلت درجة حرارة إلى (21.5°C).

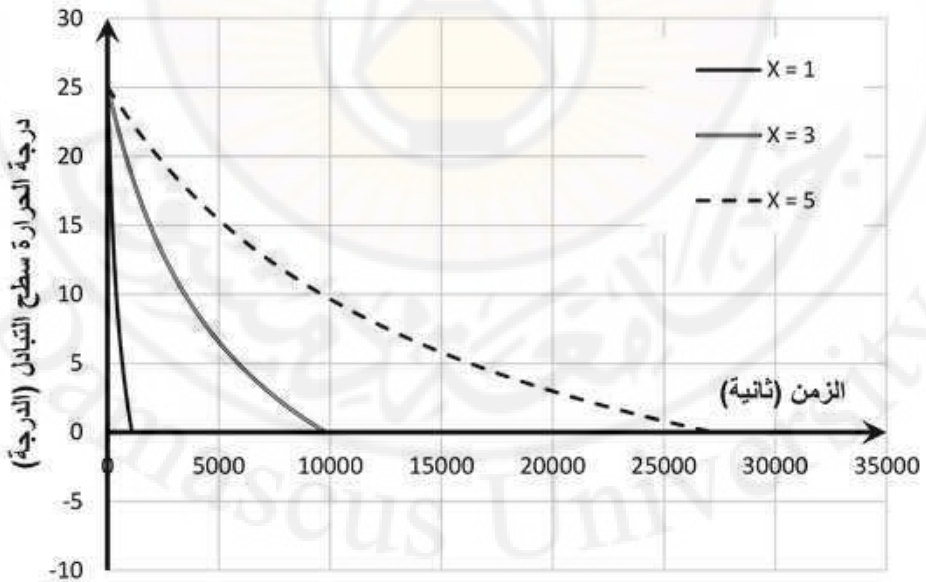


الشكل (4 - 15) زمن الموجة وتوزيع درجات الحرارة على طول الخزان لمدة 38 ساعة.

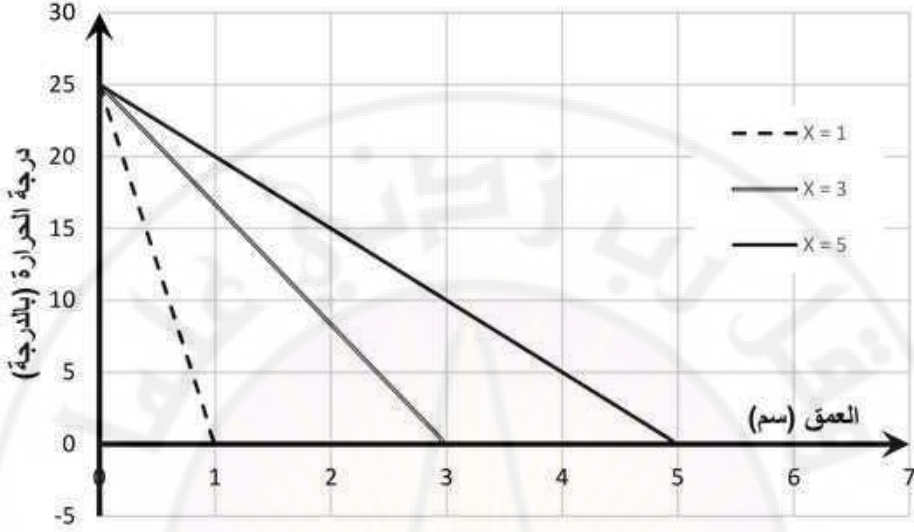
يبين الشكل (4 - 17) العلاقة بين زمن الموجة وتوزيع درجات الحرارة على طول الخزان لمدة 500 ساعة. نلاحظ أنه مع استمرار التسخين يبدأ الخزان بالكامل بأخذ درجة حرارة سطح التبادل الحراري فالخط الأول من الأعلى (المنقط) يدل على درجة حرارة الحساس الموجود على بعد (1 cm) من سطح التبادل الحراري والتي قد وصلت درجة الحرارة إلى (24.3°C) والخط الثاني عند الحساس الموجود على بعد (3 cm) فقد وصلت درجة حرارة إلى (22.9°C) والخط الثالث عند الحساس الموجود على بعد (5 cm) فقد وصلت درجة حرارة إلى (21.5°C).



الشكل (4 - 16) زمن الموجة وتوزيع الحرارة على طول الخزان لمدة 500 ساعة.



الشكل (4 - 17) العلاقة بين الزمن ودرجة حرارة على كل بعد في المادة.



الشكل (4 - 18) العلاقة بين العمق وتوزيع درجات الحرارة على طول الخزان.

يبين الشكل (4 - 18) العلاقة بين زمن الموجة وتوزيع درجات الحرارة عن كل حساس موجود ضمن الخزان. لتحديد العلاقة مع العمق تتحول معادلة توزيع درجات الحرارة على الشكل التالي:

$$T(x, t) = T_o - \Delta T_o \frac{\text{erf} \left(\frac{x * \lambda}{S} \right)}{\text{erf} (\lambda)}$$

يبين الشكل (4 - 18) العلاقة بين العمق وتوزيع درجات الحرارة على طول الخزان. عندما يكون عدد ستيفان في حدود (10^{-1}) أو أقل تكون كمية العملية التي تحدث ضمن الخزان هي تخزين كامن وليس محسوساً، في حال كان $(St \cong 0)$ يكون جذر في المعادلة

$$\lambda * e^{\lambda^2} \text{erf} (\lambda) \cong \lambda * 1 * \frac{2}{\sqrt{\pi}} \lambda = \frac{St}{\sqrt{\pi}}$$

وبالتالي تكون

$$\lambda = \sqrt{\frac{St}{2}}$$

كما سبق وذكرنا وهذا يؤدي إلى أن توزع درجات الحرارة عندما تكون

$$(x/2 * \sqrt{\alpha * t}) \leq \lambda \ll 1$$

$$T(x, t) = T_o - \Delta T_o \frac{x}{S}$$

نلاحظ أن توزع درجات الحرارة أصبح خطياً مع العمق أو الموجة كما هو ظاهر في الشكل (4 - 15).

9.4 مسألة المادة المتحولة بطورين في خزان نصف لانهائي.

درسنا سابقاً حل المسألة ستيفان - نومان ذات الطور الواحد مع خزان نصف لانهائي معتبرين أن درجة حرارة الطور متجانسة وتساوي درجة حرارة التحول الطوري. ولكن المسألة الأكثر انتشاراً وأكثر واقعية هي عدم تساوي درجة حرارة التحول الطوري مع درجة حرارة المادة المتحولة طورياً وهي حالتان:

- الحالة الأولى: أن تكون درجة حرارة التحول أكبر من درجة حرارة المادة المتحولة ($T_s < T_{pc}$) أي أن الطور المتحول هو طور صلب ودرجة حرارته أقل من درجة حرارة التحول الطوري.
- الحالة الثانية: أن تكون درجة حرارة التحول الطوري أكبر من درجة حرارة المادة المتحولة ($T_l > T_{pc}$) أي أن الطور المتحول هو طور سائل ودرجة حرارته أكبر من درجة حرارة التحول الطوري.

لكي تكون المسألة قابلة للحل وبشكل واضح يجب أن يكون الخزان نصف لانتهائي والذي يطابق معظم التطبيقات الهندسية.

المسألة فيزيائياً:

عملية ذوبان لمادة صلبة في خزان نصف لانتهائي ($0 \leq x \leq \infty$) وبدرجة حرارة متجانسة أقل من درجة حرارة التحول الطوري ($T_s \leq T_{pc}$) وبفرض أن درجة حرارة سطح التبادل الحراري ($T_o > T_{pc}$) عند السطح ($x = 0$). المواصفات الفيزيائية للطور السائل والصلب ثابتة وغير متغيرة.

حل المسألة:

يجب إيجاد توزيع درجات الحرارة في كل طور في المادة وتحديد تابع السطح الفاصل المتحرك من معادلات التوصيل في كل من الطور الصلب والسائل. معادلة التوصيل في السائل هي

$$T_t = \alpha_l * T_{xx} , \quad 0 \leq x \leq S , \quad t > 0$$

معادلة التوصيل الحراري في الطور الصلب هي

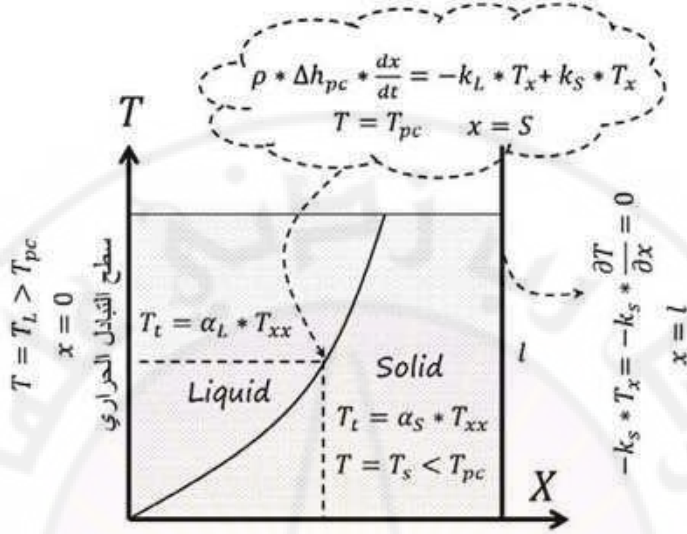
$$T_t = \alpha_s * T_{xx} , \quad x > S , \quad t > 0$$

الشروط المكانية كما في الشكل (4 - 19) هي

$$T(S, t) = T_{pc} , \quad t > 0$$

$$\rho * \Delta h_{pc} * \frac{dx}{dt} = -k_l * T_x(x^-, t) + k_s * T_x(x^+, t), \quad t > 0$$

$$T(0, t) = T_l > T_{pc} , \quad \lim_{x \rightarrow \infty} T(x, t) = T_s \quad t > 0$$



الشكل (4 - 19) الشروط المكانية والزمانية لمسألة ستيفان بطورين وذات البعد الواحد.

الحل ينبع هنا من إيجاد التوزيع الحراري لكل من الطورين على حدة والربط بينهما من خلال البارامتر (λ) كما تم سابقاً. الحل بحسب ستيفان - نومان للطور السائل هو

$$S(t) = 2\lambda * \sqrt{\alpha_l * t}$$

$$T(x,t) = T_l - (T_l - T_{pc}) \frac{\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_l * t}}\right)}{\text{erf}(\lambda)}$$

و الحل بحسب ستيفان - نومان من أجل الطور الصلب يكون على الشكل

$$T(x,t) = T_s - (T_m - T_s) \frac{\text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_s * t}}\right)}{\text{erfc}(\lambda * \sqrt{\alpha_l / \alpha_s})}$$

نجد البارامتر (λ) من المعادلة التالية

$$\lambda\sqrt{\pi} = \frac{St_l}{\text{Exp}(\lambda^2) \text{erf}(\lambda)} = \frac{St_s}{v * \text{Exp}(v^2 * \lambda^2) \text{erfc}(v * \lambda)}$$

حيث

$$St_l = \frac{c_l * (T_l - T_{pc})}{\Delta h_{pc}}$$

$$St_s = \frac{c_s * (T_{pc} - T_s)}{\Delta h_{pc}}$$

$$v = \sqrt{\alpha_l / \alpha_s}$$

الجذر (λ) له حل وحيد أكبر من الصفر. نلاحظ من المعادلات السابقة بأنه عندما تكون درجة حرارة الصلب تساوي درجة حرارة التحول الطوري يكون ($St_s = 0$) وتعود المعادلات إلى الشكل السابقة الذي رأيناه وبالتالي وجود ($St_s > 0$) فإن قيمة الجذر في الطورين يكون أصغر من قيمة الجذر في الطور الواحد أي

$$\lambda_{2-phase} < \lambda_{1-phase}$$

وهذا متوقع لأن كمية الحرارة المصروفة على الطور الصلب تبطئ من عملية الذوبان لأن بعض الطاقة يجب أن تصرف لرفع درجة حرارة الصلب إلى حرارة التحول الطوري للطور الصلب قبل الذوبان. في عملية التجمد نجد نفسها المعادلات بتبديل (Δh_{pc}) بالرمز (S) والعكس صحيح وتبديل (Δh_{pc}) الحرارة الكامنة بالقيمة $(-\Delta h_{pc})$.

في الشكل اللابعدي للمعادلات السابقة تنخفض عدد البارامترات من تسعة بارامترات إلى أربعة بارامترات، بأخذ البارامترات اللابعدية التالية:

$$\zeta = \frac{x}{\bar{x}}, \quad Fo = \frac{\alpha_l}{\bar{x}^2} * t, \quad \vartheta = \frac{S}{\bar{x}}$$

$$u^l(\zeta, Fo) = \frac{T(x, t) - T_{pc}}{(T_l - T_{pc})}, \quad u^s(\zeta, Fo) = \frac{T(x, t) - T_{pc}}{(T_{pc} - T_s)}$$

حيث

$\bar{x}$ هو الطول اللابعدى

ϑ بعد السطح الفاصل المتحرك

Fo عدد فورييه وهو النسبة بين نسبة التوصيل الحراري ونسبة التخزين ضمن المادة

وبالتالي فإن المعادلات السابقة تتحول إلى

$$u_{Fo}^l = u_{\zeta\zeta}^l, \quad 0 \leq \zeta \leq \vartheta, \quad Fo > 0 \text{ (liquid)}$$

$$\vartheta^2 * u_{Fo}^s = u_{\zeta\zeta}^s, \quad \vartheta \leq \zeta \leq \infty, \quad Fo > 0 \text{ (Solid)}$$

الشروط المكانية هي شرطان، الشرط الأول هو شرط السطح الفاصل (الحالة ذوبان)

$$u^l(\vartheta, Fo) = u^s(\vartheta, Fo) = 0, \quad Fo > 0$$

$$\vartheta' = -St_L * u_{\zeta}^l(\vartheta, Fo) + \left(\frac{St_S}{\vartheta^2}\right) * u_{\zeta}^s(\vartheta, Fo), \quad \zeta = \vartheta, \quad Fo > 0$$

والشرط الثاني هو شرط الحدود المكانية عند $(x = 0)$

$$u^l(0, Fo) = 1, \quad \lim_{\zeta \rightarrow \infty} u^s(\zeta, Fo) = -1, \quad Fo > 0$$

الشروط الزمانية هي

$$u^s(\zeta, 0) = -1, \quad 0 \leq \zeta \leq \infty, \quad \vartheta(0) = 0$$

الحل للمسألة الفيزيائية هو

$$\vartheta(Fo) = 2\lambda\sqrt{Fo}, \quad Fo > 0$$

$$u^l(\zeta, Fo) = 1 - \frac{\operatorname{erf}\left(\frac{\zeta}{2\sqrt{Fo}}\right)}{\operatorname{erf}\lambda}, \quad 0 \leq \zeta \leq \vartheta(Fo), \quad Fo > 0$$

$$u^s(\zeta, Fo) = -1 + \frac{\operatorname{erfc}\left(\vartheta \frac{\zeta}{2\sqrt{Fo}}\right)}{\operatorname{erfc}(\vartheta * \lambda)}, \quad \zeta \geq \vartheta(Fo), \quad Fo > 0$$

في الحالة التي يكون فيها $St_L \approx 0$ ، يكون

$$\lambda_{1-phase} \approx \sqrt{St_L/2}$$

وبالتالي هذا يؤدي إلى كون

$$\lambda_{2-phase} \approx 0$$

ومن أجل

$$1 = \frac{St_L}{2\lambda^2} - \frac{St_s}{(v * \lambda) * \sqrt{\pi}}$$

يكون

$$\lambda_{2-phase} \approx \frac{1}{2} \left[-\frac{St_s}{v * \sqrt{\pi}} + \sqrt{\left(\frac{St_s}{v * \sqrt{\pi}}\right)^2 + 2St_L} \right] \text{ for } St_L \approx 0$$

بالإضافة إلى ذلك، عندما يكون $St_s \gg St_L$ يكون الجذر بالشكل

$$\lambda_{2-phase} \approx \frac{v * \sqrt{\pi}}{2} * \frac{St_L}{St_s}$$

التقدير التالي يمكن أن يطبق في هذه الحالة

$$\lambda_{2-phase} \approx 0.706 \sqrt{St} \{1 - [0.21 + U(0.51 - 0.169 * St)] * (0.5642 St)^B\}$$

$$\alpha_l = \alpha_s$$

$$St + 0.8U \leq 2$$

$$St = St_l$$

$$U = \frac{T_{pc} - T_s}{T_l - T_{pc}}$$

$$B = \frac{0.93}{1 + 0.69 * U^{0.7}} - 0.15 * St$$

والخطأ في هذا التقريب هو بحدود 10% وغالباً ما يكون من 3 إلى 5%. دقة أعلى في حساب الجذر يكون بالطرق العددية مثل طريقة برانت (*Brent's Method*) والبايسكشن البسيطة (*Plain Bisection Method*).

المثال السادس

نستعمل في تخزين الطاقة الشمسية ملح يسمى ملح غلوفر (*Glauber's Salt*) والذي يأخذ الصيغة الكيميائية كبريتات هيدرات الصوديوم (*Sodium Sulfate decahydrate*) بالمواصفات التالية:

$$\rho = 1460 \text{ kg/m}^3$$

$$T_{pc} = 32^\circ\text{C}$$

$$\Delta h_{pc} = 251.21 \text{ kJ/kg}$$

$$c_l = 3.31 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$$

$$c_s = 1.76 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$$

$$k_l = 0.59 * 10^{-3} \text{ kJ/m sec } ^\circ\text{C}$$

$$k_s = 2.16 * 10^{-3} \text{ kJ/m sec } ^\circ\text{C}$$

$$\alpha_l = 1.22 * 10^{-7} \text{ m}^2/\text{sec}$$

$$\alpha_s = 8.4 * 10^{-7} \text{ m}^2/\text{sec}$$

ويعرض هذا الملح إلى درجة حرارة ($T_o = T_l = 90^\circ\text{C}$) حيث درجة حرارة الطور الصلب هي ($T_s = 25^\circ\text{C}$). نريد أن نحدد عملية الذوبان.

الحل: نحسب الأعداد اللابعدية (ستيفان) لكل من الطور الصلب والسائل

$$St_l = \frac{c_l * (T_l - T_{pc})}{\Delta h_{pc}} = \frac{3.31 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} * (90 - 32)}{251.21 \text{ kJ/kg}} = 0.764$$

$$St_s = \frac{c_s * (T_{pc} - T_s)}{\Delta h_{pc}} = \frac{1.76 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}} * (32 - 25)}{251.21 \text{ kJ/kg}} = 0.049$$

$$v = \sqrt{\alpha_l / \alpha_s} = \sqrt{\frac{1.22 * 10^{-7}}{8.4 * 10^{-7}}} = 0.3811$$

$$\lambda \sqrt{\pi} = \frac{0.764}{\text{Exp}(\lambda^2) \text{erf}(\lambda)} = \frac{0.049}{0.3811 * \text{Exp}(0.1452 * \lambda^2) \text{erfc}(0.3811 * \lambda)}$$

نجد أن الحل العددي للجذر (λ) هو ($\lambda = 0.520815$) وبالتالي يكون معادلة السطح الفاصل هي

$$S(t) = 2\lambda * \sqrt{\alpha_l * t} = 3.64 * 10^{-4} \sqrt{t}$$

يبين الشكل (4 - 20) العلاقة بين درجة حرارة سطح الانصهار ($T_o = T_l$) وقيمة الجذر (λ). نلاحظ بأن القيمة تنخفض كما نقصت درجة حرارة سطح الانصهار حتى تتعدم عند درجة حرارة الانصهار ($T_{pc} = 32^\circ\text{C}$). يبين الشكل (4 - 21) أيضا العلاقة بين درجة حرارة سطح الانصهار وبعد موجة الانصهار عن سطح التبادل الحراري. في الزمن ($t > 0$) ومن سطح التسخين إلى السطح الفاصل $[0, S(t)]$ تكون المادة المتحولة الطور على شكل سائل أما من $[S(t), \infty]$ تكون المادة صلبة. إن قيمة الطاقة الكلية بالنسبة إلى واحدة السطوح التي صرفت على هذا التحول هي 1) طاقة محسوسة صرفت على الطور الصلب والطور السائل و2) طاقة كامنة صرفت على التحول الطوري صلب-سائل للمادة. إذا أخذنا درجة حرارة (T_r) أقل من درجة حرارة التحول الطوري وتكون الطاقة عندها تساوي الصفر، فتكون الطاقة المحسوسة للطور الصلب والسائل على الشكل

$$E_l^{sens}(t) = \int_0^{S(t)} \rho * c_s (T_{pc} - T_r) dx$$

$$+ \int_0^{S(t)} \rho * c_l (T(x, t) - T_{pc}) dx$$

$$E_s^{sens}(t) = \int_{S(t)}^{\infty} \rho * c_s (T(x, t) - T_r) dx$$

أما الطاقة الكامنة فهي

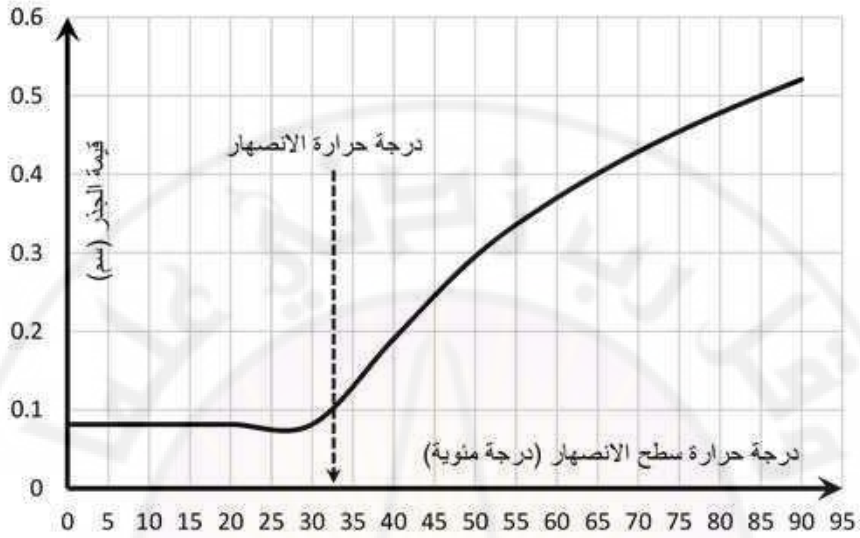
$$E^{lat}(t) = \rho * \Delta h_{pc} * S(t)$$

من أجل حل نومان

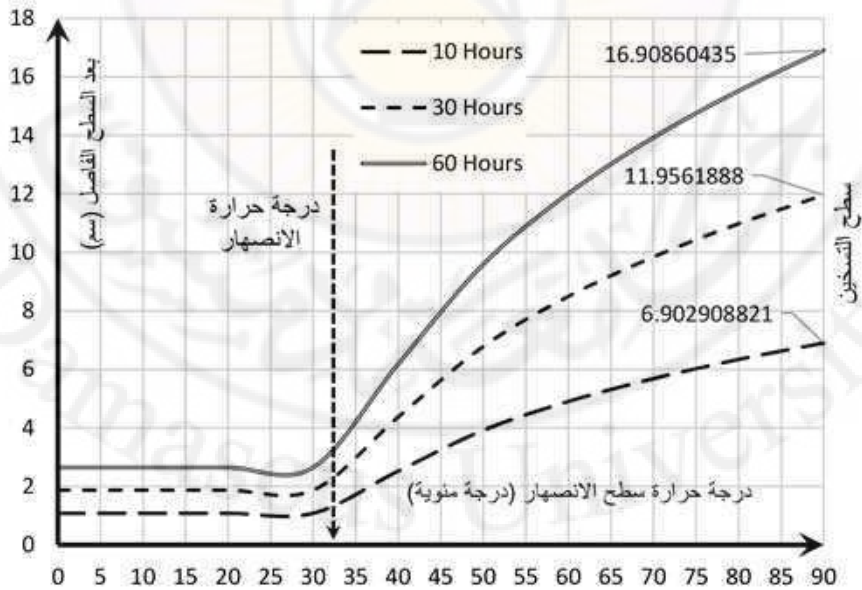
$$E_l^{sens}(t) = \rho * \Delta h_{pc} * St_s * S(t) + \rho * \Delta h_{pc} * St_l$$

$$* S(t) \frac{1 - e^{-\lambda^2}}{\sqrt{\pi} * \lambda \text{erf}(\lambda)}$$

$$E_s^{sens}(t) = \rho * \Delta h_{pc} * St_s * S(t) * \left[\frac{1}{\sqrt{\pi} \nu \lambda e^{-(\nu \lambda)^2} \text{erfc}(\nu \lambda)} - 1 \right]$$



الشكل (4 - 20) العلاقة بين درجة حرارة سطح الانصهار ($T_o = T_l$) والجذر (λ).



الشكل (4 - 21) العلاقة بين درجة حرارة سطح الانصهار وبعد موجة الانصهار.

عند تطبيق هذه المعادلات على المثال السابق نجد أنه بعد ساعة واحد من تطبيق الحمل $(T_o = 90^\circ\text{C})$ يكون $(S(t) = 2.18 \text{ cm})$ وكمية الحرارة بحسب المعادلات السابقة تساوي

$$Q = E_l^{sens}(t) + E_s^{sens}(t) + E^{lat}(t)$$

$$Q = 3308 + 1002.5 + 7995.5 = 13306 \text{ kJ/m}^2$$

10.4 الطرق التحليلية التقريبية في حل مسألة التحول الطوري.

إن الحلول التحليلية التي ذكرت سابقاً تعطينا رؤيه واضحة للتدرج الحراري في الطور السائل والطور الصلب كما تعطينا وبشكل واضح وصريح بعد موجة التحول الطوري عن سطح التبادل الحراري. هذه الحلول التحليلية قليلة وتعتمد على شروط نظرية مثل مادة ضمن حجم نصف نهائي (*Semi-Infinite Problem*) مع مواصفات فيزيائية ثابتة للمادة ودرجة حرارة سطح التبادل الحراري ثابتة. يكون الحل التحليلي غير قابل للتطبيق إذا تغيرت هذه الشروط. هناك مجموعة من الطرق التي يمكن استخدامها لإيجاد حل تقريبي (*Approximate Solutions*) للمشكلة وتسمى هذه الحلول بالطرق التحليلية التقريبية (*Analytical Approximated Solutions*) وتنقسم إلى أربعة أنواع معروفة وهي:

- الطريقة المكانية الساتاتيكية (*Quasi-stationary Approximation*)
- لسطوح مستوية وأسطوانية وكروية.
- طريقة التأرجح (*Perturbation Methods*).
- طريقة ميغلن (*Megerlin Method*).
- طريقة تكامل التوازن الطاقي (*Heat Balance Integral*).

سنقوم على شرح هذه الطرق مع بعض الأمثلة لتوضيح طرق الحل التحليلي التقريبي.

1.10.4 الطريقة المكانية الستاتيكية لسطوح مستوية.

تعتمد هذه الطريقة على استبدال معادلة انتقال الحرارة (معادلة فورييه الثانية) بمعادلة انتقال الحرارة المستقرة أي إزالة حالة عدم الاستقرار من المعادلة مع بقاء موجة التحول الطوري تتغير مع الزمن. هنا يجب التنويه أن هذه الطريقة تطبق فقط على مسائل بطور واحد فقط ليس بطورين.

الفرضيات الفيزيائية الأساسية التي تستخدم في هذه الطريقة تقول إن الحرارة المحسوسة هي مهمة بالمقارنة مع الحرارة الكامنة أي أن العدد اللابعدي لستيفان هو مهمل أو يساوي الصفر. هذه الطريقة تعطينا حلاً أكبر من الحل التحليلي ومن دون تقدير الخطأ في الحل لأن الطاقة المحسوسة مهمة. يمكن استخدام هذه الطريقة لإيجاد أكبر بعد يمكن أن تحققه الموجة وبشكل تقريبي ولا يمكن للحل التحليلي أن يصل إليه وبالتالي هذه الطرق تعطينا أكبر حل ممكن أو ما يسمى الحدود العليا (*Upper-Bound Solution*) التي يمكن الوصول إليها في المسألة المطروحة.

الحالة الأولى: هي مسألة ستيفان بطور واحد مع سطح تبادل حراري بدرجة حرارة ثابتة.

بفرض أن لدينا كتلة معينة من المادة المتحولة الطور الصلبة ($0 \leq x \leq l$) وبدرجة حرارة تحول طوري (T_{pc}) ودرجة حرارة سطح التبادل الحراري متغيرة بالزمن (أي تتغير مع الزمن) على الشكل ($T_o(t) > T_{pc}$ at $x = 0$).

تعطى معادلات الطور السائل من الشكل

$$T_t = \alpha_L * T_{xx} , \quad 0 \leq x \leq S , \quad t > 0$$

الشروط المكانية هي شرطان، الشرط الأول هو شرط السطح الفاصل (الحالة ذوبان)

$$T(S, t) = T_{pc} , \quad t > 0$$

$$\rho * \Delta h_{pc} * \frac{dS}{dt} = -k_{Liquid} * T_x(S, t)$$

والشرط الثاني هو شرط الحدود المكانية عند $(x = 0)$

$$T(0, t) = T_o(t) , \quad t > 0$$

الشروط الزمانية هي

$$T(x, 0) = T_{pc} , \quad t = 0$$

$$S(0) = 0$$

يمكن تحويل العلاقة إلى شكلها اللابعدي بأخذ البارامترات التالية وهي

$$\zeta = \frac{x}{\bar{x}} , \quad \tau = St_l * Fo = St_l * \frac{\alpha_L}{\bar{x}^2} * t ,$$

$$\vartheta = \frac{S}{\bar{x}} , \quad u(\zeta, \tau) = \frac{T(x, t) - T_{pc}}{(T_o(t) - T_{pc})}$$

حيث

$\bar{x}$ هو الطول اللابعدي المختار .

ϑ بعد السطح الفاصل المتحرك

عدد فورييه وهو النسبة بين نسبة التوصيل الحراري ونسبة التخزين ضمن المادة Fo

باستخدام الأعداد اللابعدية تتحول المعادلات السابقة إلى:

$$St_l * u_\tau = u_{\zeta\zeta} , \quad 0 \leq \zeta \leq \vartheta , \quad \tau > 0$$

الشروط المكانية هي شرطان، الشرط الأول هو شرط السطح الفاصل (الحالة ذوبان)

$$u(\vartheta, \tau) = 0, \quad \tau > 0$$

$$\vartheta'(\tau) = -u_{\zeta}(\vartheta, \tau)$$

والشرط الثاني هو شرط الحدود المكانية عند $(x = 0)$

$$u(0, \tau) = U_l(\tau), \quad \tau > 0, \quad U_o(\tau) = \frac{T(x, t) - T_{pc}}{\max(T_o(t) - T_{pc})}$$

الشروط الزمانية هي

$$T(\zeta, 0) = 0, \quad \tau = 0$$

$$\vartheta(0) = 0$$

الحل بالطريقة المكانية الستاتيكية التقريبية يتم بإستبدال معادلة انتقال الحرارة اللابعدية بالشكل المستقر كما يلي:

$$u_{\zeta\zeta}^{qs} = 0, \quad 0 \leq \zeta \leq \vartheta^{qs}, \quad \tau > 0$$

الذي يعرف بالحل

$$u^{qs} = A * \zeta + B$$

بتطبيق المعادلة السابقة واستخدام الشروط المكانية نحصل على

$$u^{qs}(\zeta, \tau) = U_o(\tau) \left[1 - \frac{\zeta}{\vartheta^{qs}} \right], \quad 0 \leq \zeta \leq \vartheta^{qs}, \quad \tau > 0$$

بالتعويض نحصل على

$$\vartheta^{qs}(\tau) = \left[2 \int_0^{\tau} U_o(s) ds \right]^{1/2}$$

بالتعويض في البارامترات الأساسية نجد أن الحل هو

$$S^{qs}(t) = \left[2\alpha_l \int_0^t [T_o(s) - T_{pc}] ds \right]^{1/2}$$

والتدرج الحراري في السائل هو

$$T^{qs}(x, t) = T_o(t) - [T_o(t) - T_{pc}] \frac{x}{S^{qs}(t)}, \quad 0 \leq x \leq S^{qs}(t)$$

والتدفق الحراري يكون

$$q_l^{qs}(x, t) = -k_l(t) * T_x^{qs} = k_l * \frac{T_o(t) - T_{pc}}{S^{qs}(t)}, \quad 0 \leq x \leq S(t)$$

نلاحظ أن بروفيل درجة الحرارة دائما خط مستقيم يصل بين النقطة $(x = 0, T = T_o(t))$ والنقطة $(x = S^{qs}(t), T = T_{pc})$ في مستوى (x, T) .

المثال السابع

الحل للمسألة السابقة مع فرض أن $(T_o(t) = T_o)$ درجة حرارة سطح التبادل الحراري هي ثابتة، هنا نجد أن

$$U_o(\tau) = 1$$

$$\vartheta^{qs}(\tau) = [2\tau]^{1/2}$$

$$u^{qs}(\zeta, \tau) = 1 - \frac{\xi}{\sqrt{2\tau}}, \quad 0 \leq \zeta \leq \vartheta^{qs}, \quad \tau > 0$$

$$S^{qs}(t) = \sqrt{2\alpha_l * St_l * t} = 2\sqrt{St_l/2} * \sqrt{\alpha_l * t}$$

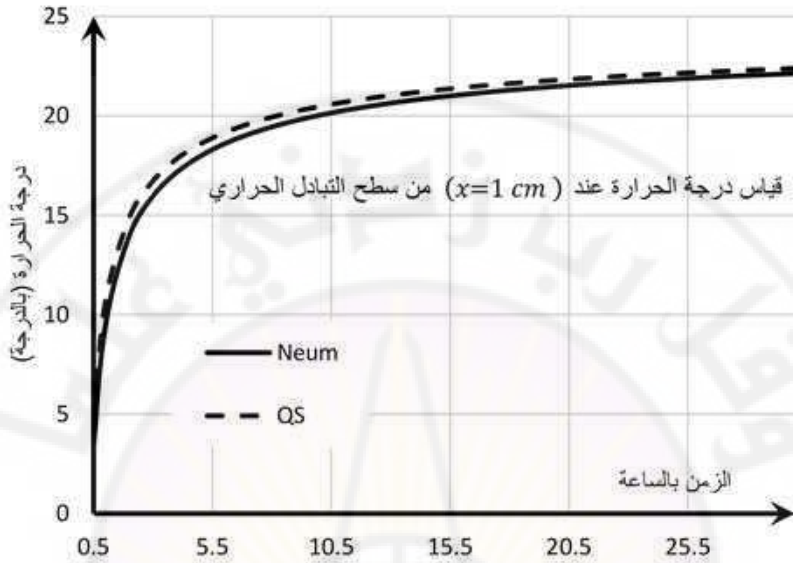
$$T^{qs}(x, t) = T_o - [T_o - T_{pc}] \frac{\frac{x}{2\sqrt{\alpha_l * t}}}{\sqrt{St_l/2}}, \quad 0 \leq x \leq S^{qs}(t)$$

مع مقارنة هذه العلاقة مع حل نومان التالي

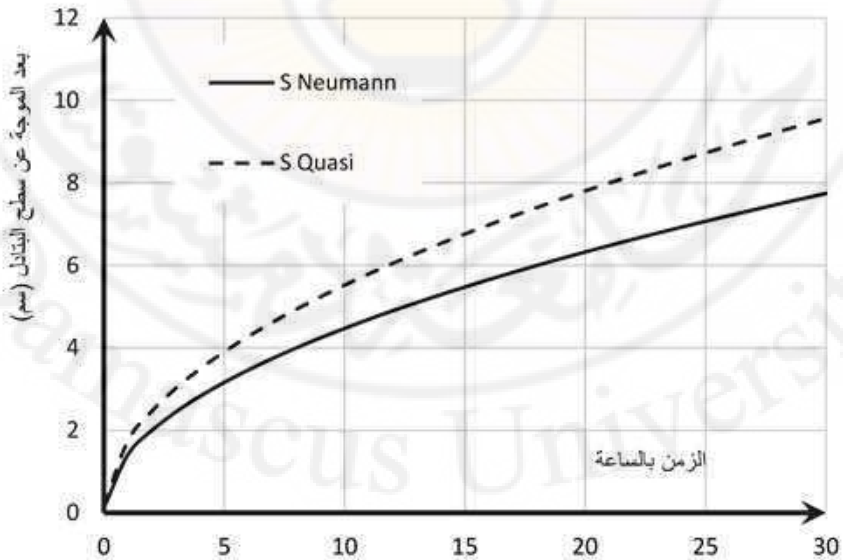
$$T(x, t) = T_o - [T_o - T_{pc}] \frac{\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_l * t}}\right)}{\text{erf}(\lambda)}, \quad 0 \leq x \leq S(t)$$

نجد من الحل أنه عندما يكون $(St_l) \approx 0$ فإن الجذر (λ) هو دائماً أصغر من القيمة $\sqrt{St_l/2}$ مما يدل على أن بعد موجة التحول الطوري عن سطح التبادل الحراري في الطريقة المكانية الستاتيكية أكبر من حل نومان السابق وبالتالي التدرج الحراري أكبر من طريقة نومان.

يبين الشكل (4 - 22) المقارنة في درجات الحرارة على بعد (1 cm) من سطح التبادل الحراري بين الطريقتين معاً مع الأخذ بعين الاعتبار البارامترات الموجودة في المثال الخامس. نلاحظ أن الفرق بسيط ولا يتجاوز حد 2% بعد 11 ساعة عمل. كما يبين أيضاً الشكل (4 - 23) المقارنة بين موجة التحول الطوري بين الطريقتين معاً. الفرق بين الطريقتين يتراوح دائماً بحدود 20%.



الشكل (4 - 22) المقارنة بين نومان والطريقة المكانية الستاتيكية.



الشكل (4 - 23) بعد موجة التحول عن سطح التبادل الحراري بالطريقتين.

الحالة الثانية: هي مسألة ستيفان بطور واحد مع سطح تبادل حراري بتدفق حراري ثابت.

في هذه الحالة سنحل الطريقة المكانية الستاتيكية باستخدام تدفق حراري ثابت على سطح التبادل الحراري أي

$$-k_l * T_x(0, t) = q_o(t) > 0 , \quad t > 0$$

بأخذ البارامترات اللابعدية للمسألة التالية نجد أن

$$\zeta = \frac{x}{\bar{x}} , \quad Fo = \frac{t}{\bar{t}} , \quad \vartheta = \frac{S}{\bar{x}} , \quad u(\zeta, \tau) = \frac{T(x, t) - T_{pc}}{\bar{T}}$$

تتحول معادلة التدفق الحراري إلى

$$u_{Fo} = \frac{\alpha_L}{\bar{x}^2} * \bar{t} * u_{\xi\xi} , \quad 0 \leq \zeta \leq \vartheta , \quad Fo > 0$$

الشروط المكانية هي شرطان، الشرط الأول هو شرط السطح الفاصل (الحالة ذوبان)

$$u(\vartheta, Fo) = 0 , \quad Fo > 0$$

$$\frac{\rho * \Delta h_{pc} * \bar{x}^2}{\bar{t} * \bar{T} * k_l} \vartheta'(\tau) = -u_{\zeta}(\vartheta, Fo)$$

والشرط الثاني هو شرط الحدود المكانية عند $(x = 0)$

$$-u(0, Fo) = \frac{\bar{x}}{\bar{T} * k_l} q_o , \quad Fo > 0$$

الشروط الزمانية هي

$$\vartheta(0) = 0$$

باختيار $(\bar{t}, \bar{T}, \bar{x})$ لجعل الثوابت تساوي إلى الواحد تكون

$$\bar{x} = \frac{\rho L \alpha_l}{q_l}, \quad \bar{t} = \frac{\bar{x}^2}{\alpha_l}, \quad \bar{T} = \frac{\bar{x} q_l}{k_l} = \frac{\Delta h_{pc}}{c_l}$$

تتحول المعادلات إلى

$$u_{Fo} = u_{\xi\xi}, \quad 0 \leq \zeta \leq \vartheta, \quad Fo > 0$$

الشروط المكانية هي شرطان، الشرط الأول هو شرط السطح الفاصل (الحالة ذوبان)

$$u(\vartheta, Fo) = 0, \quad Fo > 0$$

$$\vartheta'(\tau) = -u_\zeta(\vartheta, Fo)$$

والشرط الثاني هو شرط الحدود المكانية عند $(x = 0)$

$$u(0, Fo) = -1, \quad Fo > 0$$

عندما يكون التدفق الحراري غير ثابت نختار قياس $(\bar{q}_o)$ بحيث يكون النسبة هي ثابتة أي

$$Q(Fo) = \frac{q_o(t)}{\bar{q}_o} = const$$

وبالتالي يتحول الشرط المكاني إلى

$$u(0, Fo) = -Q(Fo), \quad Fo > 0$$

إن الطريقة المكانية الستاتيكية التقريبية تأخذ المعادلة بشكل مستقر أي

$$u_{Fo} = 0, \quad 0 \leq \zeta \leq \vartheta, \quad Fo > 0$$

الحل يكون كما ورد سابقا معادلة خطية تحسب ثوابتها من الشروط المكانية وبالتالي يعطى

الحل بالشكل

$$\vartheta^{qs}(Fo) = \int_0^{Fo} Q(s) ds$$

$$u^{qs} = Q(To)[\vartheta^{qs}(To) - \zeta] , \quad 0 \leq \zeta \leq \vartheta^{qs} , To \geq 0$$

أما بدلالة البارامترات الرئيسية فيكون

$$S^{qs}(t) = \frac{1}{\rho \Delta h_{pc}} \int_0^t q_o(s) ds$$

$$T^{qs} = T_{pc} + \frac{q_o(t)}{k_l} [S^{qs}(t) - x] , \quad 0 \leq x \leq S^{qs} , t \geq 0$$

في حال كانت $(q_o(t) = q_o)$ أي ثابتة يكون الحل بالشكل

$$\vartheta^{qs}(To) = To$$

$$u^{qs} = [To - \zeta] , \quad 0 \leq \zeta \leq \vartheta^{qs} , To \geq 0$$

المثال الثامن

التدفق الحراري ثابت ويساوي $(q_o(t) = q_o)$ فالحل يكون

$$S^{qs}(t) = \frac{q_o}{\rho * L} * t$$

$$T^{qs}(x, t) = T_{pc} + \frac{q_o}{k_l} \left[\frac{q_o}{\rho * \Delta h_{pc}} * t - x \right] , \quad 0 \leq x \leq S^{qs} , t \geq 0$$

وزمن الذوبان يكون

$$t_{melt} = \frac{\rho \Delta h_{pc}}{q_o} * x$$

الحالة الثالثة: هي مسألة ستيفان بطور واحد مع سطح تبادل حراري بحمل حراري.

في هذه الحالة سنحل الطريقة المكانية الستاتيكية باستخدام حمل حراري على سطح التبادل الحراري أي

$$-k_l * T_x(0, t) = h[T_o(t) - T(0, t)] , \quad t \geq 0$$

هنا الشرط المكاني يكون

$$-u_\zeta(0, Fo) = Bi * [U_o(\tau) - u(0, \tau)] , \quad Fo > 0$$

حيث

$$Bi = \frac{h * \bar{x}}{k_l} = \text{Biot Number},$$

$$U_o(\tau) = \frac{T_o(t) - T_{pc}}{\max(T_o(t) - T_{pc})}$$

الحل لهذه المسألة يكون

$$\vartheta^{qs}(\tau) = -\frac{1}{Bi} + \sqrt{\left(\frac{1}{Bi^2} + 2 \int_0^\tau U_o(s) ds\right)}$$

$$u^{qs} = \frac{Bi * U_o(\tau)}{1 + Bi * \vartheta^{qs}(\tau)} [\vartheta^{qs}(\tau) - \zeta] , \quad 0 \leq \zeta \leq \vartheta^{qs} , \quad \tau \geq 0$$

والحل بالبارامترات الفيزيائية يكون

$$S^{qs}(\tau) = -\frac{k_l}{h} + \sqrt{\left(\left(\frac{k_l}{h}\right)^2 + 2 \frac{k_l}{\rho L} \int_0^t [T_o(s) - T_{pc}] ds\right)}$$

$$T^{qs}(x, t) = T_{pc} + [T_o(t) - T_{pc}] \frac{h * [S^{qs}(t) - x]}{h * S^{qs}(t) + k_l},$$

$$0 \leq x \leq S^{qs}, t \geq 0$$

وبالتالي فإن درجة الحرارة والتدفق على سطح التبادل الحراري يكون

$$T_{face}^{qs}(t) = \frac{T_{pc} + \frac{h * S^{qs}(t)}{k_l} T_o(t)}{1 + \frac{h * S^{qs}(t)}{k_l}}$$

$$q_{face}^{qs}(t) = \frac{k_l}{S^{qs}(t)} (T_{face}^{qs}(t) - T_{pc})$$

عندما تكون $(T_o(t) = T_o = const)$ يمكن أن نجد زمن الذوبان عند مكان يساوي (x_o) ضمن المادة بالمعادلة

$$t_{melt}^{qs} = \frac{x_o^2 \rho * L}{2k_l * [T_o - T_{pc}]} \left[1 + \frac{2k_l}{h * x_o} \right]$$

ملاحظة هامة:

عندما يسعى معامل لانتقال الحرارة $(h \rightarrow \infty)$ يسعى زمن الذوبان في الطريقة المكانية الستاتيكية إلى $(T_{face}^{qs} \rightarrow T_o)$ أي تتحول المسألة إلى ذوبان بدرجة حرارة ثابتة لسطح التبادل وهذا يعطي أن زمن الذوبان بدرجة حرارة ثابتة أكبر من زمن الذوبان في الطريقة المكانية الستاتيكية $(t_{melt}^{qs} > t_{melt}^{\infty})$ أي النسبة

$$\frac{t_{melt}^{qs}}{t_{melt}^{\infty}} = \frac{\frac{x_o^2 \rho * L}{2k_l * [T_o - T_{pc}]} \left[1 + \frac{2k_l}{h * x_o} \right]}{\frac{x_o^2}{4\lambda\alpha_l}}$$

أي أن النسبة تساوي

$$\frac{t_{melt}^{qs}}{t_{melt}^{\infty}} = \frac{2\lambda^2}{St_l} \left[1 + \frac{2k_l}{h * x_o} \right]$$

هذه النسبة تثبت أن العكس صحيح وهذا خطأ، لذلك لكي يكون $(t_{melt}^{qs} > t_{melt}^{\infty})$ يجب أن عدد بيتوت (Bi) أصغر من عدد بيتوت للطريقة (Bi^*)

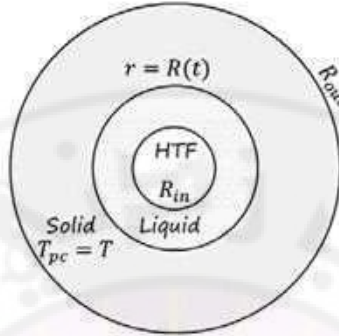
$$Bi = \frac{h * x_o}{k_l} < \frac{2}{\frac{St_l}{2 * \lambda^2} - 1} = Bi^*$$

2.10.4 الطريقة المكانية الستاتيكية لسطوح أسطوانية وكروية.

يتم في هذه الفقرة معالجة السطوح الأسطوانية أو الكروية في عدة حالات (1) سطح أسطواني ذو ذوبان خارجي (*Outward Melting*) (2) سطح أسطواني ذو ذوبان داخلي (*Inward Melting*) (3) سطح كروي ذو ذوبان داخلي وبعده فرضيات لسطح التبادل الحراري (4) عملية تخزين على أسطوانة مع تغير سرعة وسيط التشغيل داخلها.

الحالة الأولى: أسطوانة مفرغة ذات ذوبان خارجي (*Outward Melting*).

يبين الشكل (4 - 24) أسطوانة مفرغة تحتوي على سائل تسخين *HTF* بصف قطر داخلي (R_{in}) ونصف قطر خارجي (R_{out}) وبينهما المادة المتحولة الطور والتي تذوب من نصف القطر الداخلي إلى نصف القطر الخارجي (ذوبان خارجي *Outward Melting*) حيث تكون موجة الذوبان على بعد $(r = R(t))$ من سطح التبادل الحراري (R_{in}) .



الشكل (4 - 24) أسطوانة مفرغة تحتوي على مواد متحولة الطور .

المادة المتحولة الطور بدرجة حرارة ثابتة وهي درجة حرارة التحول الطوري T_{pc} والمواصفات الفيزيائية للمادة ثابتة وتوجد بذور واحد ألا وهو الطور الصلب. تكون معادلة التوصيل بحسب نومان مع شروطها على الشكل التالي:

$$\rho c_l T_t = \frac{k_l}{r} (r * T_r)_r , \quad R_{in} < r < R(t), \quad t > 0$$

الشروط المكانية الأول لهذه المعادلة هو

$$T(R(t), t) = T_{pc} , \quad t > 0$$

الشرط المكاني الثاني هو شرط ستيفان والذي يعطى بالعلاقة

$$\rho L R'(t) = -k_l * T_r(R(t)^-, t) , \quad t > 0$$

حيث يمكن اشتقاقه من معادلة التوازن الطاقى على الشكل

$$E(t) = \int_{R_{in}}^{R(t)} \{ \rho c_l [T(r, t) - T_{pc}] + \rho \Delta h_{pc} \} * 2\pi r dr$$

الشرط الزماني هو

$$R(0) = 0$$

في الطريقة المكانية الستاتيكية التقريبية نحول معادلة التوصيل إلى معادلة مستقرة فتصبح على الشكل

$$(r * T_r)_r = 0 , \quad R_{in} < r < R(t), \quad t > 0$$

حيث حلها يكون على الشكل

$$T^{qs}(r, t) = A \ln r + B$$

المثال التاسع

الذوبان الخارجي مع سطح تبادل حراري بدرجة حرارة $T_o(t)$ وبالتالي يكون

$$T(R_{in}, t) = T_o(t) > T_{pc} , \quad t > 0$$

يعطى توزيع الحرارة بالشكل

$$T^{qs}(r, t) = T_{pc} + [T_o(t) - T_{pc}] \frac{\ln \frac{r}{R^{qs}(t)}}{\ln \frac{R_{in}}{R^{qs}(t)}}, \quad R_{in} < r < R^{qs}(t)$$

ويحدد بعد الموجة من العلاقة

$$\begin{aligned} 2 * (R^{qs}(t))^2 * \ln \frac{R^{qs}(t)}{R_{in}} \\ = \left[(R^{qs}(t))^2 - R_{in}^2 \right] + \frac{4k_l}{\rho \Delta h_{pc}} \int_0^t [T_o(s) - T_{pc}] ds \end{aligned}$$

زمن التحول الكامل عندما تكون $(T_o(t) = T_o = const)$

$$t_{melt}^{qs} = \frac{\rho \Delta h_{pc}}{4k_l [T_o - T_{pc}]} \left(R_{in}^2 - R_{out}^2 + 2 * R_{out}^2 * \ln \frac{R_{out}}{R_{in}} \right)$$

المثال العاشر

الذوبان الخارجي مع سطح تبادل حراري بتدفق حراري $q_o(t)$ وبالتالي يكون

$$-k_l T_r(R_{in}, t) = q_o(t) > 0, \quad t > 0$$

يعطى توزع الحرارة وبعد موجة الذوبان بالشكل

$$R^{qs}(t) = \sqrt{R_{in}^2 + 2 \frac{R_{in}}{\rho L} \int_0^t q_o(s) ds}, \quad t \geq 0$$

$$T^{qs}(r, t) = T_{pc} - \frac{q_o(t)}{k_l} R_{in} \ln \frac{r}{R^{qs}(t)}, \quad R_{in} < r < R^{qs}(t)$$

عندما تكون $(q_o(t) = q_o = \text{const})$ يصبح زمن الذوبان بالشكل

$$t_{melt}^{qs} = \frac{\rho \Delta h_{pc}}{2 q_o R_{in}} (R_{out}^2 - R_{in}^2)$$

المثال الحادي عشر

الذوبان الخارجي مع حمل حراري على سطح التبادل الحراري وبالتالي يكون

$$-k_l * T_r(R_{in}, t) = h[T_o(t) - T(R_{in}, t)], \quad t \geq 0$$

يعطى التوزيع الحراري وبعد موجة الذوبان بالشكل

$$T^{qs}(r, t) = T_{pc} + [T_o(t) - T_{pc}] \frac{\ln \frac{r}{R^{qs}(t)}}{\ln \frac{R_{in}}{R^{qs}(t)} - \frac{k_l}{h * R_{in}}},$$

$$R_{in} < r < R^{qs}(t)$$

$$2(R^{qs}(t))^2 * \ln \frac{R^{qs}(t)}{R_{in}}$$

$$= \left[1 - \frac{2k_l}{h * R_{in}} \right] [(R^{qs}(t))^2 - R_{in}^2]$$

$$+ \frac{4k_l}{\rho L} \int_0^t [T_o(s) - T_{pc}] ds$$

زمن التحول الكامل عندما تكون $(T_o(t) = T_o = const)$

$$t_{melt}^{qs} = \frac{\rho \Delta h_{pc}}{4k_l [T_o - T_{pc}]} \left(\left(1 - \frac{2k_l}{h * R_{in}} \right) [R_{in}^2 - R_{out}^2] + 2 * R_{out}^2 \right.$$

$$\left. * \ln \frac{R_{out}}{R_{in}} \right)$$

الحالة الثانية: أسطوانة ذات ذوبان داخلي (Inward Melting).

أسطوانة متناظرة سطحها الخارجي يتعرض لعدة شروط. تبدأ موجة الذوبان عند $(r = R_{out})$ وتتجه إلى الداخل. بفرض أن المادة المتحولة الطور بدرجة حرارة التحول الطوري (لا يوجد حرارة محسوسة). كافة النتائج الموجودة في الحالة الأولى تنطبق على الحالة الثانية عندما نستبدل

$$R_{in} \rightarrow R_{out} , \quad T_o \rightarrow -T_o , \quad h \rightarrow -h$$

أما زمن الذوبان فنحصل عليه بعد الاستبدال السابق وبتعويض $(R_{in} \rightarrow 0)$.

الحالة الثالثة: كرة ذات ذوبان داخلي (*Inward Melting*).

بفرض أن لدينا كرة بنصف قطر (R_o) وتحتوي على مواد متحولة الطور بدرجة حرارة التحول الطوري للمادة والسطح الخارجي هو سطح التبادل الحراري الذي يتعرض لمجموعة من الشروط، بفرض أن الموصفات الفيزيائية للمادة ثابتة لا تتغير تكون معادلة انتقال الحرارة للكرة بالشكل

$$\rho c_l T_t = \frac{k_l}{r} (r^2 * T_r)_r , \quad R(t) < r < R_o, \quad t > 0$$

الشروط المكانية الأول لهذه المعادلة هو

$$T(R(t), t) = T_{pc} , \quad t > 0$$

والشرط المكاني الثاني هو شرط ستيفان والذي يعطى بالعلاقة

$$\rho L R'(t) = -k_l * T_r(R(t)^+, t) , \quad t > 0$$

حيث يمكن اشتقاقه من معادلة التوازن الطاقى على الشكل

$$E(t) = \int_{R(t)}^{R_o} \{ \rho c_l [T(r, t) - T_{pc}] + \rho \Delta h_{pc} \} * 4\pi r^2 dr$$

في الطريقة المكانية الستاتيكية التقريبية نحول معادلة التوصيل إلى معادلة مستقرة فتصبح على الشكل

$$\frac{k_l}{r} (r^2 * T_r)_r = 0 , \quad R(t) < r < R_o, \quad t > 0$$

حيث يكون حلها على الشكل

$$T^{qs}(r, t) = \frac{A}{r} + B$$

المثال الثاني عشر

الذوبان الداخلي مع سطح تبادل حراري بدرجة حرارة $T_o(t)$ وبالتالي يكون

$$T(R_o, t) = T_o(t) > T_{pc} , \quad t > 0$$

يعطى توزيع الحرارة بالشكل

$$T^{qs}(r, t) = T_{pc} + [T_o(t) - T_{pc}] \frac{1 - \ln \frac{R^{qs}(t)}{r}}{1 - \ln \frac{R^{qs}(t)}{R_o}}, \quad R^{qs}(t) \leq R_o$$

ويحدد بعد الموجة من العلاقة

$$2 * \left[\frac{R^{qs}(t)}{R_o} \right]^3 - 3 \left[\frac{R^{qs}(t)}{R_o} \right]^2 + 1 = \frac{6k_l}{\rho \Delta h_{pc} R_o^2} \int_0^t [T_o(s) - T_{pc}] ds$$

زمن التحول الكامل عندما تكون $(T_o(t) = T_o = const)$

$$t_{melt}^{qs} = \frac{\rho * \Delta h_{pc} * R_o^2}{6k_l [T_o - T_{pc}]}$$

المثال الثالث عشر

الذوبان الداخلي مع سطح تبادل حراري بتدفق حراري $q_o(t)$ وبالتالي يكون

$$-k_l T_r(R_o, t) = q_o(t) > 0 , \quad t > 0$$

يعطى توزيع الحرارة وبعد موجة الذوبان بالشكل

$$R^{qs}(t) = R_o \sqrt[3]{1 - \frac{3}{\rho L R_o} \int_0^t q_o(s) ds}, \quad t \geq 0$$

$$T^{qs}(r, t) = T_{pc} - \frac{q_o(t)}{k_l} R_o^2 * \ln \left[\frac{1}{R^{qs}(t)} - \frac{1}{r} \right],$$

$$R^{qs}(t) < r < R_o$$

عندما تكون $(q_o(t) = q_o = \text{const})$ يصبح زمن الذوبان بالشكل

$$t_{melt}^{qs} = \frac{\rho \Delta h_{pc} R_o}{3 q_o}$$

المثال الرابع عشر

الذوبان الداخلي مع حمل حراري على سطح التبادل الحراري وبالتالي يكون

$$-k_l * T_r(R_o, t) = h[T_o(t) - T(R_o, t)] \quad , \quad t \geq 0$$

يعطى التوزيع الحراري وبعد موجة الذوبان بالشكل

$$T^{qs}(r, t) = T_{pc} + [T_o(t) - T_{pc}] \frac{1 - \ln \frac{R^{qs}(t)}{r}}{1 - \left(1 - \frac{k_l}{h * R_o}\right) \frac{R^{qs}(t)}{R_o}},$$

$$R^{qs}(t) < r < R_o$$

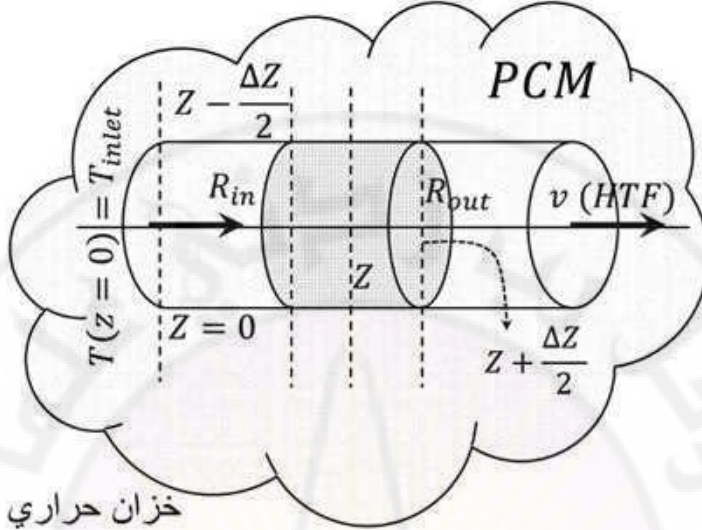
$$2 * \left[1 - \frac{k_l}{h * R_o} \right] \left[\frac{R^{qs}(t)}{R_o} \right]^3 - 3 \left[\frac{R^{qs}(t)}{R_o} \right]^2 + 1 + \frac{2k_l}{h * R_o} \\ = \frac{6k_l}{\rho L R_o^2} \int_0^t [T_o(s) - T_{pc}] ds$$

زمن التحول الكامل عندما تكون $(T_o(t) = T_o = const)$

$$t_{melt}^{qs} = \left(1 + \frac{2k_l}{h * R_o} \right) \frac{\rho * \Delta h_{pc} * R_o^2}{6k_l [T_o - T_{pc}]}$$

الحالة الرابعة: عملية تخزين على أسطوانة مع تغير سرعة وسيط التشغيل بداخلها.

نرغب في أغلب الأحيان في الحصول على حجم الخزان المراد استخدامه في التخزين أو تقدير عمق التحول الطوري (بعد الموجة عن سطح التبادل الحراري) أو زمن التحول في الأنظمة المعقدة دون الدخول في تفاصيل الدراسة. هنا سنقوم بوضع بعض الأسس لذلك. بفرض أن لدينا أسطوانة مفرغة على طول المحور (z) وذات نصف قطر داخلي (R_{in}) ونصف قطر خارجي (R_{out}) ، ويوجد مواد متحولة الطور على سطحها الخارجي بدرجة حرارة (T_{pc}) . يتم نقل الحرارة من وإلى الأسطوانة عبر سطحها من خلال حركة وسيط تشغيل يجري بداخلها $(Heat Fluid Transfer, HTF)$ وبسرعة (v) ودرجة حرارة دخول للسائل (T_{intet}) عند $(z = 0)$ كما في الشكل (4 - 25). نريد أن نحدد بعد الموجة عن سطح التبادل الحراري نتيجة عملية التجمد والذوبان، ودرجة حرارة المادة المتحولة الطور وسائل التشغيل وكمية الحرارة المخزونة بدلالة سرعة وسيط التشغيل ودرجة حرارة الدخول له. يتم التبادل الحراري بين وسيط التشغيل وجدار الأنبوب عن طريق الحمل الحراري بمعامل انتقال حرارة (h) .



خزان حراري

الشكل (4 - 25) تخزين حراري ضمن خزان مواد متحولة الطور .

بعض الفرضيات التي يجب أن نأخذها بعين الاعتبار وهي:

- i. عملية التوصيل الحراري ضمن وسيط التشغيل مهمة أي أن العملية مستقرة حرارياً ودرجة الحرارة تتعلق فقط بالاتجاه (Z) كما في الشكل. هذه الفرضية يمكن تحقيقها عندما يكون الجريان سريعاً وقطر الأنبوب ليس صغيراً أو طول الأنبوب ليس كبيراً.
- ii. الموجة تتحرك قطرياً ضمن المادة المتحولة الطور ولا يتم أي تحول طوري محورياً أي بالاتجاه (Z)، هذه الفرضية محققة عندما يكون انخفاض درجة الحرارة المحورية ليس كبيراً.

iii. الطاقة الكامنة للمادة المتحولة الطور ومعامل انتقال الحراري القطري في المادة كبير جداً بحيث تبقى درجة حرارة المادة على سطح الأسطوانة تساوي درجة حرارة التحول الطوري. هذه الفرضية تعني أن الموجة لا يمكن أن تخرق المادة بشكل كبير كون عدد ستيفان صغير. باختيار قسم صغير من الأسطوانة بسماكة (ΔZ) ونصف قطر دخول (R_{in}) كما في الشكل فتكون كمية الطاقة الداخلة إلى النظام باستخدام التوازن الطاقي للمادة والأسطوانة على الشكل:

$$rate\ in = \left(\pi R_{in}^2 * \vartheta * \rho_{HTF} \right) * c_{HTF} \left[T_{HTF} \left(z - \frac{\Delta z}{2} \right) - T_{ref} \right] + 2\pi R_{in} \Delta z * h * (T_{pc} - T_{HTF}(z))$$

حيث (T_{ref}) درجة حرارة مرجعية و (ϑ) هي سرعة السطح. القسم الأول من المعادلة يعبر عن كمية الحرارة المنتقلة مع السائل من بداية الأنبوب إلى نهايته والقسم الثاني من المعادلة يعبر عن كمية الطاقة الداخلة إلى الأنبوب عبر سطحه (تكون سالبة عندما السائل بدرجة حرارة أعلى من المادة المتحولة الطور) أي العملية هي تجمد للمادة المتحولة الطور. أما كمية الطاقة الخارجة فهي:

$$rate\ out = \left(\pi R_{in}^2 * \vartheta * \rho_{HTF} \right) * c_{HTF} \left[T_{HTF} \left(z + \frac{\Delta z}{2} \right) - T_{ref} \right]$$

بجعل المعادلتين متساويتين و $(\Delta z \rightarrow 0)$ نحصل على المعادلة التفاضلية التالية

$$R_{in} * \vartheta * \rho_{HTF} * c_{HTF} \frac{\partial T_{HTF}}{\partial z}(z) = 2 h (T_{pc} - T_{HTF}(z))$$

نحصل على الحل التالي عندما نأخذ الشرط الحدي درجة حرارة دخول وسيط التشغيل يساوي درجة حرارة ابتدائية كما في المعادلة $(T_{inlet} = T_{HTF}(0))$

$$T_{HTF}(z) = T_{pc} + e^{-\gamma * z} [T_{inlet} - T_{pc}], \quad \gamma = \frac{2 h}{R_{in} * \vartheta * \rho_{HTF} * c_{HTF}}$$

أيضا نجد أن كمية الحرارة التي ينقلها وسيط التشغيل إلى المادة المتحولة الطور هي مساوية إلى كمية الحرارة التي تستعملها المادة كما يلي

$$2\pi R \Delta z \frac{\partial R}{\partial t} \rho \Delta h_{pc} = 2\pi R_{in} \Delta z * h * [T_f(z) - T_{pc}]$$

بالمكاملة على نصف القطر

$$R(z, t) = \sqrt{R_{in}^2 + \frac{2R_{in}}{\rho \Delta h_{pc}} h * e^{-\gamma * z} [T_{inlet} - T_{pc}] * t}$$

إن معامل انتقال الحرارة يعتمد بشكل كبير على سرعة وسيط التشغيل ومواصفاته والشكل الهندسي للقناة، هناك الكثير من المعادلات التجريبية التي تحدد قيم معامل انتقال الحرارة كتابع لسرعة وسيط التشغيل منها

$$Nu_D = \frac{0.0396 Re_D^{3/4} * Pr}{1 + 1.5 * Pr^{-1/6} * Re_D^{-1/8} (Pr - 1)}$$

حيث

$$Nu_D = \frac{h * D}{k_f}$$

$$Re_D = \frac{\vartheta * D}{\nu}$$

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha_f}$$

كمية الحرارة المختزنة في المادة المتحولة الطور كمية الحرارة المنتقلة إلى وسيط التشغيل تحسب بالتكامل من أجل طول معين (l) كالتالي

$$E_{PCM}(t) = \int_0^l \int_{R_{in}}^{R(z,t)} \rho \Delta h_{pc} * 2\pi r * l * dr * dz$$

$$E_{PCM}(t) = \left(\pi R_{in}^2 * \vartheta * \rho_{HTF} \right) * l * c_{HTF} (1 - e^{-\gamma * l}) [T_{inlet} - T_{pc}] * t$$

يرجى الانتباه بأن المعادلة السابقة لاعلاقة لها بكمية التحول الطوري للمادة، أما كمية الطاقة التي ينقلها السائل هي

$$E_{HTF}(t) = \int_0^l c_{HTF} * \rho_{HTF} * [T_f(z) - T_{pc}] * \pi R_{in}^2 dz$$

$$E_{HTF}(t) = \left(\pi R_{in}^3 * \frac{\vartheta}{2h} * [\rho_{HTF} * c_{HTF}]^2 \right) * (1 - e^{-\gamma * l}) [T_{inlet} - T_{pc}]$$

3.10.4 طريقة التآرجح (Perturbation Methods).

تستعمل طريقة التآرجح استخدام طريقة نشر السلاسل (Series Expansions) لجعل المسألة مؤلفة من مجموعة أو سلسلة من الحدود سهلة الحل. في هذه السلاسل فقط الحدود الأولى هو التي تستخدم في حل المسألة وبالتالي يكون الحل حلاً تقريبياً. في هذه الطريقة يتم نشر عدد ستيفان في إيجاد بعد السطح الفاصل عن سطح التبادل الحراري. مسألة أقل تعقيداً وأبسط في الحل.

4.10.4 طريقة ميغرلين (Megerlin Method).

في الطرق السابقة تم اعتماد علاقة خطية لتوزع درجات الحرارة ضمن المادة المتحركة، في طريقة ميغرلين نعتمد علاقة قطعية (درجة ثانية) لتوزع درجات الحرارة ضمن المادة المتحركة كما في الشكل

$$T(x, t) = a(t) + b(t) * x + c(t) * x^2$$

حيث الثوابت في المعادلة السابقة يجب أن تحدد لذلك لدينا أربعة متحولات هي الثوابت وبعد الموجة عن سطح التبادل الحراري وأربعة شروط يجب أن تحقق وهي معادلة انتقال الحرارة العامة للمادة وشروط زمني واحد وشرطان حديان مكانيان. نلاحظ أن المشتق الأول بالنسبة إلى الزمن يساوي الصفر وهو غير موجود $[S'(0)]$ وبالتالي لا يمكن حل المسألة. نقوم

طريقة ميغلرن على تحقيق معادلة انتقال الحرارة عند السطح الفاصل فقط وبالتالي تحويل المسألة من معادلة تفاضلية درجة ثانية إلى معادلة تفاضلية درجة أولى لبعدها السطح الفاصل.

المثال الخامس عشر

مسألة ستيفان بطور واحد مع سطح تبادل حراري بدرجة حرارة ثابتة. بفرض أن لدينا كتلة معينة من المادة المتحولة الطور الصلبة ($0 \leq x \leq l$) وبدرجة حرارة تحول طوري (T_{pc}) ودرجة حرارة سطح التبادل الحراري متغيرة بالزمن (أي تتغير مع الزمن) على الشكل $(T_o(t) > T_{pc} \text{ at } x = 0)$.

الحل:

تعطى معادلات الطور السائل من الشكل

$$T_t = \alpha_L * T_{xx} , \quad 0 \leq x \leq S , \quad t > 0$$

الشروط المكانية هي شرطان، الشرط الأول هو شرط السطح الفاصل (الحالة ذوبان)

$$T(S, t) = T_{pc} , \quad t > 0$$

$$\rho * \Delta h_{pc} * \frac{dS}{dt} = -k_{Liquid} * T_x(S, t)$$

والشرط الثاني هو شرط الحدود المكانية عند ($x = 0$)

$$T(0, t) = T_o(t) , \quad t > 0$$

الشروط الزمانية هي

$$T(x, 0) = T_{pc} , \quad t = 0$$

$$S(0) = 0$$

بفرض أن الحل لتوزيع درجات الحرارة هو

$$T^{Meg}(x, t) = T_{pc} + A(t)[x - S(t)] + B(t)[x - S(t)]^2, \\ 0 \leq x \leq S(t), \quad t > 0$$

والتي تحقق الشرط المكاني التالية

$$T(S(t), t) = T_{pc}$$

هذا يؤدي إلى أن

$$A(t) = \frac{\rho * \Delta h_{pc}}{k_{Liquid}} * \frac{dS}{dt}$$

$$B(t) = \frac{\Delta T_L}{S(t)^2} - \frac{\rho * \Delta h_{pc}}{k_{Liquid} * S(t)} * \frac{dS}{dt}$$

$$\Delta T_L = T_L(t) - T_{pc}$$

وبالتالي بقي فقط الحد $[S(t)]$ لإيجاده من المعادلات السابقة. نقوم في طريقة ميغرلن بتحقيق

معادلة انتقال الحرارة فقط عند $[x = S(t)]$ والذي يؤدي إلى المعادلة التفاضلية التالية

$$(S * S')^2 + 2\alpha_L * (S * S') - 2\alpha_L^2 \frac{c_L * \Delta T_L(t)}{\Delta h_{pc}} = 0, \quad S(0) = 0$$

بالتكامل وأخذ الجذر الموجب نجد أن

$$S^{Meg}(t) = \sqrt{-2\alpha_L(t) + 2\alpha_L \int_0^t \left[1 + 2 \frac{c_L * \Delta T_L(S)}{\Delta h_{pc}} \right]^{0.5} * ds}$$

من أجل أن يكون $(T_L(t) = T_L)$ تصبح $(\Delta T_L = const)$ أي أن الحل يصبح

$$S^{Meg}(t) = 2 * \left(\frac{\sqrt{1 + 2St_L} - 1}{2} \right)^{0.5} \sqrt{\alpha_L * t} = 2 * \lambda^{Meg} * \sqrt{\alpha_L * t}$$

يبين الجدول (4 - 1) المقارنة بين قيم $(\lambda, \lambda^{qs}, \lambda^{Meg})$ ، يبين الجدول قرب طريقة ميغلن مع طريقة ستيفان عند القيم الصغرى لعدد ستيفان وتبدأ بالبعد عند قيم متوسطة وعالية. نلاحظ أيضا قيم الطريقة المكانية الستاتيكية وبعدها الكبير عن طريقة ستيفان عند القيم المتوسطة والعالية لعدد ستيفان.

الجدول (4 - 1) المقارنة بين قيم الثابت (λ) لكل من مسألة ستيفان والطريقة المكانية الستاتيكية وطريقة ميغلن مع عدد ستيفان للسائل

St_L	λ	λ^{qs}	λ^{Meg}
0.000001	0.000707	0.000707	0.00707
0.00001	0.002236	0.002236	0.002236
0.0001	0.007071	0.007071	0.007071
0.001	0.022357	0.022361	0.022355
0.01	0.070593	0.070711	0.070535
0.1	0.220016	0.223607	0.218455
1	0.620063	0.707107	0.605000
2	0.800601	1.00000	0.786151
3	0.913751	1.224745	0.907125
4	0.995727	1.414214	1.00000
5	1.059687	1.581139	1.076249
10	1.256972	2.236068	1.338390
20	1.447439	3.162278	1.643643
50	1.684005	5.00000	2.127190
100	1.850946	7.071068	2.566851

5.10.4 طريقة تكامل الطاقة.

تقوم طريقة ميغلرن على تحقيق معادلة انتقال الحرارة عند السطح الفاصل بينما تقوم طريقة تكامل الطاقة على حذف المشتق الأول للسطح الفاصل من المعادلة وحلها.

المثال السادس عشر

مسألة ستيفان بطور واحد مع سطح تبادل حراري بدرجة حرارة ثابتة. بفرض أن لدينا كتلة معينة من المادة المتحولة الطور الصلبة ($0 \leq x \leq l$) وبدرجة حرارة تحول طوري (T_{pc}) ودرجة حرارة سطح التبادل الحراري متغيرة بالزمن (أي تتغير مع الزمن) على الشكل $(T_o(t) > T_{pc} \text{ at } x = 0)$.

الحل:

تعطى معادلات الطور السائل من الشكل

$$T_t = \alpha_L * T_{xx} , \quad 0 \leq x \leq S , \quad t > 0$$

الشروط المكانية هي شرطان، الشرط الأول هو شرط السطح الفاصل (الحالة ذوبان)

$$T(S, t) = T_{pc} , \quad t > 0$$

$$\rho * \Delta h_{pc} * \frac{dS}{dt} = -k_{Liquid} * T_x(S, t)$$

والشرط الثاني هو شرط الحدود المكانية عند ($x = 0$)

$$T(0, t) = T_o(t) , \quad t > 0$$

الشروط الزمانية هي

$$T(x, 0) = T_{pc} , \quad t = 0$$

$$S(0) = 0$$

بفرض أن الحل لتوزيع درجات الحرارة هو

$$T^{HBI}(x, t) = T_{pc} + A(t)[x - S(t)] + B(t)[x - S(t)]^2 , \\ 0 \leq x \leq S(t), \quad t > 0$$

والتي تحقق الشرط المكاني التالية

$$T(S(t), t) = T_{pc}$$

من المعادلة $T(0, t) = T_{pc}(t)$ نجد أن

$$-A * S + B * S^2 = \Delta T_L(t) = T_L(t) - T_{pc}$$

بدلاً من تطبيق شرط ستيفان، نقوم بإلغاء الحد التفاضلي $[S'(0)]$ بأخذ المشتق الأول للشرط المكاني السابق ($T(S(t), t) = T_{pc}$) بدلالة السطح الفاصل أي

$$S' * T_x(S, t) + T_t(S, t) = 0$$

بفرض أن معادلة انتقال الحرارة محققة على السطح الفاصل وباستخدام شرط ستيفان التالي

$$S' = -\frac{k_{Liquid}}{\rho * \Delta h_{pc}} T_x(S, t)$$

نجد أن

$$T_x(S, t)^2 = \frac{\Delta h_{pc}}{c_L} * T_{xx}(S, t)$$

والتي تستخدم عوضاً عن شرط ستيفان في حال المعادلة، وبالتالي تكون الثوابت في معادلة توزيع درجات الحرارة هي

$$A(t) = \frac{\Delta h_{pc}}{c_L * S} * [1 - \sqrt{1 + 2St_L}]$$

$$B(t) = \frac{\Delta h_{pc}}{2 * c_L * S^2} * [1 - \sqrt{1 + 2St_L}]^2$$

وبالتالي تتحقق معادلة تكامل الطاقة (Global Heat Balance) ذات الشكل

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_0^{S(t)} \rho * c_L * (T(x, t) - T_{pc}) dx \\ = -\rho * \Delta h_{pc} * S'(t) - k_{Liquid} T_x(0, t) \end{aligned}$$

وهذا يعطي الحل

$$S(t) = \frac{2\sqrt{3}}{W(t)} \left[\alpha_L \int_0^t (1 + 2St_L - \sqrt{1 + 2St_L}) W(z) dz \right]^{0.5}$$

حيث

$$W(t) = 5 + 2St_L + \sqrt{1 + 2St_L}$$

من أجل أن يكون $(T_L(t) = T_L)$ تصبح $(\Delta T_L = \text{const})$ أي أن الحل يصبح

$$\begin{aligned} S^{HBI}(t) &= 2 \left[3 * \frac{1 + 2St_L - \sqrt{1 + 2St_L}}{5 + 2St_L + \sqrt{1 + 2St_L}} \right]^{0.5} \sqrt{\alpha_L * t} \\ &= 2\lambda^{HBI} \sqrt{\alpha_L * t} \end{aligned}$$

يبين الجدول (4 - 2) المقارنة بين قيم $(\lambda, \lambda^{qs}, \lambda^{Meg}, \lambda^{HBI})$ ، يبين الجدول قرب طريقة ميغرلن وتكامل الطاقة مع طريقة ستيفان عند القيم الصغرى لعدد ستيفان وتبدأ بالبعد عند قيم متوسطة وعالية. نلاحظ أيضا قيم الطريقة المكانية الستاتيكية وبعدها الكبير عن طريقة ستيفان عند القيم المتوسطة والعالية لعدد ستيفان.

الجدول (4 - 2) المقارنة بين قيم الثابت (λ) لكل من مسألة ستيفان والطريقة المكانية الستاتيكية وطريقة ميغلن وطريقة تكامل الطاقة مع عدد ستيفان للسائل

St_L	λ	λ^{qs}	λ^{Meg}	λ^{HBI}
0.000001	0.000707	0.000707	0.00707	0.00707
0.00001	0.002236	0.002236	0.002236	0.002236
0.0001	0.007071	0.007071	0.007071	0.007071
0.001	0.022357	0.022361	0.022355	0.022361
0.01	0.070593	0.070711	0.070535	0.070709
0.1	0.220016	0.223607	0.218455	0.223213
1	0.620063	0.707107	0.605000	0.660014
2	0.800601	1.00000	0.786151	0.859047
3	0.913751	1.224745	0.907125	0.978405
4	0.995727	1.414214	1.00000	1.060660
5	1.059687	1.581139	1.076249	1.121796
10	1.256972	2.236068	1.338390	1.290313
20	1.447439	3.162278	1.643643	1.420968
50	1.684005	5.00000	2.127190	1.539995
100	1.850946	7.071068	2.566851	1.599106

11.4 الطرق العددية في حل مسألة التحول الطوري.

تستخدم الطرق العددية في حل مسألة التحول الطوري لتحويل النمط الرياضي (المعادلة التفاضلية) الذي يصف الظاهرة الفيزيائية والمتعلق بالزمن إلى نقاط محدد (Discretized Model) يمكن من خلالها إيجاد الحل المناسب والقريب إلى الحل التحليلي إن وجد. هناك أربع خطوات في خلق طريقة عددية لحل ظاهرة فيزيائية وهي:

1. تحديد الظاهرة الفيزيائية والبارامترات المتعلقة بها والنتيجة المتوقعة من الحل.
2. تحويل الظاهرة الفيزيائية إلى معادلة رياضية باستخدام القوانين الأساسية والمعادلات الملكية من انخفاض كتلة وعطالة وطاقة.
3. تحويل المعادلة التفاضلية إلى نقاط محددة تستعمل لحل الظاهرة الفيزيائية.
4. تطوير برنامج حاسوبي على إحدى اللغات البرمجية لحل الظاهرة الفيزيائية.

هناك عدة طرق لتحويل المعادلة الرياضية إلى نقاط محددة الفروق المنتهية (Finite Differences) والعناصر المنتهية (Finite Elements) والحجوم المنتهية (Finite Volumes). أسهل طريقة في الحل هي الفروق المنتهية.

المثال الأول

بفرض أن لدينا كتلة منتهية الطول ($0 \leq x \leq l$) مع درجة حرارة ابتدائية $[T_{ini}(x)]$ عند الزمن ($t = 0$) نبدأ بتسخين الكتلة بالحمل عند ($x = 0$) حيث درجة حرارة السائل ($T_{\infty}(t)$) ومعامل انتقال الحرارة هو (h) بحيث يبقى الوجه الآخر عند ($x = l$) معزولاً كما في الشكل المرفق. بفرض أنه لا يوجد توليد داخلي للطاقة ضمن الكتلة، أوجد التوزيع الحراري ضمن الكتلة مع الزمن.

الحل:

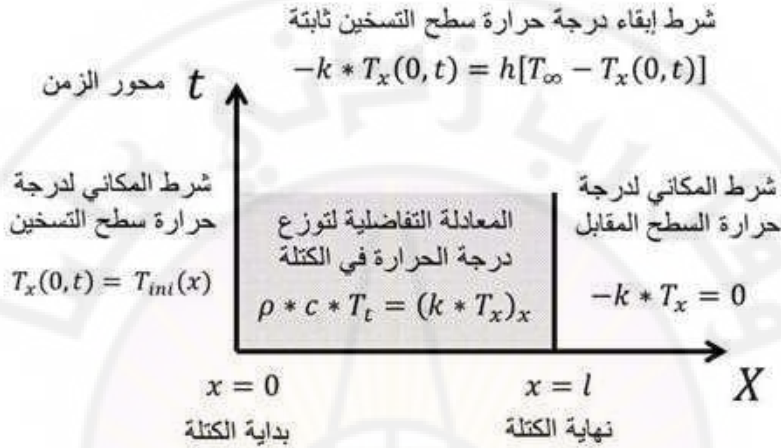
المعادلة الرياضية التفاضلية المتعلقة بالظاهرة الفيزيائية مع الشروط المكانية والزمنية هي

$$\rho * c * T_t = (k * T_x)_x, \quad 0 < x < l, \quad t > 0$$

$$T_x(0, t) = T_{ini}(x), \quad 0 \leq x \leq l$$

$$-k * T_x(0, t) = h[T_{\infty}(t) - T_x(0, t)], \quad -k * T_x(l, t) = 0$$

الظاهرة الفيزيائية لانتقال الحرارة ضمن كتلة بطول معين

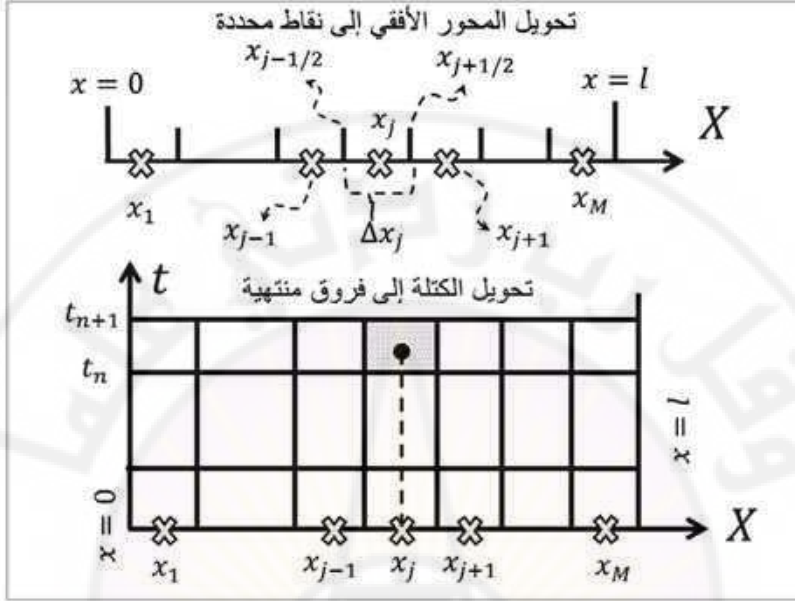


تحويل الظاهرة الفيزيائية إلى نقاط محددة على شكل حجوم متحكم بها (Control Volume) (Discretization) لمعادلة التفاضل. نقسم المنطقة المدروسة إلى مجموعة من المناطق الصغيرة (M) تسمى الحجوم المتحكم بها على الشكل ($V_1, V_2, \dots, V_M$) ونأخذ النقاط أو العقد Nodes على هذه الحجوم على الشكل (x_j) داخل كل حجم (V_j) بحيث يكون حجم العنصر هو

$$\Delta V_j = A * \Delta x_j$$

إذا تم اختيار النقطة (x_j) في منتصف العنصر يكون كما في الشكل

$$x_{j+1/2} = x_j \pm \frac{\Delta x_j}{2}, \quad x_{1/2} = 0, \quad x_{M+1/2} = l, \quad j = 1 \rightarrow M$$



إذا كان التقسيم منتظم يكون

$$\Delta x_j = \Delta x = \frac{l}{M}$$

$$x_{j \pm 1/2} = (j \pm 1)\Delta x, \quad x_{1/2} = 0, \quad x_{M+1/2} = M * \Delta x = l, \\ j = 1 \rightarrow M$$

بفرض أن الخطوة الزمنية هي ($\Delta t_n > 0$) بالشكل التالي

$$t_0 = 0, t_1 = \Delta t_0, \dots, t_{n+1} = t_n + \Delta t_{n+1}, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

إذا كانت الخطوة الزمنية متساوية يكون

$$\Delta t_n = \Delta t \text{ for all } n, \quad t_n = n\Delta t, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

نفترض أن توزع درجة الحرارة في كل عنصر على الشكل

$$T_j^n \approx T(x_j, t_n), \quad j = 1, 2, \dots, M, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

وتصبح الشروط المكانية والزمانية على الشكل

$$T_0^n \approx T(0, t_n), \quad T_{M+1}^n \approx T(l, t_n), \quad T_j^0 \approx T_{ini}(x_j)$$

أما معادلة التوازن الطاقى فتكون بالشكل

$$H_t + q_x = 0$$

حيث

H = thermal energy density per unit volume

$$\begin{aligned} &= \text{volumetric enthalpy} = \int_0^T \rho c(\bar{T}) d\bar{T} \\ &\approx \rho c [T - T_{ref}] \end{aligned}$$

$$q = \text{heat flux} = -kT_x$$

فتحول المعادلة الطاقية خلال فترة زمنية معينة إلى

$$\begin{aligned} &\int_{t_n}^{t_{n+1}} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ A * \int_{x_{j-1/2}}^{x_{j+1/2}} H(x, t) dx \right\} dt \\ &\approx - \int_{t_n}^{t_{n+1}} A * \int_{x_{j-1/2}}^{x_{j+1/2}} q_x(x, t) dx dt \end{aligned}$$

بالتقسيم على مساحة السطح

$$\begin{aligned} &\int_{x_{j-1/2}}^{x_{j+1/2}} H(x, t) dx \Big|_{t=t_n}^{t=t_{n+1}} \\ &= \int_{t_n}^{t_{n+1}} q_x(x_{j-1/2}, t) - q_x(x_{j+1/2}, t) dt \end{aligned}$$

بفرض أن الحجم صغير جداً فيمكن أن نكتب

$$\int_{x_{j-1/2}}^{x_{j+1/2}} H(x, t) dx = H(x_j, t) * \Delta x_j$$

وبالتالي تصبح المعادلة من الشكل

$$\begin{aligned} H(x_j, t_{n+1}) - H(x_j, t_n) * \Delta x_j \\ = \int_{t_n}^{t_{n+1}} q_x(x_{j-1/2}, t) - q_x(x_{j+1/2}, t) dt \end{aligned}$$

المعادلة السابقة تعبر عن التوازن الطاقي في الحجم الصغير (V_j) خلال فترة زمنية (t_n, t_{n+1}) أي أن الزيادة في الطاقة ضمن العنصر تساوي كمية الحرارة الداخلة من اليسار ناقص كمية الحرارة الخارجة من اليمين. تعرف هذه المعادلة بطريقة الإنتالبي *Enthalpy Method* العددية وتعطى بالشكل

$$H_j^{n+1} - H_j^n = \frac{\Delta t_n}{\Delta x_j} [q_{j-1/2}^n - q_{j+1/2}^n]$$

$$\begin{aligned} H_j^{n+1} &= H(x_j, t_{n+1}), & H_j^n &= H(x_j, t_n), \\ q_{j\pm 1/2}^n &= q_x(x_{j\pm 1/2}, t) \end{aligned}$$

في حال كانت الكتلة مادة متحولة الطور وبدرجة حرارة ذوبان (T_{pc}) تتحول الطاقة أو الإنتالبي إلى نوعين الأول محسوس والثاني كامن على الشكل التالي

$$\begin{aligned} H(x, t) = \int_{T_{pc}}^{T(x, t)} \rho c_s(\tau) d\tau \quad T(x, t) < T_{pc}, \text{ Solid} \\ \int_{T_{pc}}^{T(x, t)} \rho c_L(\tau) d\tau + \rho L \quad T(x, t) > T_{pc}, \text{ Liquid} \end{aligned}$$

الطور في هذه الحالة يوصف على الشكل التالي

$$H(x, t) \leq 0 \xrightarrow{\text{yields}} \text{Solid at } (x, t)$$

$$0 < H(x, t) < \rho L \xrightarrow{\text{yields}} \text{Interface at } (x, t)$$

$$H(x, t) \geq \rho L \xrightarrow{\text{yields}} \text{Solid at } (x, t)$$

في حال كانت الحرارة النوعية ثابتة فتتحول معادلة الطاقة إلى

$$H(x, t) = \begin{cases} \rho c_s [T(x, t) - T_{pc}] & T(x, t) < T_{pc} \\ \rho c_L [T(x, t) - T_{pc}] + \rho \Delta h_{pc} & T(x, t) > T_{pc} \end{cases}$$

أما بالنسبة لدرجة الحرارة تكون

$$T_{pc} + \frac{H}{\rho c_s}, \quad H(x, t) \leq 0$$

$$T = T_{pc}, \quad 0 < H(x, t) < \rho \Delta h_{pc}$$

$$T_{pc} + \frac{H - \rho L}{\rho c_L}, \quad H(x, t) \geq \rho \Delta h_{pc}$$



الفصل الخامس

التحليل الحراري والكالوريمتري

*Thermal Analysis &
Calorimetry*

مقدمة

في هذا الفصل سوف نتحدث عن الطرق الحرارية المستخدمة في تحليل المواد المتحولة الطور وكيفية معرفة مواصفاتها الفيزيائية والأساسية لاستخدامها في عمليات التخزين، كما سنتعرف على الأجهزة المستعملة في إيجاد درجة حرارة الانصهار وكمية الطاقة الناتجة عن هذا التحول لمواد غير متجانسة مثل جهاز الماسح التفاضلي الكالورييمتري.

الفوائد العلمية من الفصل

إن الأهداف المرجوة من هذا الفصل هي:

- ✓ التعرف على الكالورييمتري واستخداماته.
- ✓ التعرف على الأجهزة المستخدمة في قياس بارامترات المواد المتحولة الطور من حيث درجة حرارة التحول وكمية الحرارة الناتجة عن هذا التحول.

محتويات هذا الفصل:

الصفحة	
290	1.5 تعريف التحليل الحراري والكالوريمتري.
291	2.5 الكالوريمتري.
293	1.3.5 الكالوريمتري بضغط ثابت (كالوريمتري فنجان القهوة).
295	2.3.5 الكالوريمتري بحجم ثابت (كالوريمتري المتفجر).
297	3.5 تصنيف أجهزة التحليل الحراري والكالوريمتري.
300	1.2.5 جهاز تحليل منحنى التسخين أو التبريد.
300	2.2.5 جهاز التحليل الحراري التفاضلي (DTA).
308	3.2.5 الماسح الكالوريمتري التفاضلي (DSC).
312	4.5 خواص التحليل الحراري والكالوريمتري

1.5 تعريف التحليل الحراري والكالوريمتري.

قامت الجمعية الدولية الفيدرالية للتحليل الحراري والكالوريمتري (*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry, ICTAC*) بوضع التعريف التالي لأجهزة التحليل الحراري:

التحليل الحراري يتضمن مجموعة من الطرق أو التقنيات التي تقوم على مراقبة مواصفات عينة ما مع الزمن أو درجة الحرارة عند تغير متأمت لدرجة حرارة العينة ضمن شروط جوية محيطية معينة

*Thermal Analysis (TA) covers a group of techniques in which a property of the sample is monitored against **time** or **temperature** while the temperature of the sample is programmed. The sample is kept in a specified atmosphere*

الكالوريمتري يتضمن قياس كمية الحرارة فقط

Calorimetry means the measurement of Heat

الآتمة في درجة الحرارة تكون بعدة أشكال:

✓ العمليات الساتيكية (*Static Mode of Operation*) تعني أن أي بارامتر أو كمية تمارس على العينة تبقى ثابتة مع الزمن.

✓ العمليات الديناميكية (*Dynamic Mode of Operation*) تعني تغير البارامتر أو الكمية الممارسة على العينة خلال الزمن، هذا التغير قد يكون مبرمجاً ومحدداً أو متغيراً بحسب تغيرات العينة نفسها.

✓ العمليات المتغيرة (*Modulated Mode of Operation*) هي نوع خاص من العمليات الديناميكية حيث يكون البارامتر أو الكمية الممارسة على العينة موصوفة بتردد أو مطال معين.

✓ العمليات التفاضلية (*Differential Mode of Operation*) تعني الفرق بين البارامتر الممارسة على العينة ومرجعية معينة يخضعان إلى الشروط نفسها، فوائد العمليات التفاضلية هي (1) أي تذبذبات أو أخطاء في القراءة تُختصر و(2) أي تشويش خارجي يعوض مباشرة في القراءة.

2.5 الكالوريمتري (*Calorimetry*).

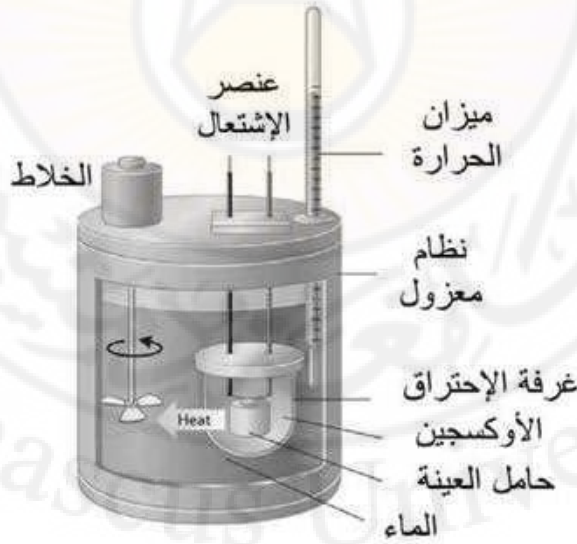
يتم قياس كمية الحرارة الناتجة عن أي تفاعل كيميائي أو تحول طوري بواسطة جهاز يسمى الكالوريمتري (*Calorimetry*) وهناك نوعان من الكالوريمتري:

➤ كالوريمتري بضغط ثابت (*Constant Pressure Calorimetry*) ويسمى الكالوريمتري فنجان القهوة (*Coffee - Cup Calorimetry*) كما في الشكل (5 - 1).

➤ كالوريمتري بحجم ثابت (*Constant Volume Calorimetry*) ويسمى الكالوريمتري المتفجر (*Bomb Calorimetry*) كما في الشكل (5 - 2).



الشكل (5 - 1) الكالوريمتري بضغط ثابت (فنجان القهوة).



الشكل (5 - 2) الكالوريمتري بحجم ثابت (المتفجر).

1.2.5 الكالوريميتري بضغط ثابت (كالوريميتري فنجان القهوة).

يستخدم هذا النوع من الأجهزة في قياس التغير في إنتالبي التفاعل العياري (ΔH_{rxn}) وبشكل مباشر. كمية المادة المتفاعلة ضمن هذا النوع من الأجهزة صغيرة جداً ويمكن لهذه الأجهزة قياس فروقات في درجة الحرارة قد تصل إلى واحد بالمليون من الدرجة (10^{-6}°C). يعتمد القياس على المعادلة التالية:

$$\Delta H_{rxn} = Q_{rxn} = -Q_{calorimeter} = -m * c_s * \Delta T \quad (1 - 5)$$

حيث أن ($\Delta H_{rxn}, J$) إنتالبي التفاعل و (Q_{rxn}, J) كمية الحرارة الناتجة عن التفاعل واللازمة لإتمام التفاعل و ($Q_{calorimeter}, J$) كمية الحرارة الممتصة أو المطروحة ضمن جهاز الكالوريميتري و (m, g) الكتلة الكلية للعينة الموجودة في جهاز الكالوريميتري و ($c_s, J/gK$) الحرارة النوعية للمحلول *Solution* الموجود في الكالوريميتري و (ΔT) فرق درجات الحرارة بين درجة الحرارة النهائية والابتدائية للمحلول. قيمة كمية الحرارة التي يظهرها الكالوريميتري هي عكس إشارة قيمة كمية حرارة التفاعل كما في المعادلة السابقة. فإذا كان التفاعل ماصاً للحرارة أي ($\Delta H_{rxn} > 0$) فتكون كمية الحرارة موجبة بحسب عرف الاتجاهات بالنسبة إلى التفاعل وتكون كمية الحرارة التي يقيسها الكالوريميتري بعكس إشارة التفاعل أي سالبة بحسب عرف الاتجاه بالنسبة إلى الكالوريميتري والعكس صحيح بالنسبة إلى التفاعل الطارح للحرارة ($\Delta H_{rxn} < 0$).

المثال التطبيقي 1-5 - كالوريميتري بضغط ثابت.

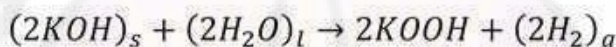
عندما يذاب (5.03 g) من هيدروكسيد البوتاسيوم مع (100 mL) من الماء المقطر في كالوريميتري فنجان القهوة (ضغط ثابت) فتزداد درجة حرارة الوسط من (23°C) إلى (34.7°C). إذا فرضنا أن كثافة الماء هي (0.9969 g/cm^3) احسب إنتالبي المحلول بالكيلوجول بالنسبة إلى واحد مول مع فرض أن كمية الحرارة الممتصة في جهاز الكالوريميتري

مهمة وكمية الماء الموجودة داخل الكالوريميتري كبيرة والحرارة النوعية للمحلول هي الحرارة النوعية نفسها للماء المقطر .

التحليل: لحساب إنتالبي المحلول بالكيلوجول بالنسبة إلى واحد مول يجب معرفة كمية الحرارة الناتجة عن التفاعل هي

$$\Delta H_{rxn} = Q_{rxn} = -Q_{calorimeter} = -m * c_s * \Delta T$$

التفاعل هو



كمية المحلول هي

$$m = m_{H_2O} + m_{KOH}$$

$$m = (100 \text{ mL} * 0.9969 \text{ g/cm}^3) + 5.03 \text{ g}$$

$$m = 104.72 \text{ g}$$

بالتعويض نجد أن

$$Q_{calorimeter} = 104.73 \text{ g} * 4.184 \text{ J/gK} * (34.7 - 23)$$

$$Q_{calorimeter} = 5130 \text{ J} = 5.13 \text{ kJ}$$

كمية الحرارة في الكالوريميتري موجبة أي أن الكالوريميتري يستقبل الحرارة من التفاعل أي أن إنتالبي التفاعل هو

$$\Delta H_{rxn} = -Q_{calorimeter} = -5.13 \text{ kJ}$$

درجة حرارة المحلول في الكالوريميتري ارتفعت لأن كمية الحرارة التي نتجت عن التفاعل تم طرحها إلى المحلول أي أن التفاعل هو طارح للحرارة. بما أن الكتلة المولية (KOH) هي (56.11 g/mol) فإن إنتالبي المحلول بالنسبة إلى واحد مول هي

$$\Delta \bar{H}_{sol} = \frac{-5.13 \text{ kJ}}{5.03 \text{ g}} * 56.11 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = -57.2 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

2.2.5 الكالوريمتري بحجم ثابت (الكالوريمتري المتفجر).

في الكالوريمتري الحجم الثابت يوضع التفاعل ضمن حاوية (عبوة) فولاذية صغيرة مغلقة تماماً تحتوي على الأوكسجين وتوضع هذه العبوة داخل حاوية فولاذية أكبر تحتوي على الماء وتعطى العينة شرارة ويتم التفاعل، لا يمكن استخدام هذا النوع من الأجهزة عندما يكون أحد مكونات التفاعل هو غاز مثل عملية احتراق الوقود. كمية الحرارة المطروحة تقدر بتغير الطاقة الداخلية للنظام حيث أن الحجم ثابت. بما أن الفرق بين التغير في الطاقة الداخلية والإنتالبي مهمل فيمكن أن نكتب:

$$\Delta H_{comb} < Q_{comb} = -Q_{calorimeter} = -C_{comb} * \Delta T \quad (2-5)$$

حيث أن $(\Delta H_{comb}, J)$ إنتالبي الاحتراق و (Q_{comb}, J) كمية الحرارة الناتجة (اللازمة) لإتمام الاحتراق و $(Q_{calorimeter}, J/g)$ كمية الحرارة الممتصة (المطروحة) من جهاز الكالوريمتري و $(C_{comb}, J/K)$ الحرارة النوعية للاحتراق (Combustion) و (ΔT) فرق درجات الحرارة بين الحرارة النهائية والابتدائية. يتم معايرة الكالوريمتري المتفجر بواسطة استخدام مادة أسيد البنزويك (*Benzoic Acid* $C_6H_5CO_2H$) كمادة متفجرة حيث أن كمية الحرارة الناتجة عن احتراق هذه المادة هي $(\Delta H_{comb} = -26.38 \text{ kJ/g})$.

المثال التطبيقي 2-5 - كالوريمتري بحجم ثابت.

يحترق (0.579 g) من أسيد البنزويك في جهاز الكالوريمتري المتفجر ويسبب زيادة درجة الحرارة بمقدار (2.08°C) . تفرغ المتفجرة من المادة وتوضع فيها (1.732 g) من

مادة الغليكوز مع إضافة الأوكسجين إلى الحاوية. احتراق الغليكوز ينتج زيادة في درجة الحرارة بمقدار (3.64°C) . احسب إنتالبي احتراق الغليكوز.

التحليل: لحساب إنتالبي الغليكوز يجب معرفة كمية الحرارة الناتجة عن احتراق أسيد البنزويك لمعرفة الحرارة النوعية للجهاز. كمية الحرارة الناتجة عن احتراق أسيد البنزويك بضبط ثابت وبحسب القانون الأول في الترموديناميك هي

$$Q_{comb,B} = m * \Delta H_{comb,B}$$

$$Q_{comb,B} = 0.579 \text{ g} * (-2638 \text{ J/g})$$

$$Q_{comb,B} = -15.3 \text{ kJ}$$

وبالتالي نجد أن الحرارة النوعية لجهاز الكالوريمتري

$$Q_{comb,B} = -C_{comb} * \Delta T = -Q_{calorimeter}$$

$$Q_{calorimeter} = 15.3 \text{ kJ}$$

التفاعل هو تفاعل طارح للحرارة إلى الجهاز لأن كمية الحرارة للجهاز موجبة.

$$-C_{comb} = \frac{Q_{comb}}{\Delta T}$$

$$-C_{comb} = \frac{-15.3 \text{ kJ}}{2.08 \text{ K}}$$

$$C_{comb} = 7.34 \text{ kJ/K}$$

حرارة الاحتراق لمادة الغليكوز

$$Q_{comb,glu} = -C_{comb} * \Delta T$$

$$Q_{comb,glu} = -7.34 \text{ kJ/K} * 3.64 \text{ K}$$

$$Q_{comb,glu} = -26.7 \text{ kJ}$$

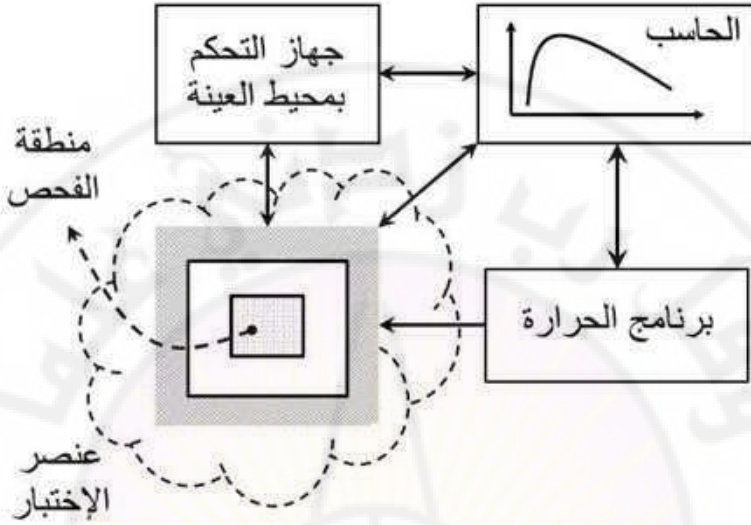
بما أن الكتلة المولية للغليكويز هي (180.16 g/mol) فإننا نلبي الاحتراق بالنسبة إلى واحد مول هي

$$\Delta \bar{h}_{comb} = \frac{-26.7 \text{ kJ}}{1.732 \text{ g}} * 180.16 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\Delta \bar{h}_{comb} = -2780 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} = -2.78 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}}$$

3.5 تصنيف أجهزة التحليل الحراري والكالوريمتري.

بدأت فكرة استخدام التحليل الحراري (Thermal Analysis, TA) والكالوريمتري (Calorimetry). مع بدايات القرن التاسع عشر في وصف الطرق التجريبية التحليلية التي تستعمل في معرفة الخواص الفيزيائية للمادة المدروسة بدلالة درجة الحرارة. هذه الطرق تصف العلاقة بين درجة حرارة العينة والزمن عندما تكون العينة خاضعة إلى شروط حرارية زمنية معينة. تعتمد هذه الطرق على تغير بارامترات أساسية للعينة مثل الكتلة أو الحجم أو درجة الحرارة في (1) تحديد مواصفات المادة المدروسة أو اتجاه العملية الحرارية التي تتم ضمن المادة مثل انتقال الحرارة من وإلى العينة أو الحرارة النوعية أو التمدد الحراري للمادة أو (2) تحديد التغيرات الفيزيائية التي تحصل على المادة مثل التركيب الكيميائي أو قوى الترابط أو تغير هيكلية المادة. العناصر الرئيسية المكونة لجهاز التحليل الحراري والكالوريمتري كما هو واضح في الشكل (3 - 5) هي:



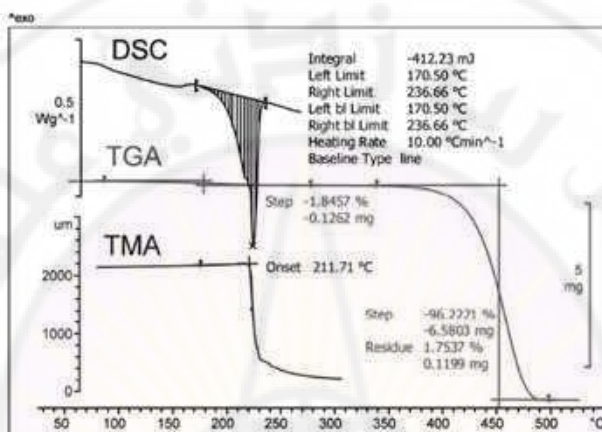
الشكل (3 - 5) العناصر الرئيسية لجهاز التحليل الحراري.

- ✓ منطقة الفحص: هي منطقة محكمة الإغلاق ومحيطة بالعينة وتحتوي على نوع خاص من الغازات (نتروجين أو هيليوم) خصوص عملية الفحص المطلوب.
- ✓ عنصر الاختبار أو الجهاز المستخدم لفحص العينة.
- ✓ جهاز التحكم بالوسط المحيط بالعينة. يقوم هذا الجهاز على التحكم بدرجة حرارة المحيط أو درجة حرارة العينة أو كمية الحرارة المطلوبة للعينة من أجل الوصول إلى الهدف المطلوب.
- ✓ الحاسب الذي يحتوي على برنامج لقياس درجة حرارة العينة. يقوم بمراقبة منطقة الفحص وتحديد درجات الحرارة المطلوبة وكمية الحرارة المعطاة أو المطروحة والتحكم بالوسط المحيط بمنطقة الفحص. كما يقوم الحاسب برسم تغيرات درجة حرارة العينة أو كمية الحرارة المطروحة أو الممتصة من العينة مع الزمن.

الجدول (5 - 1) المواصفات المطلوبة والطرق المستخدمة في القياس.

الإختصار	الطريقة	البارامتر المقاس
-----	تحليل منحنى التسخين أو التبريد <i>Heating/Cooling Curve Analysis</i>	الحرارة
DTA	التحليل الحراري التفاضلي <i>Differential Thermal Analysis</i>	فرق درجات الحرارة
-----	الكالوريمتري <i>Calorimetry</i>	كمية الحرارة (الإنتالبي)
DSC	الماسح الكالوريمتري التفاضلي <i>Differential Scanning Analysis</i>	
TGA (TG)	التحليل الثقالي الحراري <i>Thermo-gravimetric Analysis</i>	الكتلة
TMA	التحليل الحراري الميكانيكي <i>Thermo-mechanical Analysis</i>	أبعاد ومواصفات فيزيائية
TEA	التحليل الحراري الكهربائي <i>Thermo-electrical Analysis</i>	مواصفات كهربائية
-----	التحليل الحراري المغناطيسي <i>Thermo-magnetic Analysis</i>	مواصفات مغناطيسية
TOA	التحليل الحراري الضوئي <i>Thermo-optical Analysis</i>	مواصفات ضوئية
TAA	التحليل الحراري الصوتي <i>Thermo-acoustic Analysis</i>	مواصفات صوتية

يبين الجدول (5 - 1) الطرق المستخدمة في قراءة البارامترات المطلوبة في أجهزة التحليل الحراري والكالوريمتري. يبين الشكل (5 - 4) بعض عينات القياس (المنحنيات) للكتلة ولكمية الحرارة (الإنتالبي) والمواصفات الفيزيائية لعينة ما.



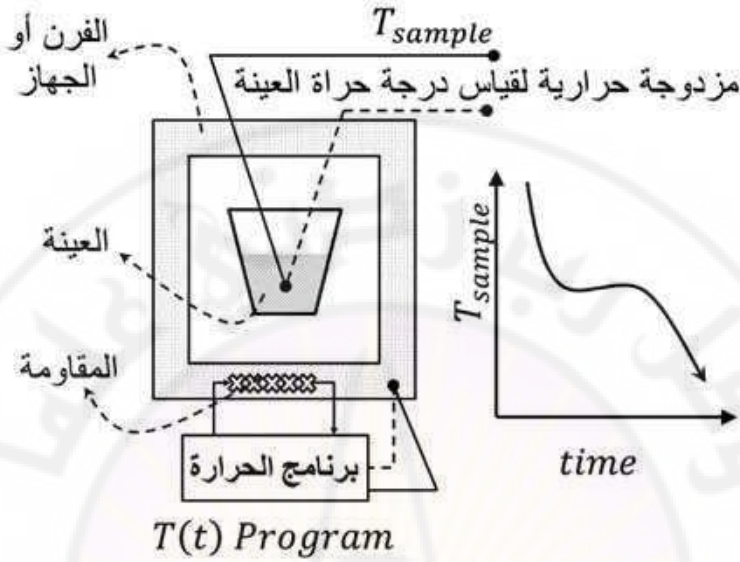
الشكل (5 - 4) بعض عينات القياس.

1.3.5 جهاز تحليل منحنى التسخين أو التبريد.

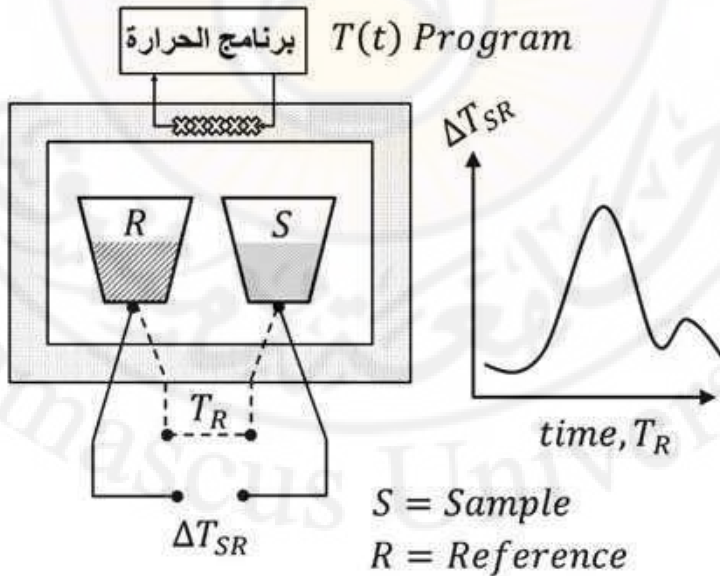
يستخدم في هذه الطريقة قراءة التغير في درجة الحرارة للعينة المدروسة (T_{sample}) مع الزمن عندما تخضع العينة إلى تغير في درجة حرارة الجهاز. يكون هذا التغير في درجة حرارة الجهاز إما (1) بخطوات متساوية معينة أو (2) خطأً أو (3) متغيراً بحسب تابع ما أو (4) بخطوات حرة غير متحكم بها كما في الشكل (5 - 5).

2.3.5 جهاز التحليل الحراري التفاضلي (DTA).

يستخدم هذا الجهاز في قراءة الفرق (ΔT_{SR}) بين درجة حرارة العينة المدروسة ومرجعية معينة ثابتة (T_R) عندما تخضع العينة إلى تغير في درجة حرارة الجهاز. هناك نوعان من الأجهزة:

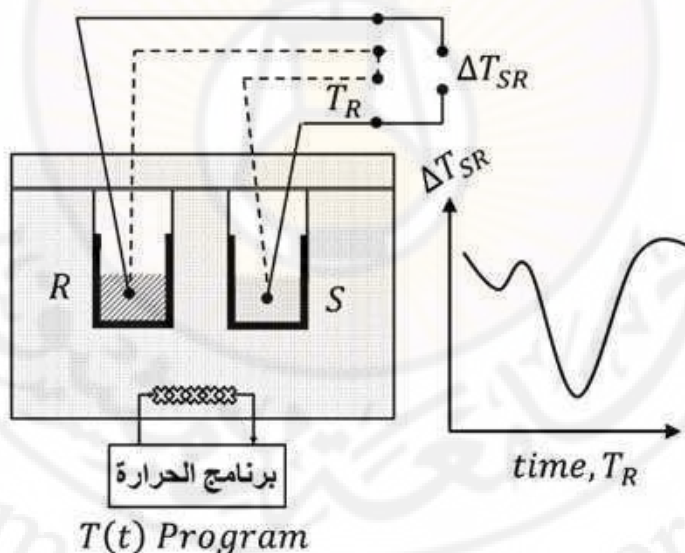


الشكل (5 - 5) تحليل منحنى التسخين أو التبريد.



الشكل (6 - 5) التحليل الحراري التفاضلي ذو الكؤوس الحرة.

- ✓ القياس في كؤوس حرة (*Free Standing Crucibles*) كما في الشكل (5 - 6) هنا الحساسات موجودة على سطح الكؤوس الحرة وليس ضمن العينة.
- ✓ القياس باستخدام كتلة الجهاز (*Block Measuring System*) كما هو واضح في الشكل (5 - 7) هنا الحساسات موجودة ضمن العينة مباشرة كما في جهاز تحليل منحنى التسخين أو التبريد. يستخدم كوماكوف (*Kurnakov*) عام 1904 جهاز تصوير حراريًا (*Thermography*) يعتمد على مبدأ التحليل الحراري التفاضلي في معرفة الخواص الفيزيائية للمادة. يسمى هذا الجهاز بالتفاضلي لأنه يقيس تفاضل (الفرق) في درجات الحرارة بين العينة المرجعية والعينة المراد دراستها. التغير في درجة حرارة العينة المراد دراستها ناتج عن التحول الفيزيائي أو الكيميائي في المادة نفسها على المستوى الميكروي.



الشكل (5 - 7) التحليل الحراري التفاضلي ذات الكتلة.

تبيين الأشكال السابقة تفاصيل نماذج أجهزة التحليل الحراري التفاضلي. يتألف عنصر الاختبار من حامل العينة المادة المراد دراستها والذي يرمز له (*S*) وحامل العينة المرجعية والذي يرمز

له (R) وجهاز قياس درجة الحرارة (Thermocouples) وجهاز التسخين (أو الفرن) مع العزل. تكون العينة العيارية من نوع كالايسيت (Calacite) أو الفا ألومينا (α -alumina) ذات الصيغة (Al_2O_3). يجب أن تكون الكتلة في المادتين متساوية وذات حجم متماثل لكي يتم التسخين والتبريد بشكل مطابق. خلال عملية التسخين، يعمل الحامل على شكل جسم ماص للحرارة (Heat Sink) وتنقل الطاقة الحرارية إلى العينات بشكل تدريجي. يقوم جهاز قياس الحرارة (Thermocouple) بقياس الفرق بين درجة حرارة العينة (T_S) المراد دراستها والعينة المرجعية (T_R) ضمن عنصر الاختبار. يعبر عن الفرق في درجات الحرارة بالعلاقة:

$$\Delta T = T_S - T_R \quad (3 - 5)$$

في مجال الحرارة المحسوسة يكون الفرق في درجات الحرارة صفرًا أما عندما تبدأ المادة بالتحول فيتغير الفارق، مجال عمل جهاز التحليل الحراري التفاضلي من درجة حرارة الوسط إلى ($1600^\circ C$) وفي بعض الأجهزة يمكن أن يكون مجال العمل بين ($-150^\circ C$) و ($2400^\circ C$). التحولات التي تحدث في العينة المراد دراستها هي تحولات ناتجة عن عمليات انصهار (Fusion) أو غليان (Boiling) أو تحول على المستوى الهيكلي (Destruction of Crystalline Lattice Structure) أو تفاعل فصلي في المادة (Decomposition Reaction) أو تفاعل أكسدة (Oxidation). إن عمليات التحول الطوري (Phase Change) وبعض التفاعلات الفصلية والتجفيفية (Dehydration) هي عمليات ماصة للحرارة وتسمى بالمواد الماصة للحرارة (Endothermic Effects) أما التفاعلات الفصلية والأكسدة والعمليات التي تساعد على تشكيل الكريستالات (Crystallization) فهي عمليات طارحة للحرارة فتسمى بالمواد الطارحة للحرارة (Exothermic Effects). الشكل (5 - 8) يبين العلاقة بين درجة حرارة العينات والزمن ضمن جهاز التحليل الحراري التفاضلي. نلاحظ من الشكل بأن درجة حرارة جهاز التسخين (الفرن) والعينة المرجعية متطابقة (T_R) أما درجة حرارة العينة المراد دراستها (T_S) فقد ترتفع أو تنخفض بحسب العملية التي تظهر في المادة.

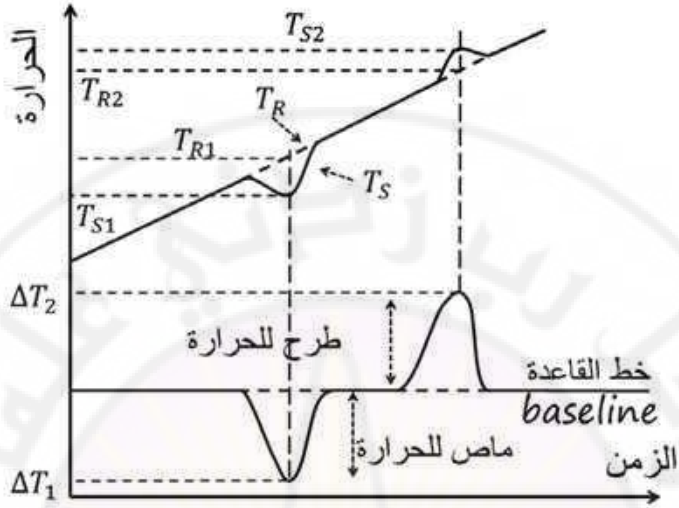
يبين الشكل أيضاً العينة التي تقوم بطرح كمية من حرارة يكون فيها الفرق في درجات الحرارة أصغر من الصفر أي ($\Delta T_1 = T_{S1} - T_{R1} < 0$) أما العينة التي تمتص كمية من الحرارة فيكون فيها الفرق في درجات الحرارة أكبر من الصفر ($\Delta T_2 = T_{S2} - T_{R2} > 0$). يبين الشكل (5 - 9) خواص منحنى جهاز التحليل الحراري التفاضلي المثالي. المحور الشاقولي يعبر عن فرق درجات الحرارة بين العينة والعينة المرجعية أما المحور الأفقي فيعبر عن درجة الحرارة المرجعية أو الزمن. عندما لا يكون هناك فرق في درجات الحرارة بين العينات فيكون الفرق صفراً والذي يمثله الخط ($A - B$). عند النقطة (B) يبدأ المنحنى بالخروج عن خط القاعدة (*Baseline*) وتقوم المادة بامتصاص الحرارة الممثل بالخط ($B - C - D$). تمثل النقطة (C) أعظم كمية حرارة يمكن طرحها فقط وليس أكبر تفاعل أو تغير في المادة لذلك فهذه النقطة لا تمثل أي شيء في هذا الجهاز، المساحة ضمن المنحنى ($B - C - D$) تتناسب طردياً مع كمية المواد المتفاعلة وتسمى بمساحة الذروة (*Peak Area*)، المساحة ضمن الخط ($E - F - G$) تمثل كمية الحرارة الممتصة من العينة ويمكن حسابها من العلاقة:

$$A = m * k * \Delta H \quad (4 - 5)$$

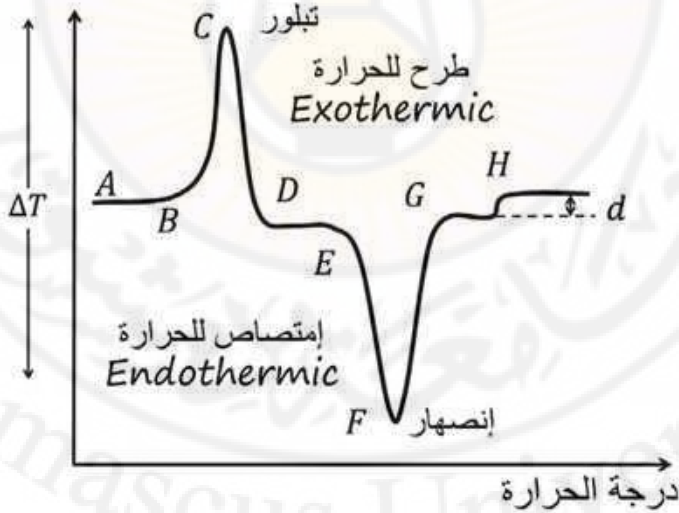
حيث:

كتلة العينة	(m, g)
عامل معايرة الجهاز	$(k, cm^2/J)$
التغير في الإنتالبي	$(\Delta H, J/g)$

عندما تكون ($\Delta H > 0$) فالإشارة هي موجبة وبالتالي فإن المادة ماصة للحرارة وعندما تكون ($\Delta H < 0$) فالإشارة هي سالبة وبالتالي فإن المادة طارحة للحرارة. أيضاً يمكن معرفة التغير في الحرارة النوعية (ΔC_p) من خلال قياس الفرق بين خط القاعدة والخط المنحني والمعرف بالمسافة (d).

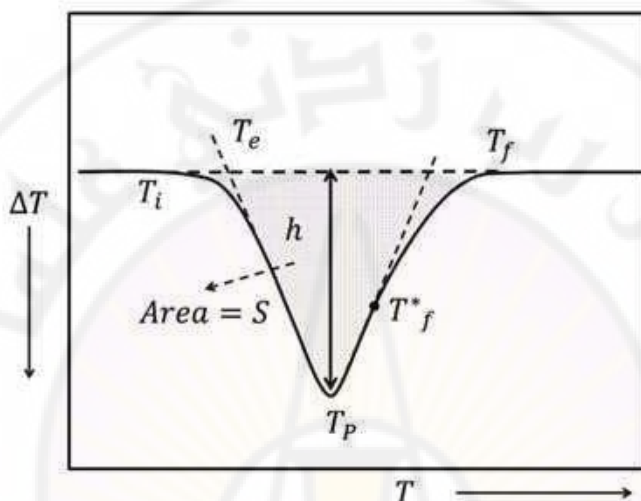


الشكل (5 - 8) شكل التحولات في المواد المتحولة الطور.



الشكل (5 - 9) خواص منحنى جهاز التحليل التفاضلي الحراري.

يبين الشكل (5 - 10) تفصيل درجات الحرارة على منحنى جهاز التحليل الحراري التفاضلي وهي:



الشكل (5 - 10) تفصيل منحنى التحليل الحراري التفاضلي.

حيث:

(T_i) درجة حرارة بدء الانصهار (*Initial Temperature*) وهي درجة الحرارة الابتدائية.

(T_f^*) درجة الحرارة النهائية الحقيقية بسبب التأخير الحراري في المادة.

(h) نسبة التفاعل (*Reaction Rate*).

(T_e) درجة حرارة الانصهار العملية (*Onset Temperature*).

(T_p) درجة حرارة الذروة.

(T_f) درجة الحرارة النهائية.

(S) كمية حرارة التفاعل (*Reaction Heat*).

هناك مجموعة من العوامل التي تؤثر في نتائج جهاز التحليل الحراري التفاضلي كما هو مبين في الجدول (5 - 2) وأهمها:

- § كمية العينة المراد دراستها: تتناسب كمية المادة طردياً مع مساحة الذروة التي تشكلها العينة، يجب الانتباه إلى أن هذا التأثير محدود لأن كمية المادة عموماً صغير جداً.
- § حجم المادة المدروسة.
- § كثافة المادة.
- § تدفق الحرارة في الجهاز.
- § الوسط المحيط بالعينة.

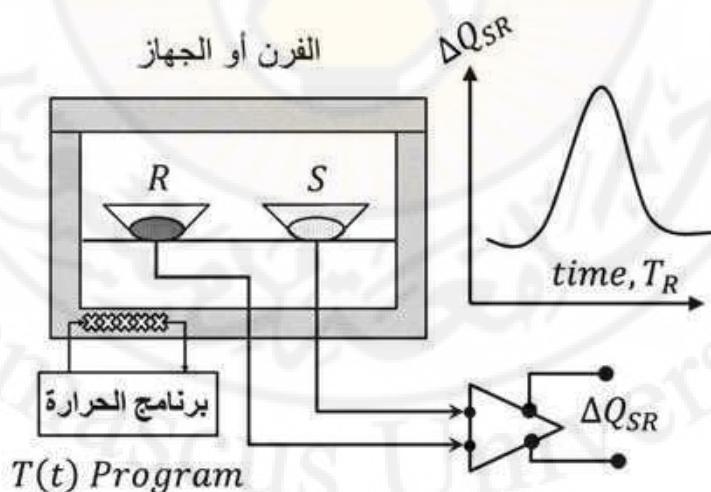
الجدول (5 - 2) العوامل المؤثرة على جهاز التحليل الحراري التفاضلي.

العامل	التأثير	الإقتراح
تدفق الحرارة	يغير الذروة وموضعها	تدفقات صغيرة
كمية العينة		إعتماد كمية معينة دائماً
حامل العينة		إعتماد حامل ثابت
الوسط المحيط بالعينة	يغير المنحني	الغازات الناتجة يجب طرحها
جهاز قياس الحرارة	لا يمكن تكرير التجربة	يثبت مكان القياس
حجم العينة		استخدام أحجام صغيرة متشابهة
كثافة العينة		إعتماد كثافة معينة

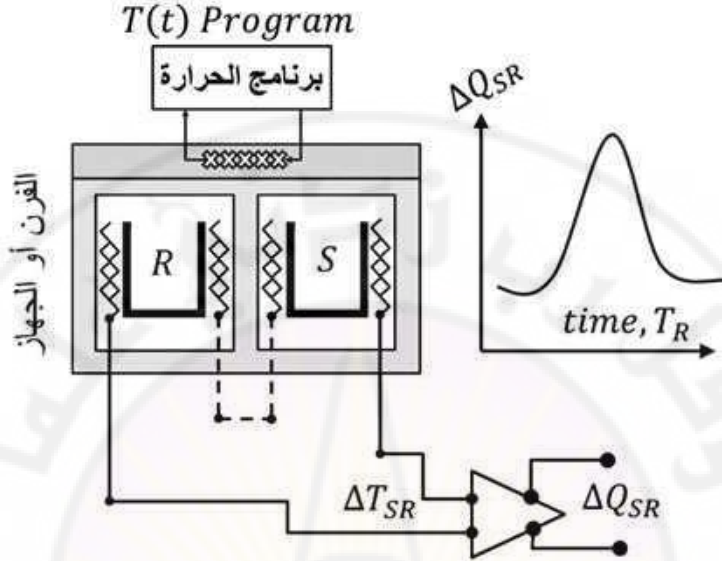
3.3.5 الماسح الكالوريمتري التفاضلي (DSC).

قام واطسن (Watson) في عام 1964 بتطوير جهاز الماسح الكالوريمتري التفاضلي والذي يقوم بقياس الفرق بين كمية تدفق الحرارة (*Heat Flow*) الناتجة عن العينة المراد دراستها والعينة المرجعية (ΔQ_{SR}) بتثبيت درجة حرارة العينات على عكس جهاز التحليل التفاضلي الحراري الذي يعتمد على تغير درجة الحرارة وقياس الفرق بين درجات الحرارة للعينة المراد دراستها والعينة المرجعية. هناك مجموعة من الأجهزة الماسحة الكالوريمترية التفاضلية والتي تختلف باختلاف طريقة القياس وهي:

- الماسح الكالوريمتري التفاضلي بتدفق حراري ثابت (*Heat Flux DSC*).
ينقسم هذا النوع إلى نوعين (1) ذي صحنون (*Disk Type*) كما هو مبين في الشكل (5 - 11) أو (2) ذي أسطوانات (*Cylinder Type*) كما في الشكل (5 - 12).



الشكل (5 - 11) الماسح الكالوريمتري التفاضلي بتدفق الثابت ذي الصحنون.



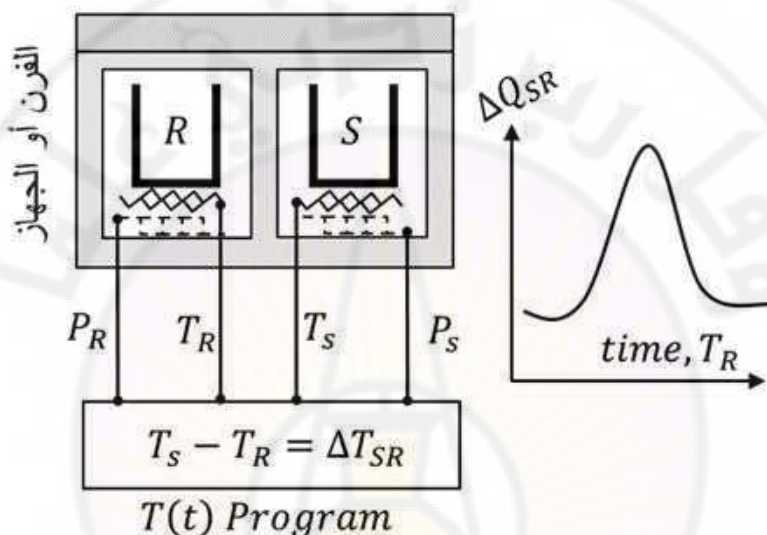
الشكل (5 - 12) الماسح الكالوريمتري التفاضلي بتدفق الثابت ذي الأسطوانات.

يقوم جهاز الماسح التفاضلي الكالوريمتري بإعطاء تدفق ثابت ثم يقوم بقياس الفرق في درجات الحرارة بين العينة المدروسة والعينة المرجعية والتي تحول وبشكل مباشر إلى الفرق في كميات الحرارة بينهما.

• الماسح الكالوريمتري التفاضلي بتعويض طاقي (Power Compensating)

(DSC) كما الشكل (5 - 13)، توضع العينات في هذا الجهاز بشكل منفصل ضمن أفران منفصلة وكل فرن مزود (1) بمقاومة لتوفير الطاقة الإضافية و(2) حساس حرارة لقراءة درجة العينات. خلال القياس، يكون الفرق في درجة الحرارة بين العينات صغير جداً نتيجة وجود طاقة تعويضة يوفرها الفرن، يتم التحسس باختلاف درجات الحرارة بين العينة المراد دراستها والعينة المرجعية نتيجة الطاقة الناتجة عن التحول الطوري، تقوم وحدة الطاقة التعويضية على تزويد العينة بالحرارة بحيث يبقى فرق درجات الحرارة دون ($0.01K$). يقوم الجهاز برسم الطاقة التعويضية المزودة بالنسبة إلى واحدة الزمن، والتي تتناسب مع الحرارة النوعية للعينة

المعاد دراستها، بدلالة درجة الحرارة أو الزمن. حساسية هذا النوع من الأجهزة تصل إلى (35mW).



الشكل (5 - 13) الماسح الكالوريمتري التفاضلي بتعويض طاقي.

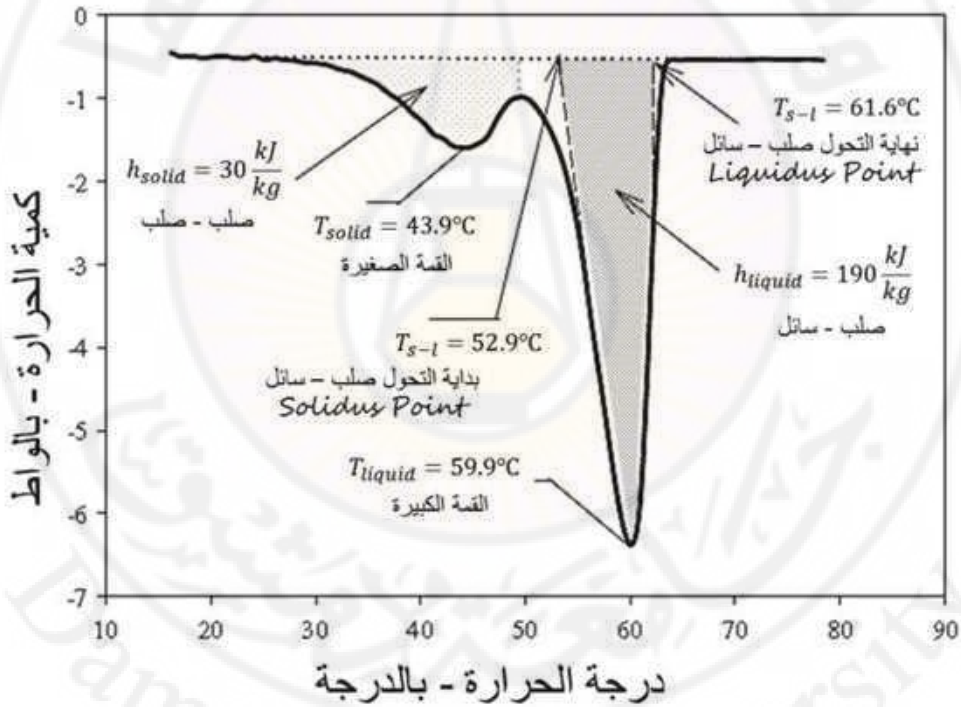
يمكن التعبير عن العلاقة في هذا الجهاز بالعلاقة:

$$DSC \text{ signal } \left(\frac{W}{g} \right) = \text{heat capacity } \left(\frac{J}{kg} \right) * \text{scanning rate } \left(\frac{K}{s} \right) \quad (5 - 5)$$

$$\frac{dH}{dt} = \frac{dH}{dT} * \frac{dT}{dt}$$

$$\frac{dH}{dt} = C_p * \frac{dT}{dt} \quad (6 - 5)$$

يبين الشكل (5 - 14) مثلاً عن هذا النوع من الأجهزة في معرفة درجة حرارة انصهار (ذوبان) بارافين تجاري شمعي بنقاء 99%. تم استخدام جهاز تحليل حراري على شكل ماسح كالوريمتري تفاضلي لإيجاد قمتين مهمتين لهذه المادة، قمة كبيرة ناتجة عن التحول الطوري صلب - سائل، وقمة صغيرة ناتجة عن التحول الطوري صلب - صلب.



الشكل (5 - 14) بارمترات بارافين تجاري شمعي على جهاز DSC.

يبين الجدول (5 - 3) النتائج التي توفرت باستخدام الماسح الكالوريمتري تفاضلي على مادة البارافين السابقة.

الجدول (5 - 3) القيم الناتجة عن تحليل مادة بارافين تجاري شمعي على جهاز *DSC*.

43.9°C	درجة حرارة التحول صلب - صلب
30 kJ/kg	إنتالبي الذوبان صلب - صلب
52.9°C	بداية الذوبان صلب - سائل
59.9°C	درجة حرارة الذوبان في صلب - سائل
61.6°C	نهاية الذوبان صلب - سائل
190 kJ/kg	إنتالبي الذوبان صلب - سائل

4.5 خواص التحليل الحراري والكالوريمتري.

هناك مجموعة من الخواص التي يمكن طرحها عند استخدام طرق التحليل الحراري والكالوريمتري وهي:

✓ يتم فحص عينة من المادة في مجال مبرمج وواسع من درجات الحرارة بشروط ديناميكية (*Dynamic Conditions*) أي أن التغير في درجة الحرارة يكون بخطوات سريعة وثابتة أو بشروط إيزوثرمية (*Isothermal Conditions*) أي تبقى درجة الحرارة ثابتة.

✓ العينة قد تكون صلبة أو سائلة أو هلامية وبأشكال مختلفة مثل حبيبات كبيرة أو صغيرة أو صفيحة أو مسحوق.

✓ يجب أن تكون كتلة العينة المطلوب لعملية الفحص بين (0.1 µg - 10 mg).

✓ الزمن اللازم لفحص العينة يتراوح بين عدة دقائق إلى عدة ساعات.

✓ يمكن استخدام أي وسط في عملية فحص عينة المادة فقد يتم الفحص في وسط هوائي أو وسط مشبع الأرجون.

الفصل السادس

الخزانات الحرارية

Thermal Storage Tanks

مقدمة

سنتعرف في هذا الفصل على الخزانات الحرارية المستخدمة في محطات توليد الطاقة الكهربائية وأنواعها والخزانات التبريدية وخصوصاً خزانات الجليد، كما سندرس طرق التبريد المستخدمة وكيفية اختيار المبرد المناسب لاختيار النظام الأفضل في تخزين الطاقة التبريدية فقط. وسنتعرف على نظم التحكم بالخزان الحراري التبريدي وكيفية استرجار الحمل التبريدي من الخزان.

الفوائد العلمية من الفصل

إن الأهداف المرجوة من هذا الفصل هي:

- ✓ التعرف على أنواع الخزانات الحرارية المستخدمة في محطات توليد الطاقة.
- ✓ تعريف أنظمة التخزين التبريدية.
- ✓ كيفية اختيار المبرد المناسب لعملية التخزين.
- ✓ طرق التحكم بالخزان التبريدي.
- ✓ تعريف الذوبان الداخلي والخارجي في الخزانات التبريدية.
- ✓ طرق التحكم بعملية استرجار الحمل التبريدي.

محتويات هذا الفصل:

الصفحة

316	1.6 أنظمة التخزين الحرارية.
316	1.1.6 الخزانات الطاقية الأحادية.
318	2.1.6 الخزانات الطاقية الثنائية.
323	2.6 أنظمة التخزين التبريدي.
324	1.2.6 أنظمة تخزين الماء البارد.
326	2.2.6 أنظمة تخزين الجليد.
331	3.2.6 أنظمة التخزين باستخدام المحاليل اليوتكتيكية.
331	3.6 اختيار نظام التخزين.
336	1.3.6 الحمل التقليدية.
336	2.3.6 الحمل الكامل.
338	3.3.6 تعويض الحمل.
339	4.3.6 محدودية الطلب.
341	4.6 طرق التحكم بأنظمة التخزين التبريدية.
341	1.4.6 طرق التحكم بالذوبان الداخلي.
345	2.4.6 طرق التحكم بالذوبان الخارجي.

1.6 أنظمة التخزين الحرارية.

تستعمل الخزانات الطاقية (Thermal Energy Storage, TES) في تخزين الطاقة التبريدية أو التسخينية بشكلها المحسوس و/أو الكامن وبوسائط تخزين مختلفة. قد تكون هذه الوسائط صلبة أو سائلة أو غازية. يبين الجدول (6 - 1) أنواع الخزانات الطاقية المستخدمة في تخزين الطاقة ووسائط التخزين وأعظم درجات الحرارة المناسبة لها.

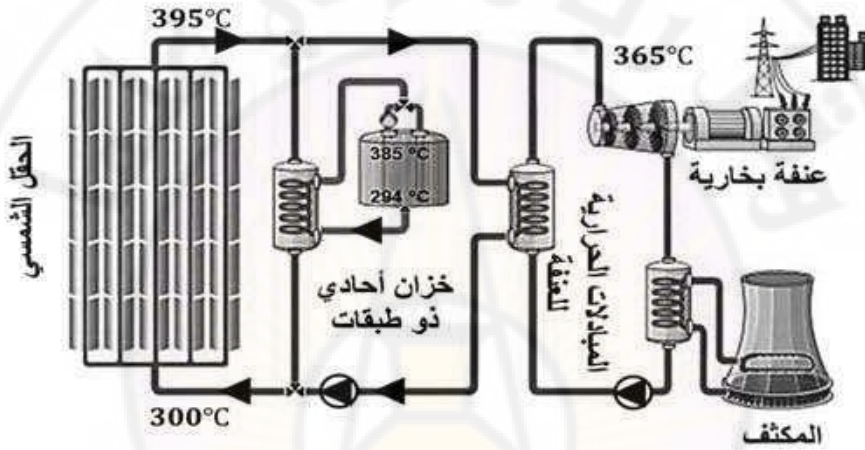
الجدول (6 - 1) أنواع الخزانات الحرارية.

نوع التخزين	وسيط التخزين	أعظم درجة الحرارة (°C)
خزان أحادي	ماء، مواد متحولة الطور (وحيدة الطور أو متعددة الأطوار مثل خليط ملحي)، سائل، أو زيت صناعي	-10 to 350 °C
خزانات ثنائية تغذية غير مباشرة أو مباشرة		400 to 650 °C

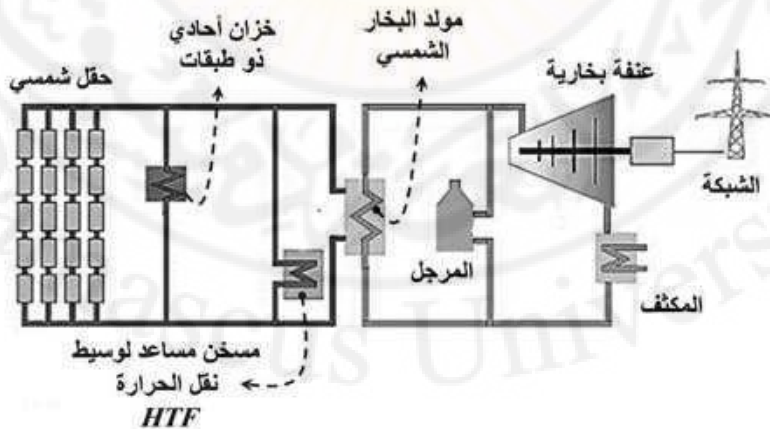
1.1.6 الخزانات الطاقية الأحادية.

تعمل الخزانات الطاقية الأحادية على تخزين الطاقة المحسوسة أو الكامنة بمستويات مختلفة من الطاقة، فقد تكون الطاقة المخزنة كبيرة وبدرجات حرارة مرتفعة (محطات حرارية بخارية أو محطات تبريدية) أو صغيرة وبدرجات حرارة منخفضة (خزانات شمسية منزلية). يبين الشكل (6 - 1) محطة بخارية تعمل على الطاقة البديلة (الطاقة الشمسية) فقط من دون استهلاك الوقود الأحفوري. تستعمل هذه المحطة خزاناً أحادياً في تخزين الطاقة الشمسية. يحتوي هذا الخزان على طبقتين لتخزين الطاقة فقط، تكون الطبقة الأولى بدرجة حرارة (385°C) (في الأعلى) وتكون الطبقة الثانية بدرجة حرارة (294°C) (في الأسفل) يفصل

بينهما طبقة ذات تدرج حراري معين تسمى (Thermocline). التخزين هنا متزامن مع عمل المحطة البخارية أي أن جزءاً من حمل الحقل الشمسي يذهب إلى الخزان الحراري للتخزين والباقي يذهب عبر المبادلات الحرارية للمحطة لرفع درجة حرارة الماء إلى (365°C).



الشكل (6 - 1) مكونات محطة بخارية بتغذية شمسية كاملة مع خزان أحادي.

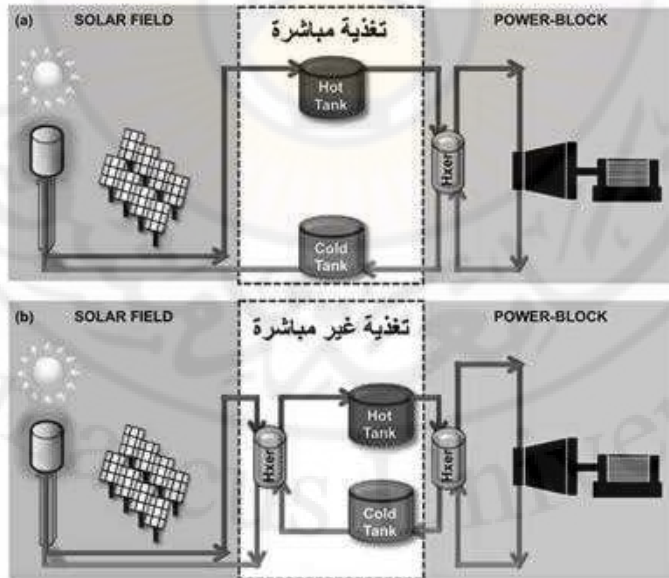


الشكل (6 - 2) مكونات محطة بخارية بتغذية شمسية مساعدة مع خزان أحادي.

قد تكون هذه المحطة هجينة (*Hybrid*) في بعض الأحيان أي يكون العمل على الوقود الأحفوري بشكل رئيسي وتكون الطاقة الشمسية القادمة من الحقل الشمسي مساعدة في توليد الطاقة الكهربائية كما في الشكل (6 - 2).

2.1.6 الخزانات الطاقة الثنائية.

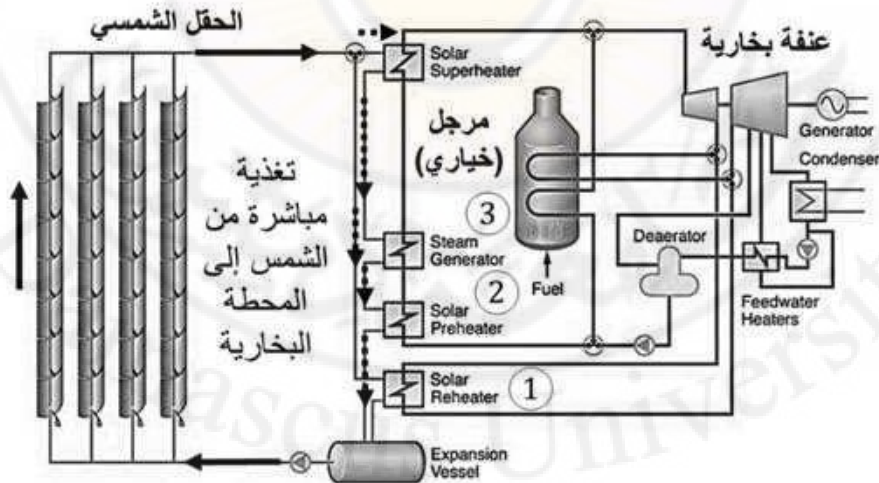
تقسم الخزانات الثنائية إلى خزانات ذات تغذية غير مباشرة (*Indirect Two Tank System*) وخزانات ذات تغذية مباشرة (*Direct Two Tank System*) كما هو واضح في الشكل (6 - 3). يستعمل هذا النوع من الخزانات في الحقول الشمسية المركزة (*Concentrated Solar Plants, CSP*) أو ما يسمى (*Solar Parabolic Trough Plant*).



الشكل (6 - 3) الخزانات الثنائية ذات التغذية غير المباشرة والتغذية المباشرة.

تتألف هذه الحقول عموماً من العناصر التالية:

1. المجمعات الشمسية المركزة (*Solar Collection Assembly, SCA*) ذات المحور الواحد لملاحقة الشمس.
2. عناصر التسخين أو النقل (*Heat Collection Element, HCE*) مثل الأنابيب المطلية بطبقة عالية امتصاصية لتخفيف الضياعات الحرارية الإشعاعية ومغلقة بعازل زجاجية مفرغ لتخفيف الضياعات الحرارية الناتجة عن فعل الحمل الحراري الطبيعي.
3. وسيط نقل الحرارة (*Heat Transfer Fluid, HTF*) هو نوعان وسيط دراة المحطة البخارية ووسيط دراة التخزين. يقوم هذا الوسيط بنقل الحرارة المجمعة من الحقل الشمسي عبر مبادلات حرارية معينة (مولد البخار *Steam Generator* وخزانات تسخين مسبقة ولاحقة *Solar Reheater or Preheater*) إلى العنفة البخارية أو محطة توليد الطاقة. يقوم المبادل الحراري (*Solar Superheater*) الأخير بتحويل البخار المشبع القادم من المبادلات الحرارية إلى بخار محمص قبل دخوله إلى العنفة كما في الشكل (4 - 6).

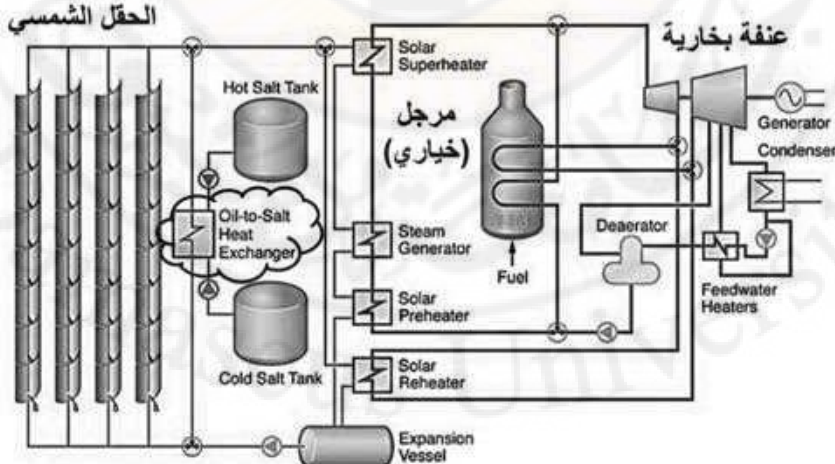


الشكل (4 - 6) مكونات محطة بخارية بتغذية شمسية كاملة من دون خزانات تخزين.

خزانات التغذية غير المباشرة *Indirect Two Tank System*: تعني الخزانات الثنائية ذات التغذية غير المباشرة عدم المزج بين وسيط التخزين المستعمل في دائرة الحقل الشمسي ووسيط نقل الحرارة المستخدم ضمن دائرة المحطة البخارية. تستعمل هذه الخزانات نوعين من وسائط النقل الحراري:

- الزيت الصناعي والماء - *Synthetic Oil Steam Generation (Oil - Water)*. الزيت الصناعي في دائرة الحقل الشمسي والماء في دائرة المحطة البخارية.
- محلول الملح والماء - *Molten Salt Steam Generation (Salt - Water)*. المحلول الملحي في دائرة الحقل الشمسي والماء في دائرة المحطة البخارية.

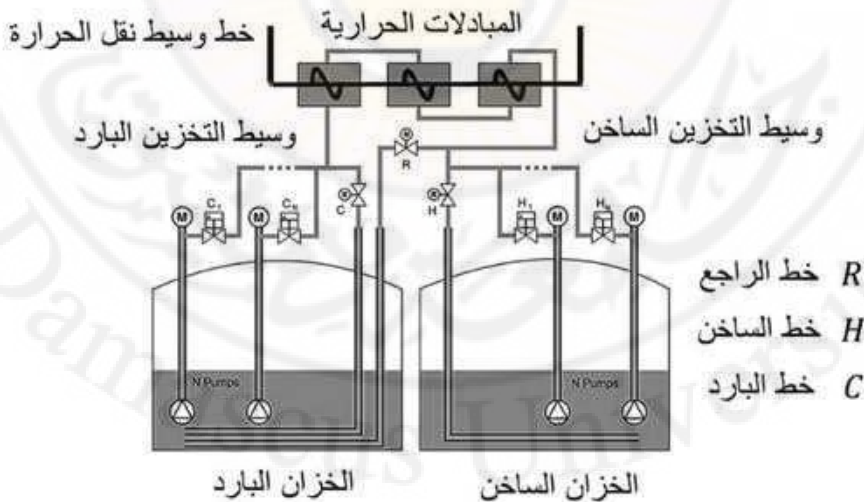
يبين الشكل (6 - 5) محطة بخارية ذات تغذية غير مباشرة تحتوي خزانين لتخزين الطاقة الشمسية، الخزان الأول هو خزان ساخن *Hot Salt Tank* والثاني خزان بارد *Cold Salt Tank*. وسيط الحقل الشمسي هو الزيت الصناعي.



الشكل (6 - 5) محطة بخارية ثنائية الخزان غير مباشرة (زيت صناعي وماء).

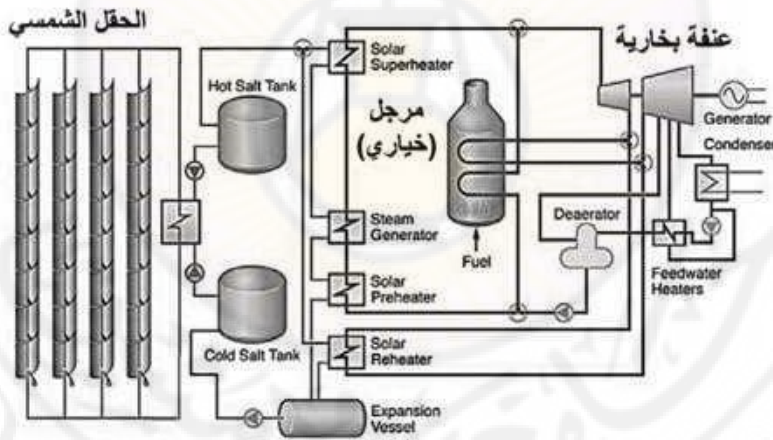
في هذا النظام يتم شحن الخزان الساخن عندما يكون تدفق وسيط التخزين (الزيت الصناعي) أكبر مما هو مطلوب لتوليد البخار، وبالتالي يؤخذ التدفق الزائد إلى المبادل الحراري الموجود بين الخزائين لعملية الشحن، يتم تحريك وسيط التخزين الموجود في الخزان البارد عبر المبادل الحراري لرفع درجة حرارته وتخزينه في الخزان الساخن، وفي عملية التفريغ تتم العملية بشكل عكسي.

يبين الشكل (6 - 6) تفصيل دائرة الخزانات الحرارية. عند عمل الخزان الساخن نكون في حالة تفريغ وعند عمل الخزان البارد نكون في حالة شحن، خط الرجاء لرفع درجة حرارة الخليط البارد ضمن الخزان ضمن دائرة مغلقة. درجة الحرارة التصميمية الأعظمية للخزان الساخن هي (386°C) وأما الخزان البارد فهي (293°C) لمنع تجمد وسيط التخزين المختار. مثال عن وسيط التخزين هو الزيت الصناعي المستخدم في المحطات البخارية المسمى *Therminol VP-1* والذي يعمل بشكل مستقر حتى درجة حرارة (399°C) .



الشكل (6 - 6) تفصيل التدفق في الخزانات.

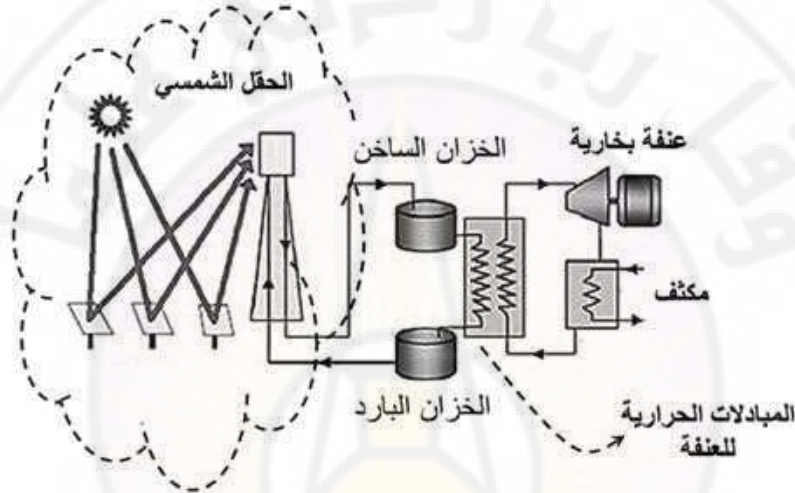
يبين الشكل (6 - 7) أيضاً دارة ذات تغذية غير مباشرة تحتوي خزانين لتخزين الطاقة الشمسية، وسيط التخزين في هذه الحالة هو الخليط الملحي حيث يبقى هذا الوسيط ضمن دارة الحقل الشمسي في دراة مغلقة. في هذه الدارة تكون كمية الخليط الملحي كبيرة بالمقارنة مع دارة الزيت الصناعي السابقة. مثال عن الخليط الملحي المستخدم في هذه المحطات هو خليط نترات الصوديوم ونترات البوتاسيوم بنسبة $(40\% NaNO_3, 60\% KNO_3)$ والذي يعمل بحالة مستقر حتى درجة حرارة $(600^\circ C)$. من مساوئ هذا الخليط الملحي هي درجة حرارة الانصهار التي تصل إلى $(239^\circ C)$ ، يتحول هذا الخليط الملحي إلى الحالة الصلبة عند انخفاض في درجة حرارة هذا الخليط دون درجة حرارة الانصهار وهذا يؤدي إلى تعطل دارة الحقل الشمسي.



الشكل (6 - 7) محطة بخارية ثنائية الخزان غير مباشرة (خليط ملحي وماء).

خزانات التغذية المباشرة *Direct Two Tank System*: تعني الخزانات الثنائية ذات التغذية المباشرة وسيط تخزين واحد وهو الخليط الملحي فقط. يبين الشكل (6 - 8) تفصيل محطة بخارية ذات تغذية مباشرة. في هذه الدارة تتم عملية تسخين وسيط التخزين ونقله إلى الخزان

الساخن ومن ثم تستعمل هذه الطاقة المخزنة في توليد البخار ويعود وسيط النقل إلى الخزان البارد ومنه إلى الحقل الشمسي لرفع درجة حرارته. أيضا وسيط التخزين يعمل ضمن دورة مغلقة.



الشكل (6 - 8) محطة بخارية ثنائية الخزان مباشرة (خليط ملحي وماء).

2.6 أنظمة التخزين التبريدي (Thermal Ice Storage).

بدأ منتجو الحليب ومشتقاته في الثلاثينيات من هذا القرن باستخدام التخزين التبريدي أو ما يسمى بتخزين الجليد (Thermal Ice Storage) في تبريد حرارة الحليب الطازج المنتج حيث كانت هذه العملية تحتاج إلى مبردات (Chillers) كبيرة جداً لتبريد الحليب لبضع ساعات عند الذروة (Peak Hours) للحفاظ عليه من الفساد. التخزين الحراري التبريدي وخصوصاً في مجال التبريد والتكييف أثبت قدرته العالية على تخفيض استطاعة المبرد (Chiller) وإزاحة الحمل الكهربائي الناتج عن الضواغط والمراوح والمضخات في أوقات الذروة

(Peak Hour Periods)، عندما تكون تكلفة الكيلوواط الساعي أعلى ما يمكن، إلى أوقات بعيدة عن الذروة (Off-Peak Hour Periods)، تكون فيها التكلفة الكهربائية منخفضة جداً.

يُقدر الحمل التبريدي بمصطلح "الطن التبريدي *Refrigeration Ton*" تم اشتقاق هذا المصطلح من الطاقة الكامنة للجليد كما يلي (سنستعمل الواحدات البريطانية في الاشتقاق):

كمية الحرارة اللازمة لتحويل باوند (0.45 كلغ) واحد من الماء إلى جليد

$$144 \text{ Btu/Pound}$$

طن واحد من الجليد

$$2000 \text{ Pound}$$

كمية الطاقة اللازمة لتحويل الماء إلى جليد هي

$$2000 \text{ Pound} * 144 \frac{\text{Btu}}{\text{Pound}} = 288000 \text{ Btu's}$$

خلال يوم كامل يكون المعدل

$$\frac{288000 \text{ Btu's}}{24 \text{ hours}} = 12000 \frac{\text{Btu}}{\text{hour}}$$

$$12000 \frac{\text{Btu}}{\text{hour}} = 3.5 \text{ kW} = 3015 \frac{\text{kcal}}{\text{hour}} = 1 \text{ refrigeration ton}$$

هناك ثلاث طرق مستخدمة في أنظمة التخزين التبريدي وهي تبريد الماء بشكل محسوس وتبريد الماء بشكل محسوس وكامن (تشكل الجليد) وتبريد محلول ملحي بشكل محسوس و/أو كامن (يوتكتيكي). تختلف هذه الأنظمة من حيث حجم الخزان المستعمل (القياس) والمردود والكلفة.

1.2.6 أنظمة تخزين الماء البارد *Chilled Water Storage System*

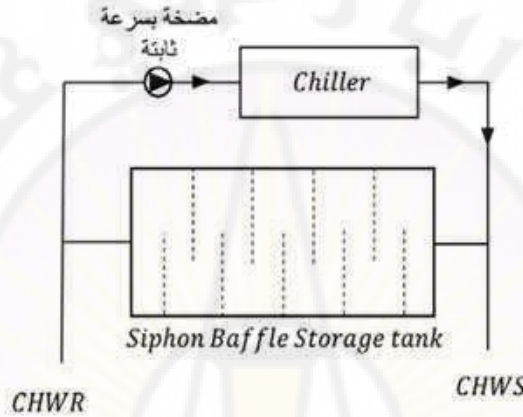
تقوم هذه الأنظمة بتبريد الماء بشكل محسوس باستعمال ضوابط ترددية (*Reciprocating Compressors*) أو لامركزية (*Rotary Compressors*) وتُستعمل في الأنظمة التي تكون استطاعتها أكثر من (2000 ton – hour). أخفض درجة حرارة يمكن أن تصل لها هذه الأنظمة هي ($0^{\circ}\text{C} = 32^{\circ}\text{F}$). يتراوح حجم الخزان بين ($0.3 - 0.4\text{m}^3/\text{ton} - \text{hour} = 12 - 15\text{ft}^3/\text{ton} - \text{hour}$). الصعوبة في هذه الأنظمة تكمن في الحفاظ على درجة حرارة الماء المبرد ضمن الخزان وخصوصاً ارتفاع درجة حرارة الماء العائد، ولمعالجة هذه الظاهرة نستعمل الطرق التالية:

✓ تخزين متعدد الخزانات (*Multiple Tank Storage*). هذه الطريقة تمنع خلط الماء العائد ذي درجة الحرارة المرتفعة مع الماء المبرد. يكون عدد الخزانات في هذه الطريقة (n) إحداها فارغ تماماً أي يصبح عدد الخزانات في التخزين المستعملة ($n - 1$). في وقت الشحن تملأ الخزانات واحداً تلو الآخر بالماء البارد وفي وقت التفريغ يتم تفريغ الماء المبرد من الخزانات بالتتالي ولا يعود الماء الساخن إلى الخزان إلا بعد إفراغه تماماً، من مساوئ هذا النظام المساحة المطلوبة للخزانات وانخفاض مردوده ($n - 1/n$) بسبب الخزان الفارغ.

✓ التخزين باستخدام السيفون (*Storage Tank with Siphon Baffles*). يُستخدم في هذه الطريقة خزان كبير يقسم إلى أقسام صغيرة بقواطع كما في الشكل (6 - 9). يدخل الماء من طرف واحد ويخرج من طرف آخر حيث تقوم القواطع بالتقليل من خلط الماء الراجع مع الماء المبرد. هذه الطريقة غير عملية ولم تثبت فعاليتها في التخزين.

✓ التخزين بالتطبيق الحراري (*Stratified Water Storage*). هذه الطريقة تعتمد على خلق طبقات من الماء بدرجات حرارة مختلفة متوضعة فوق بعضها البعض حيث تكون الطبقة

الأكثر برودة في الأسفل والطبقة الأكثر سخونة في الأعلى. يُمنع في هذه الخزانات الخلط الكامل لأنه يؤدي إلى انهيار مردود الخزان. الماء المبرد يزود من أسفل الخزان والماء الراجع يأتي من الأعلى. هناك يجب أن تكون درجة حرارة الماء المبرد أكبر من $(4^{\circ}\text{C} = 39.2^{\circ}\text{F})$.



الشكل (6 - 9) التخزين باستخدام السيفون.

2.2.6 أنظمة تخزين الجليد (Ice Storage System).

تمتاز أنظمة تخزين الجليد عن أنظمة تخزين الماء البارد بأن 1) كمية الطاقة المخزنة أكبر نتيجة التحول الطوري للمادة أي أن حجم الخزان ينقص بمقدار 20% و 2) تزويد الحمل التبريدي بدرجة حرارة ثابتة تساوي درجة حرارة ذوبان الجليد. من مساوئ أنظمة تخزين الجليد:

- المردود المنخفض.
- تعقيد عملية تشكيل الجليد.
- تمدد الماء عند التجمد وبالتالي تشكل إجهادات ميكانيكية على الخزان.
- انخفاض في معامل انتقال الحرارة للجليد.
- تكون كلفة التخزين مقبولة عند استطاعات أقل من $(1000 \text{ ton} - \text{hour})$.

هناك مجموعة من الطرق المستخدمة في تشكيل الجليد وهي:

✓ قطاعة الجليد (*Ice Shedders*). في هذه الطريقة نقوم على صنع الجليد على سطح مبخرة ما في دراة التبريد ثم نفصل هذه الطبقة بطريقة ميكانيكية ونخزن الجليد في خزان منفصل.

✓ ذوبان الجليد الخارجي (*External Melt Ice-on-Coil*). يتم في هذه الطريقة تشكل الجليد على سطح أنابيب المبخرة بسماكة معينة التي تصل عند الحمل الكامل بين 3 إلى 4 سم وعند هذه الحالة تكون كمية الجليد 65% من حجم الخزان و35% من الماء المبرد. عند دوران الماء العائد من الحمل يبدأ الجليد بالذوبان من السطح الخارجي للجليد باتجاه سطح نبوية المبخرة كما في الشكل (6 - 10) لذلك يسمى بالذوبان الخارجي. في الذوبان الخارجي يكون هناك نوعان من وسائط التبريد، المحلول الملحي (غليكول - ماء بنسبة معينة) يدور في دارة مغلقة وهي دارة أنابيب المبخرة لتشكيل الجليد على سطوح الأنابيب، والماء العائد من دارة الحمل، الدارة المفتوحة، بدرجة حرارة مرتفعة نسبياً.

فوائد الذوبان الخارجي:

- يتم تزويد الماء المبرد إلى الحمل التبريدي بدرجة حرارة تصل إلى أقل من $(1.1^{\circ}\text{C} = 34^{\circ}\text{F})$.
- كون دارة الماء العائد مفتوحة فيمكن أن نغير من تدفقه وبالتالي التجاوب السريع مع الحمل التبريدي المطلوب. كمية ذوبان الجليد تكون ثابتة عندما يكون الزمن من 8 إلى 10 ساعات وسريعة عندما يكون الزمن من 1 إلى 2 ساعة.
- يبين الشكل (6 - 11) شكل حالة الذوبان الخارجي في الحالة السريعة والحالة الطبيعية. نلاحظ في كلتا الحالتين استقرار درجة حرارة الماء المبرد الخارج (*Leaving Ice Water*)

من الخزان مع زيادة نسبة الذوبان ثم تبدأ بالارتفاع بعد فترة زمنية معينة. في حالة الذوبان السريع (*Fast Melt*) يكون الارتفاع في درجة الحرارة (T_{out}) أكبر.

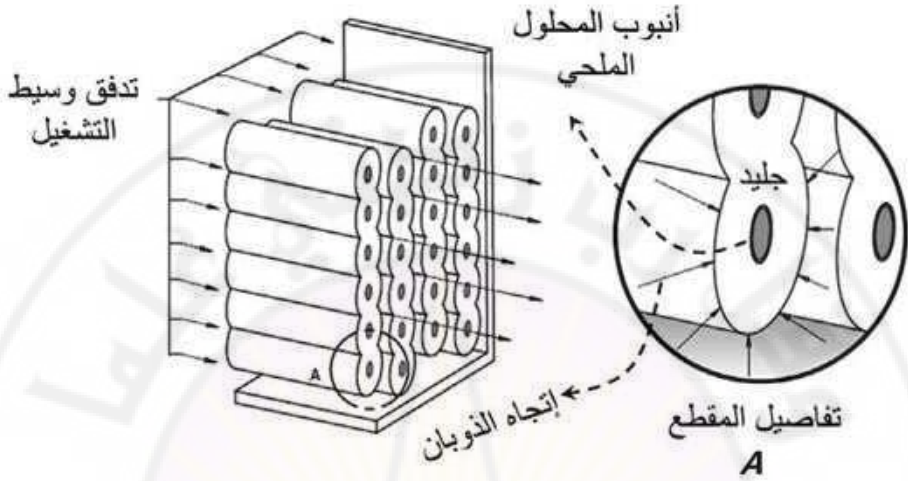
مساوئ الذوبان الخارجي:

- الماء العائد معرض الضغط الخارجي وبالتالي يجب أن يكون دخول الماء في الأعلى وخروجه من الأسفل.
- المضخة يجب أن تكون على خط الخروج.

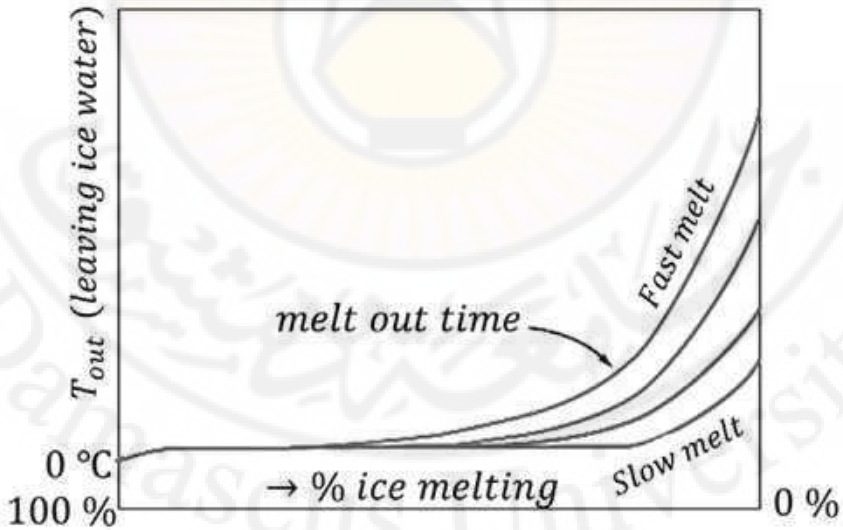
✓ ذوبان الجليد الداخلي (*Internal Melt Ice-on-Coil*). يتم في هذه الطريقة تشكل الجليد على سطح أنابيب المبخرة بنفس سماكة الذوبان الخارجي وتكون كمية الجليد في هذه الحالة من 65% إلى 80% من حجم الخزان والباقي ماء مبرد. يبدأ الجليد بالذوبان من سطح أنبوب المبخرة (السطح الخارجي للأنبوب) باتجاه الخارج كما في الشكل (6 - 12) لذلك يسمى بالذوبان الداخلي. الأنابيب الموجودة في مبخرة الذوبان الداخلي متقاربة أكثر من حالة الذوبان الخارجي ويُسمح للجليد بتشكيل جسور بين الأنابيب. هنا يكون المحلول الملحي (غليكول - ماء) هو المحلول الوحيد في حالة الشحن (تشكيل الجليد) *Charging* والتفريغ (*Discharging* ذوبان الجليد).

فوائد الذوبان الداخلي:

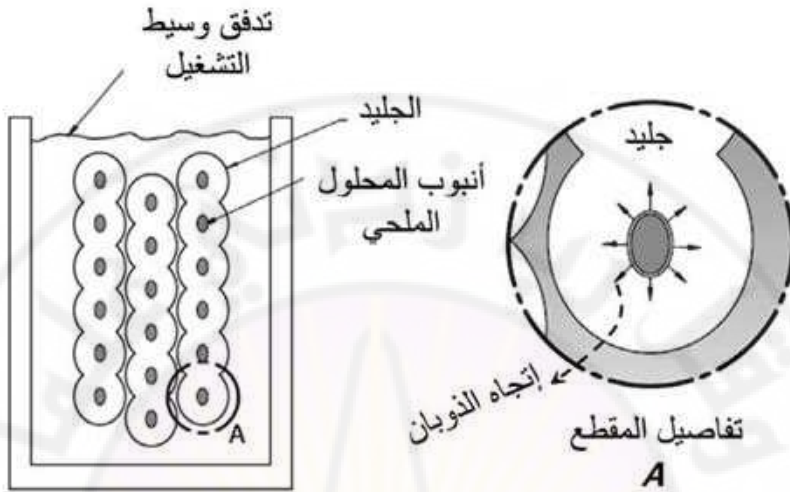
- الدارة مغلقة.
- الماء الموجود في الخزان ثابتة لا تتغير ولا يتم تدويرها في دارة الحمل.
- درجة حرارة المحلول الملحي الخارجة من الخزان عند التفريغ تكون عادة بحدود ($3^{\circ}\text{C} = 37.4^{\circ}\text{F}$) وهي أعلى من درجة حرارة الذوبان الخارجي.



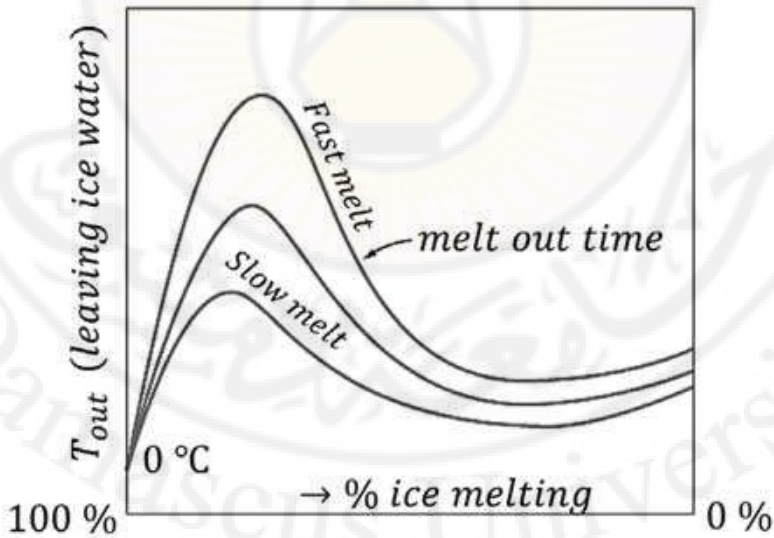
الشكل (6 - 10) الذوبان الخارجي.



الشكل (6 - 11) حالة الذوبان الخارجي.



الشكل (6 - 12) الذوبان الداخلي.



الشكل (6 - 13) حالة الذوبان الداخلي.

يبين الشكل (6 - 13) شكل حالة الذوبان في الحالة السريعة والحالة الطبيعية. نلاحظ في كلتا الحالتين أن درجة حرارة الماء المبرد الخارج من الخزان ترتفع مع زيادة نسبة الذوبان ثم تستقر عند درجة حرارة معينة. في الحالة السريعة يكون الارتفاع في درجة الحرارة أكبر.

مساوئ الذوبان الداخلي:

- تدفق المحلول الملحي محدودة ضمن الدارة المغلقة بسبب الضياع الطاقى (فرق الضغط) الناتج عن الاحتكاك المتولد ضمن الأنابيب وبالتالي التجاوب مع التغيرات في الحمل التبريدي تكون غير سريعة.

✓ كبسولات الجليد (*Ice Capsules*). في هذه الطريقة يملأ الخزان بكبسولات كروية ذات جدران رقيقة ومرنة (بولي إيثيلين) لتجاوب مع تمدد الماء عند التجمد.

✓ خليط من الجليد والماء المبرد (*Ice Slurry*). في هذه الأنظمة يبقى الماء المبرد في الحالة الطورية له لا يتم تجميده بشكل كامل.

3.2.6 أنظمة التخزين باستخدام المحاليل الملحية اليوتكتيكية (*Eutectic Salts Storage System*).

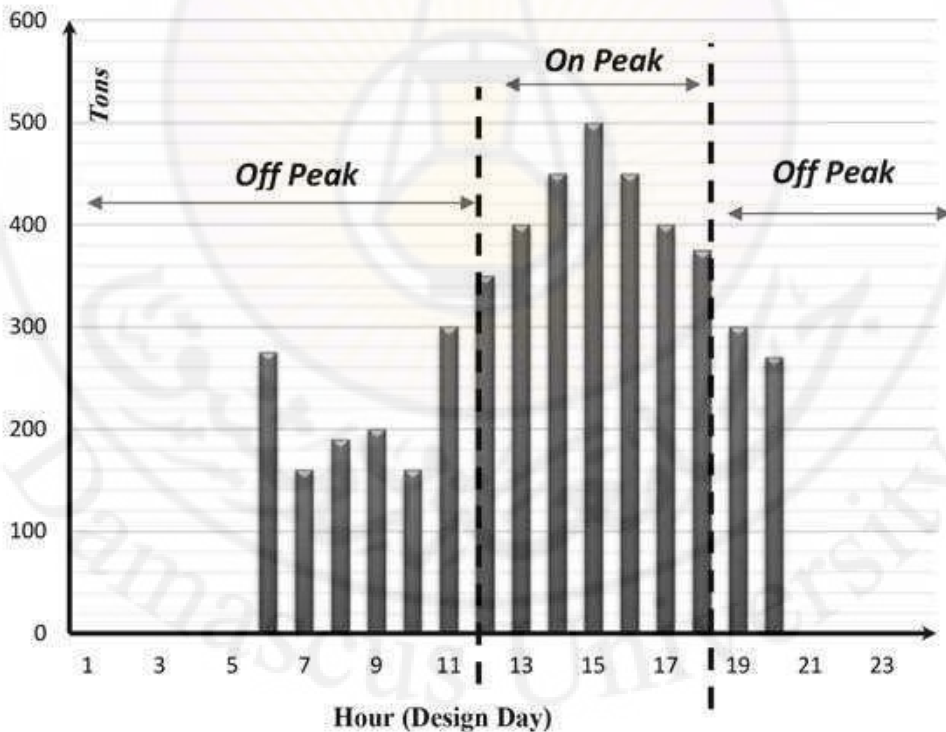
تحتوي هذه الأنظمة على محلول ملحي ضمن كبسولات لمنع خلطها مع الماء المبرد. درجة حرارة التحول الطوري لهذه المحاليل أعلى من تجمد الماء وتصل إلى $(9^{\circ}\text{C} = 47 \text{ to } 48^{\circ}\text{F})$. يتم تبريد هذه الكبسولات بدرجة حرارة تصل إلى $(5^{\circ}\text{C} = 40^{\circ}\text{F})$. من فوائد هذه الأنظمة أنها تحتاج إلى حجم أقل من 30 إلى 50% من حجم خزان الماء البارد والقدرة التخزينية لها أقل وهي غالية الثمن.

3.6 اختيار نظام التخزين.

لاختيار نظام التخزين المناسب لأي تطبيق يجب علينا أن نقوم على معرفة نوعية الحمل المطلوب من المبرد (*Chiller*) لتغطية الحمل الحراري (التبريدي في هذه الحالة) وبالتالي يجب علينا العمل على:

(1) إيجاد هيكليّة الحمل التبريدي (*Cooling Load Profile*) المطلوب في التطبيق،

(2) تقدير متطلبات الحمل التبريدي في وقت الذروة (*Peak Cooling Load Requirement*).

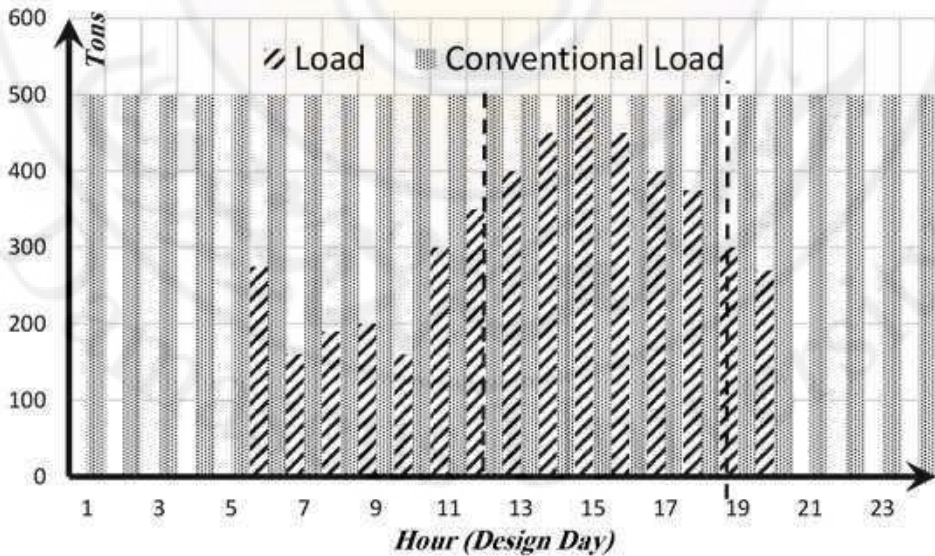


الشكل (6 - 14) الحمل التبريدي الساعي.

الجدول (6 - 1) الحمل التبريدي الساعي.

الوقت (hour)	درجة الحرارة (°C)	الحمل التبريدي (tons)	
1	26	0	Off-Peak Charging
2	24	0	
3	23	0	
4	24	0	
5	25	0	
6	26	275	
7	27	160	
8	27	190	
9	28	200	
10	29	160	
11	30	300	
12	31	350	On Peak - Discharging
13	32	400	
14	33	450	
15	34	500	
16	34	450	
17	34	400	
18	33	375	
19	32	300	
20	30	270	
21	29	0	Off-Peak Charging
22	28	0	
23	27	0	
24	27	0	
Total Load (all hours)		4780	
Total on-peak (12 to 8 PM)		3495	
Total off-peak		1285	

يجب على المبرد أن يغطي الحمل التبريدي المطلوب في كل الأوقات. في حال استخدام الخزان الحراري التبريدي فإن المبرد يجب أن يعمل 24 ساعة بدلاً من العمل فترة زمنية معينة لتغطية الحمل التبريدي، لذلك يقسم عمل المبرد في هذه الحالة إلى أوقات الذروة *on-peak* (تفريغ الخزان *Discharging*) بين الساعة 12 ظهراً إلى الساعة الثامنة مساءً وإلى أوقات بعيدة عن الذروة *off-peak* (شحن الخزان *Charging*) بين الساعة الثامنة مساءً إلى الساعة 12 ظهراً من اليوم التالي. هذه الأوقات قد تتغير بحسب التطبيق المطلوب. يتم حساب الحمل التبريدي الساعي للتطبيق (يدوياً أو حاسوبياً) لكي نحصل على الحمل الأعظمي. يبين الجدول (6 - 1) هيكلية الحمل التبريدي الساعي وفترات الشحن والتفريغ المطلوبة في التطبيق، كما يبين الشكل (6 - 14) مخطط الحمل الساعي للتطبيق. الحمل التبريدي الأعظمي المبين في الجدول هو (500 tons) والحمل في الأوقات البعيدة عن الذروة هو (1285 ton - hour) والحمل في أوقات الذروة (3495 ton - hour) والحمل الكلي (4780 ton - hour). هناك أربع طرق لتغطية الحمل التبريدي المبين في الجدول السابق.



الشكل (6 - 15) تغطية الحمل بالطريقة التقليدية.

الجدول (6 - 2) الحمل التبريدي الساعي وحمل المبرد.

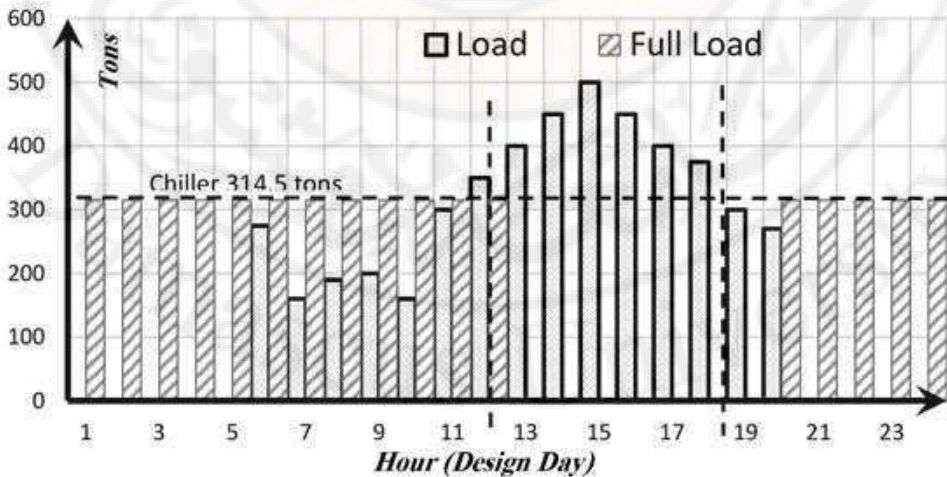
الوقت (hour)	درجة الحرارة (°C)	الحمل التبريدي (tons)	المبرد (tons)	الطاقة غير المستخدمة (tons)
1	26	0	500	لا يعمل
2	24	0	500	لا يعمل
3	23	0	500	لا يعمل
4	24	0	500	لا يعمل
5	25	0	500	لا يعمل
6	26	275	500	225
7	27	160	500	340
8	27	190	500	310
9	28	200	500	300
10	29	160	500	340
11	30	300	500	200
12	31	350	500	150
13	32	400	500	100
14	33	450	500	50
15	34	500	500	0
16	34	450	500	50
17	34	400	500	100
18	33	375	500	125
19	32	300	500	200
20	30	270	500	230
21	29	0	500	لا يعمل
22	28	0	500	لا يعمل
23	27	0	500	لا يعمل
24	27	0	500	لا يعمل
Total Load (all hours)		4780	12000	2720

1.3.6 الطريقة الأولى - الحمل التقليدية *Conventional Load*:

تقوم هذه الطريقة باستعمال مبرد باستطاعة تبريدية أعظمية (500 ton) من دون استعمال خزان حراري لتغطي الحمل المطلوب على مدار 24 ساعة كما هو واضح في الشكل (6 - 15). بفرض أن الاستهلاك الطاقوي الكهربائي للمبرد بحسب الصانع هو (0.6 kW/ton) مضافاً إليه استطاعة المضخات المرافقة فإن الطاقة الكهربائية المستجرة منه هي (2868 kWh = 0.6 * 4780) وتكون الطاقة المستجرة في أوقات الذروة هي (2097 kWh) أي مايقارب 73% من الحمولة الكلية.

2.3.6 الطريقة الثانية - الحمل الكامل *Full Storage*:

هنا نطفئ المبرد في أوقات الذروة ونستعمل كامل حمولة التخزين لتغطية الحمل التبريدي، أي أن المبرد سيعمل في الأوقات البعيدة عن الذروة لتخزين كامل الحمل المطلوب (4780 ton - hour) خلال 16 ساعة (من الساعة الثامنة مساءً إلى 12 ظهراً من اليوم التالي).



الشكل (6 - 16) تغطية الحمل الكامل.

الجدول (6 - 3) الحمل التبريدي الساعي وحمل المبرد في الاوقات البعيدة عن الذروة.

الوقت (hour)	درجة الحرارة (°C)	الحمل التبريدي (tons)	حمل المبرد (tons)	
1	26	0	314.5	Charging
2	24	0	314.5	
3	23	0	314.5	
4	24	0	314.5	
5	25	0	314.5	
6	26	275	314.5	
7	27	160	314.5	
8	27	190	314.5	
9	28	200	314.5	
10	29	160	314.5	
11	30	300	314.5	
12	31	350	0	Discharging
13	32	400	0	
14	33	450	0	
15	34	500	0	
16	34	450	0	
17	34	400	0	
18	33	375	0	
19	32	300	0	
20	30	270	0	
21	29	0	314.5	Charging
22	28	0	314.5	
23	27	0	314.5	
24	27	0	314.5	
Total Load (all hours)		4780	4780	

إذا فرضنا أن مردود التخزين الكلي هو 95% فتصبح استطاعة المبرد، كما هو واضح في الشكل (6 - 16)، على مدار الأوقات البعيدة عن الذروة:

$$\text{Chiller tonnage} = \frac{4780 \text{ ton} - \text{hour}}{16 \text{ hours} * 0.95} = 314.5 \text{ tons}$$

يعطي الجدول (6 - 3) حمل المبرد في الأوقات البعيدة عن الذروة والذي يساوي الحمل التبريدي في أوقات الذروة. تكون الطاقة الكهربائية المستجرة منه هي نفسها المستجرة في الحمل التقليدي. نلاحظ أن استطاعة المبرد انخفضت بمقدار 37.1% وبالتالي السعر المبرد قد انخفض بنفس المقدار. لو كان المطلوب أن يكون حمل المبرد فقط ليغطي كل أوقات الحمل التبريدي، أي أن المبرد يعمل خلال 9 ساعات فقط (من الساعة الثامنة مساءً إلى الخامسة صباحاً من اليوم التالي وليس 16 ساعة كما ورد سابقاً) فتكون استطاعة المبرد:

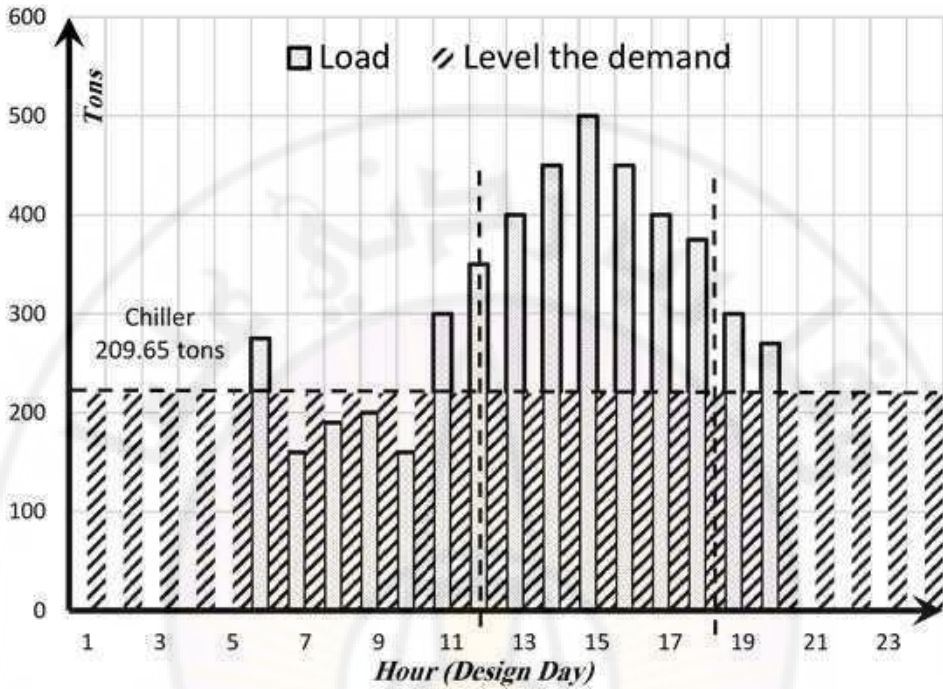
$$\text{Chiller tonnage} = \frac{4780 \text{ ton} - \text{hour}}{9 \text{ hours} * 0.95} = 559 \text{ tons}$$

وتكون الطاقة الكهربائية المستجرة هي نفسها ولكن المبرد أصبح أكبر والكلفة أصبحت أكبر. يجب الانتباه بأن سعر التكلفة الكهربائية في الأوقات البعيدة عن الذروة قليلة بالمقارنة مع أوقات الذروة وبالتالي الفرق هو الذي يقرر إمكانية استخدام هذه الطريقة.

3.3.6 الطريقة الثالثة - تعويض الحمل (*Level the load (Partial Load)*)

يعمل كل من المبرد والخزان الحراري معاً لتغطية الحمل التبريدي المطلوب في كل الأوقات، في الفترة التي يعطي فيها المبرد حملاً أكبر من الحمل التبريدي، نقوم بتخزين الفارق ضمن الخزان والعكس صحيح كما في الشكل (6-17) أي أن حمل المبرد خلال 24 ساعة يكون:

$$\text{Chiller tonnage} = \frac{4780 \text{ ton} - \text{hour}}{24 \text{ hours} * 0.95} = 219.65 \text{ tons}$$



الشكل (6 - 17) تغطية بالتعويض.

4.3.6 الطريقة الرابعة - محدودية الطلب على الحمل *Demand Limiting*.

نقوم في هذه الطريقة بتحديد حجم خزان حراري أكبر لأن أوقات الذروة تكون كبيرة ولا يمكن تغطيتها بواسطة المبرد بشكل كامل وهنا يعمل المبرد باستطاعة مخفضة مع الخزان الحراري لتغطية الحمل التبريدي. كمية الطاقة التبريدية المستجرة من التخزين في وقت الذروة إلى الطاقة التبريدية المخزنة في أوقات بعيدة عن الذروة تسمى بمردود التخزين وهو بحدود 95% لنظام التخزين بالجليد و 90% إلى 95% لنظام تخزين الماء البارد.

$$\text{Storage efficiency} = \frac{\text{Energy On} - \text{Peak Discharge}}{\text{Energy off} - \text{Peak Charge}}$$

الجدول (6 - 4) الحمل التبريدي الساعي وحمل المبرد في كافة الاوقات.

الوقت (hour)	درجة الحرارة (°C)	الحمل التبريدي (tons)	حمل المبرد (tons)	الفرق (tons)	
1	26	0	209.65	-219.65	Charging
2	24	0	209.65	-219.65	
3	23	0	209.65	-219.65	
4	24	0	209.65	-219.65	
5	25	0	209.65	-219.65	
6	26	275	209.65	55.35	
7	27	160	209.65	-59.65	
8	27	190	209.65	-29.65	
9	28	200	209.65	-19.65	
10	29	160	209.65	-59.65	
11	30	300	209.65	80.35	
12	31	350	209.65	130.35	Discharging
13	32	400	209.65	180.35	
14	33	450	209.65	230.35	
15	34	500	209.65	280.35	
16	34	450	209.65	230.35	
17	34	400	209.65	180.35	
18	33	375	209.65	155.35	
19	32	300	209.65	80.35	
20	30	270	209.65	50.35	
21	29	0	209.65	-219.65	Charging
22	28	0	209.65	-219.65	
23	27	0	209.65	-219.65	
24	27	0	209.65	-219.65	
Total Load (all hours)		4780	4780		

4.6 طرق التحكم بأنظمة التخزين التبريدية.

استخدام الماء المبرد يؤدي إلى تقليل الأنابيب المستخدمة في نقل الوسيط ويخفض أيضا من استطاعة المضخات ووحدات المعالجة المستخدمة.

استخدام نظام تخزين بالجليد بدرجة حرارة تزويد ($2^{\circ}\text{C} = 36^{\circ}\text{F}$) وماء عائد ($13^{\circ}\text{C} = 54^{\circ}\text{F}$) بالمقارنة مع نظام تبريد تقليدي بدرجة حرارة تزويد ($7^{\circ}\text{C} = 44^{\circ}\text{F}$) وعائد ($13^{\circ}\text{C} = 36^{\circ}\text{F}$) يتطلب نصف التدفق وأقطار أنابيب أقل ومضخات باستطاعة أقل، تنقسم طرق التحكم بأنظمة التبريد للحصول على درجات الحرارة المطلوبة إلى:

- تكون جليد فقط (*Ice Build Mode*).
- تبريد مباشر مع مبرد فقط (*Direct Cooling Mode, Chiller Only*).
- تبريد مع مبرد وتشكيل جليد (*Chiller and Ice Storage Mode*).
- تبريد مع جليد فقط (*Ice Melt Only*).
- تشكيل ثلج مع تبريد (*Ice Build and Cooling*).

1.4.6 طرق التحكم بالذوبان الداخلي.

تمتاز طرق التحكم بالذوبان الداخلي ببساطتها حيث تتألف الدارة من مضخة أولية لمحول الغليكول (*Glycol Primary Pump, G_P*) ومضخة ثانوية لمحول الغليكول (*Glycol Secondary Pump, G_S*) لأن الغليكول هو الذي ينقل الحرارة إلى الحمل التبريدي مباشرة أو عبر مبادل حراري ثانوي، وصمامي تحكم تناسبيين (*Modulating Control Valve, CV1, CV2*) بثلاثة مداخل و حساس حرارة على الخط العائد (الراجع) (*TS*) مضخة الهواء التحريضية (*Air Agitation Pump*) ومبرد لتشكيل الجليد وخزان لتخزين الجليد.

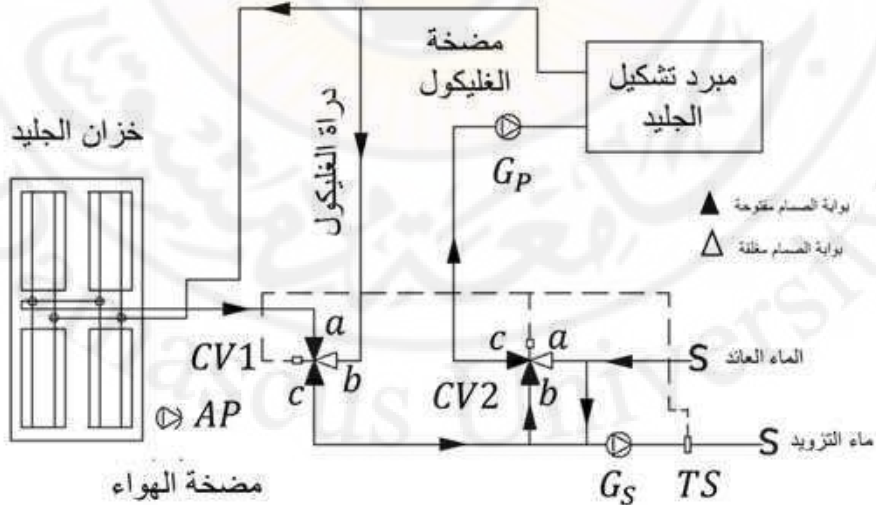
• تكون جليد فقط (Ice Build Mode). يدور الغليكول ضمن خزان الجليد لتكوين الطاقة اللازمة عندما تكون درجة حرارة الغليكول أخفض من درجة حرارة تشكل الجليد قد تكون هذه الدرجة بحدود (-6°C) أو أقل لتحقيق الحمل الكامل للخزان. من أجل أن يبقى المبرد في حالة عمل نقوم بالحفاظ على درجة حرارة الخروج من المبرد في حدود ($1.1^{\circ}\text{C} = 2^{\circ}\text{F}$) تحت درجة الحرارة النهائية.

حالة العمل:

نقوم بوضع درجة حرارة تشغيل المبرد ($-6.67^{\circ}\text{C} = 20^{\circ}\text{F}$) لمحلول الغليكول العامل فيه، تكون مضخة (G_P) في حالة تشغيل ومضخة (G_S) ومضخة (AP) في حالة توقف. صمامات التحكم تكون بالوضعية التالية:

(CV1 ports $a \rightarrow c$, CV2 ports $b \rightarrow c$)

تعمل مضخة الهواء التحريضية في بعض الأحيان لمدة ساعتين لتحفيز تكون الجليد على الأنابيب، كما في الشكل (6 - 18).



الشكل (6 - 18) دائرة تحكم تكون الجليد في الذوبان الداخلي.

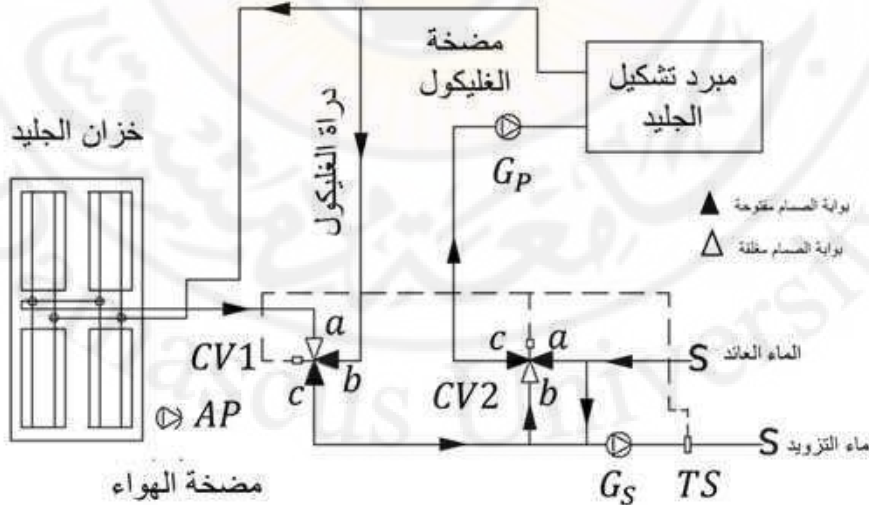
- تبريد مباشر مع مبرد فقط (Direct Cooling Mode, Chiller Only).
وظيفة التبريد المباشر هو تزويد الحمل التبريدي بالاستطاعة المطلوبة عن طريق المبرد. تستعمل هذه الطريقة بعد وصول الخزان إلى الحمل المطلوب أي تشكل الجليد بالكامل وقبل الوصول إلى أوقات الذروة عندما تكون أسعار الطاقة الكهربائية منخفضة.

حالة العمل:

ن وضع درجة حرارة تشغيل المبرد ($5.56^{\circ}\text{C} = 42^{\circ}\text{F}$) لمحلول الغليكول العامل فيه على سبيل المثال، تكون مضختا الغليكول (G_P, G_S) في حالة تشغيل ومضخة (AP) في حالة توقف. صمامات التحكم تكون بالوضعية التالية:

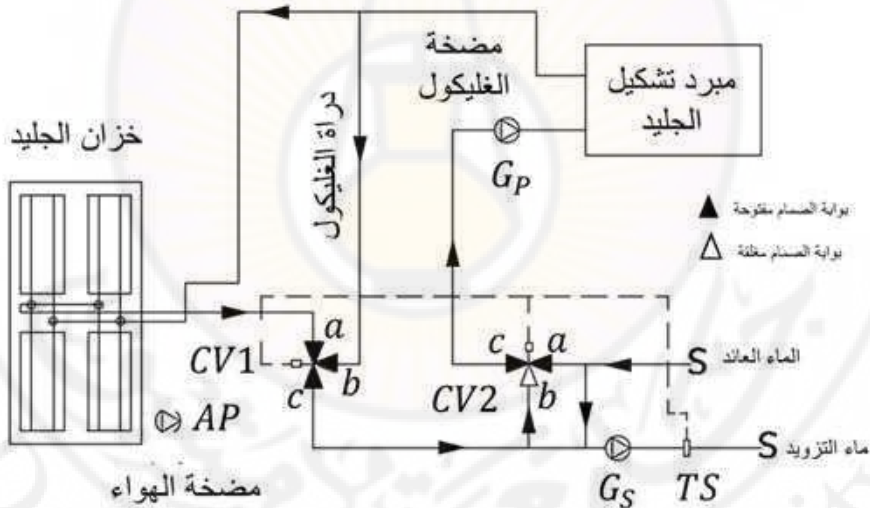
(CV1 ports $b \rightarrow c$, CV2 ports $a \rightarrow c$)

كما في الشكل (6 - 19). عندما يتحسس حساس درجة الحرارة (TS) لارتفاع درجة الحرارة يقوم الخزان بتعويض الطاقة المطلوبة.



الشكل (6 - 19) تبريد مباشر مع مبرد فقط في الذوبان الداخلي.

• تبريد مع مبرد وتشكيل جليد (Chiller and Ice Storage Mode). من أجل حمل جزئي (Partial storage system)، يقوم المبرد بالعمل مع نظام التخزين لتغطية الحمل التبريدي، يمكن وضع درجة حرارة الغليكول الخارج من المبرد بحدود $(8.55^{\circ}\text{C} = 47.4^{\circ}\text{F})$. إذا كان الفرق في درجات الحرارة بين العائد والتزويد $(11.1^{\circ}\text{C} = 20^{\circ}\text{F})$ ، فسيقوم المبرد المستخدم بتخفيض درجة حرارة الوسيط من $(14.1^{\circ}\text{C} = 57.4^{\circ}\text{F} \rightarrow 8.55 = 47.4^{\circ}\text{F})$ ثم يقوم نظام التخزين بتوفير درجة الحرارة النهائية $(3^{\circ}\text{C} = 37.4^{\circ}\text{F})$. وضع المبرد قبل الخزان يسمح بدرجات حرارة أعلى للغليكول وبالتالي معامل أداء أفضل.



الشكل (6 - 20) تبريد مع مبرد وتشكيل جليد في الدوبان الداخلي.

حالة العمل:

نوضع درجة حرارة تشغيل المبرد $(8.55^{\circ}\text{C} = 47.4^{\circ}\text{F})$ لمحلول الغليكول العامل فيه، على سبيل المثال، تكون مضختا الغليكول (G_p, G_s) في حالة تشغيل ومضخة (AP) في حالة

توقف. يكون الصمام الأول (CV1) في حالة فتح وإغلاق دائم بحسب الإشارة القادمة من حساس الحرارة (TS) لتوفير درجة الحرارة المطلوبة ($3^{\circ}\text{C} = 37.4^{\circ}\text{F}$) كما في الشكل (6 - 20) أما الصمام الثاني فيكون بالوضعية التالية:

(CV2 ports a $\rightarrow$ c)

- تبريد مع جليد فقط (Ice Melt Only). نقوم بتزويد الحمل التبريدي من الخزان فقط، المبرد وكافة مكوناته في حالة توقف، فقط مضختا الغليكول (G_P, G_S) في حالة عمل.

حالة العمل:

المبرد في حال توقف. يكون الصمام الأول (CV1) في حالة فتح وإغلاق دائم بحسب الإشارة القادمة من حساس الحرارة (TS) لتوفير درجة الحرارة المطلوبة كما في الشكل السابق أما الصمام الثاني فيكون بالوضعية التالية:

(CV2 ports a $\rightarrow$ c)

- تشكيل ثلج مع تبريد (Ice Build and Cooling). في بعض الحالات يكون هناك حمل تبريدي مطلوب ليلاً أو في أوقات لا عمل فيها، لذلك نغطي ذلك الحمل بإغلاق وفتح الصمام الثاني (CV2) وفتحه حسب الحاجة لمزج الغليكول الراجع في الدارة الفرعية وإعادته إلى المبرد. يجب أن لا يزيد الحمل التبريدي عن 10% من الحمل الكلي المحسوب.

2.4.6 طرق التحكم بالذوبان الخارجي.

تتألف دارة الذوبان الخارجي من دارتين منفصلتين تماماً عن بعضهما البعض من حيث وسيط التشغيل وترتبطان بواسطة مبادل حراري:

• الدارة الأولى هي دراة الجليد (*Ice Water (IW) Loop*) والمؤلفة من مبرد تشكيل الجليد المناسب ومضخة وحيدة لمحول الغليكول (*Glycol Primary Pump, G_P*) لأن الغليكول، كوسيط ناقل للحرارة، يدور في دارة مغلقة تماماً تحتوي على صمام ثلاثي تناسبي (*Modulating Control Valve, CV1*) وعلى مضخة هواء (*Air Agitation Pump*) وخزان لتخزين الجليد.

• الدارة الثانية هي دارة الحمل التبريدي (*Chilled Water (CW) Loop*) المكونة من مبرد تقليدي مستقل ومبادل حراري لتبادل الطاقة مع دارة الجليد ومضخة الحمل التبريدي (*Cilled Water Pump, CW_P*) وحساس حرارة على الخط العائد (الراجع) (*TS*) يرتبط مباشرة مع صمامي التحكم الثلاثي التناسبي. نلاحظ أن وضع المبرد التقليدي لدارة الحمل التبريدي هو قبل المبادل الحراري وذلك لرفع مردود المبرد نفسه.

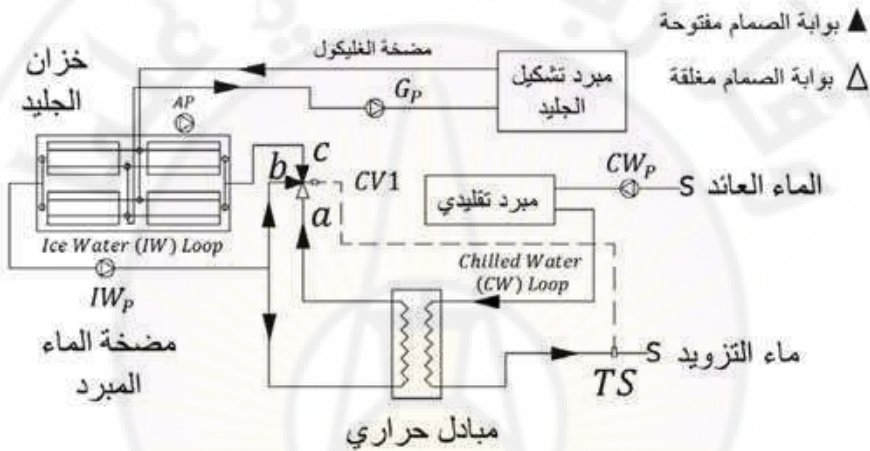
• تكون جليد فقط (*Ice Build Mode*). يدور الغليكول ضمن دارة تشكيل الجليد لتكوين الطاقة اللازمة عندما تكون درجة حرارة الغليكول أخفض من درجة حرارة تشكل الجليد، فقد تكون هذه الدرجة بحدود (-6°C) أو أقل لتحقيق الحمل الكامل للخزان. من أجل أن يبقى المبرد في حالة عمل دائم، نختار درجة حرارة الوسيط الخارج من المبرد تحت درجة الحرارة النهائية بحدود ($1.1^{\circ}\text{C} = 2^{\circ}\text{F}$) أي تكون درجة الحرارة على لوحة المبرد (-7°C).

حالة العمل:

بوضع درجة حرارة تشغيل المبرد ($-6.67^{\circ}\text{C} = 20^{\circ}\text{F}$) لمحول الغليكول، تكون مضخة (*G_P*) في حالة تشغيل ومضخة (*IW_P*) ومضخة (*AP*) في حالة توقف، وتكون صمامات التحكم بالوضعية التالية:

(CV1 ports $b \rightarrow c$)

تعمل مضخة الهواء في بعض الأحيان لمدة ساعتين لتحفيز تكون الجليد على الأنابيب، كما في الشكل (6 - 21).



الشكل (6 - 21) تكون جليد فقط في الذوبان الخارجي.

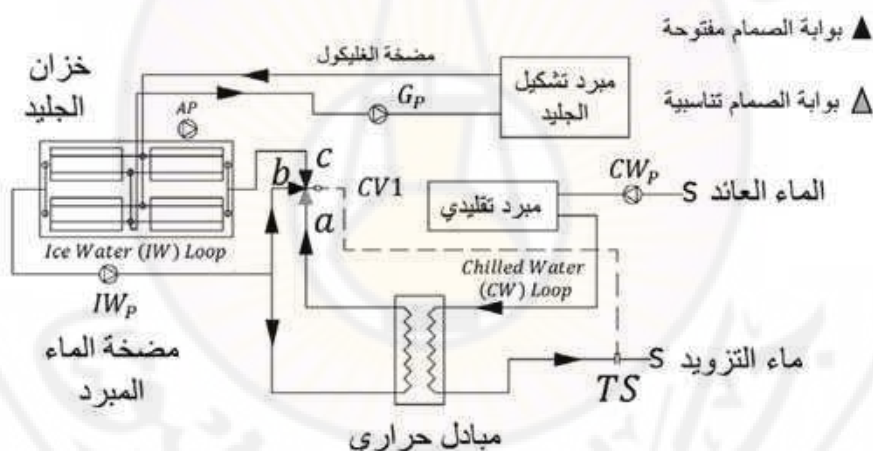
- تبريد مباشر مع المبرد التقليدي فقط (Direct Cooling Mode, Chiller Only). يقوم المبرد التقليدي والموجود على دائرة الحمل التبريدي بالعمل على تغطية الحمل المطلوب.

حالة العمل:

دائرة تشكيل الجليد في وضع العمل، درجة حرارة خروج الماء من المبرد التقليدي هي $5.56^{\circ}\text{C} = 42^{\circ}\text{F}$ على سبيل المثال وليس الحصر. مضخة الماء البارد في وضع تشغيل ($CW_p = ON$) ومضخة الماء المبرد في وضعية عدم تشغيل ($IW_p = OFF$) ولا يوجد تبادل حراري بين الدائرتين والصمام الثلاثي يكون في الحالة:

عندما تبدأ درجة حرارة ماء التزويد في الارتفاع عن الحدود المطلوبة أي في الدخول إلى أوقات الذروة، يقوم الحساس (TS) بتحريك الصمام الثلاثي بشكل تناسبي (أي حسب الطلب) إلى الوضعية:

تعمل مضخة الهواء في بعض الأحيان لمدة ساعتين لتحفيز تكون الجليد على الأنابيب، كما في الشكل (6 - 22).



الشكل (6 - 22) تبريد مباشر مع المبرد التقليدي فقط في الذوبان الخارجي.

- تبريد مع مبرد تقليدي وتشكيل جليد (Chiller and Ice Storage Mode). هنا يقوم المبرد التقليدي بخفض درجة حرارة الماء العائد من (13.3°C = 56°F) إلى (7.78°C = 46°F) للحفاظ على مردود المبرد التقليدي، تقوم مضخة الماء المبرد بتزويد

ماء بدرجة حرارة ($1.1^{\circ}\text{C} = 34^{\circ}\text{F}$) إلى المبادل الحراري حيث يتم خفض درجة حرارة الماء البارد في دارة الحمل من ($7.78^{\circ}\text{C} = 46^{\circ}\text{F} \rightarrow 2.22^{\circ}\text{C} = 36^{\circ}\text{F}$).

حالة العمل:

دراة الجليد في وضعية عدم التشغيل، مضخة الهواء في حالة عمل للمساعدة في ذوبان الجليد، المبرد التقليدي يزود الماء بدرجة حرارة ($7.78^{\circ}\text{C} = 46^{\circ}\text{F}$) ومضخة الماء المبرد والماء البارد تكونان في حالة عمل، يقوم حساس الحرارة بالتحكم بالصمام الثلاثي التناسبي من أجل الحصول على ماء تزويد بدرجة حرارة ($2.22^{\circ}\text{C} = 36^{\circ}\text{F}$).

• تبريد مع جليد فقط (*Ice Melt Only*). كل الحمل التبريدي يزود من خزان الجليد فقط.

حالة العمل:

يكون كل من المبرد التقليدي ومبرد الجليد في وضعية عدم العمل، كل المضخات في حالة عمل، يقوم حساس الحرارة بتغيير وضعية الصمام الثلاثي للمحافظة على درجة حرارة تزويد ($2.22^{\circ}\text{C} = 36^{\circ}\text{F}$).



المصطلحات الإنكليزية

المصطلح بالإنكليزية	المصطلح بالعربية
A	
<i>Air Agitation Pump</i>	مضخة الهواء التحريضية
<i>Analytical Approximated Solutions</i>	الطرق التحليلية التقريبية
<i>Aquifer TES, ATES</i>	أحواض المياه الجوفية
B	
<i>Bomb Calorimetry</i>	كالوريمتري بحجم ثابت
<i>Borehole TES, BTES</i>	أحواض الثقوب الأرضية
C	
<i>Calorimetry</i>	الكالوريمتري
<i>Charging</i>	شحن
<i>Chilled Water Loop</i>	دائرة الماء البارد (ماء الحمل التبريدي)
<i>Chilled Water Storage System</i>	أنظمة تخزين الماء البارد
<i>Chiller and Ice Storage Mode</i>	تبريد مع مبرد وتشكيل جليد
<i>Coffee – Cup Calorimetry</i>	كالوريمتري بضغط ثابت
<i>Compressed Air Energy Storage (CAES)</i>	أنظمة تخزين الهواء المضغوط
<i>Concentrated Solar Plants</i>	الحقول الشمسية المركزة

<i>Congruent Melt</i>	ذوبان متجانس
<i>Conventional Load</i>	الحمل التقليدي
<i>Cooling Load Profile</i>	هيكلة الحمل التبريدي
<i>Cycling Stability</i>	الاستقرار الدوري
D	
<i>Differential Scanning Analysis (DSC)</i>	الماسح الكالوريمتري التفاضلي
<i>Differential Thermal Analysis (DTA)</i>	التحليل الحراري التفاضلي
<i>Direct Cooling Mode</i>	تبريد مباشر مع مبرد فقط
<i>Direct Two Tank System</i>	خزانات ذات تغذية مباشرة
<i>Discharging</i>	تفريغ
E	
<i>Electrochemical EES</i>	أنظمة التخزين الكيميائية-الكهربائية
<i>Encapsulated PCM Materials</i>	المواد المكبسلة (المغلقة)
<i>Endothermic Heat</i>	كمية الحرارة الممتصة
<i>Energy Minimum</i>	مبدأ انخفاض قيمة الطاقة الداخلية
<i>Energy Storage Systems (EES)</i>	نظم التخزين الطاقوي
<i>Entropy Maximum</i>	مبدأ تزايد للإنتروبي
<i>Eutectic</i>	المواد اليوتكتيكية

Exothermic Heat

كمية الحرارة المطروحة

External Melt Ice-on-Coil

ذوبان الجليد الخارجي

F

Fatty Acids

المواد الشحمية

Flywheel Energy Storage (FES)

أنظمة التخزين الحركية الدوارة

Full Storage

الحمل الكامل

Geothermal Energy (Boreholes)

طاقة جيوحرارية أرضية

H

Heat Collection Element

عناصر التسخين

Heat of Fusion

إنتالبي حرارة الانصهار

Heat Transfer Fluid (HTF)

وسيط نقل الحرارة

Homogeneous Nucleation

نويات متجانسة

Hybrid

هجين

I

Ice Build and Cooling

تشكيل ثلج مع تبريد

Ice Build Mode

تكون جليد فقط

Ice Capsules

كبسولات الجليد

Ice Melt Only

تبريد مع جليد فقط

<i>Ice Shedders</i>	قطاع الجليد
<i>Ice Slurry</i>	خليط من الجليد والماء المبرد
<i>Ice Storage System</i>	أنظمة تخزين الجليد
<i>Ice water Loop</i>	دائرة الماء المبرد (من الخزان)
<i>Imposed Temperature</i>	حرارة مفروضة
<i>Indirect Two Tank System</i>	خزانات ذات تغذية غير مباشرة
<i>Interface</i>	السطح الفاصل
<i>Internal Melt Ice-on-Coil</i>	ذوبان الجليد الداخلي
L	
<i>Latent</i>	كامن
<i>Liquid-Vapour Phase Change</i>	التغير الطوري بين الحالة السائلة والبخارية
M	
<i>Melting Enthalpy</i>	إنثالبي الذوبان أو التصلب
<i>Modulating valve</i>	صمام تناسبي
<i>Moving Boundary Problem</i>	ظاهرة الحد الفاصل المتحرك
<i>Multiple Tank Storage</i>	تخزين متعدد الخزانات
<i>Mushy Zone</i>	المنطقة الهشة

N

Nucleation Rate

نسبة النويات

O

Off-Peak Hour Periods

أوقات بعيدة عن الذروة

One-Dimensional

أحادي البعد

Organic Materials

المواد العضوية

P

Paraffin

البارافين

Partial Load

الحمل الجزئي

Peak Cooling Load Requirement

مطلبات الحمل التبريدي في وقت الذروة

Peak Hour Periods

في أوقات الذروة

Phase Change Materials (PCM)

مواد متحولة (متغيرة) الطور

Phase Change Temperature

درجة حرارة التغير الطوري

Phase Separation

الفصل في الطور

Photovoltaic Panels (PV)

المجمعات الشمسية الضوئية

Polyethylene glycol (PEG)

بولي إيثيلين غليكول

Pumped Hydro Storage, (PHS)

أنظمة تخزين الضخ المائية

S

<i>Salt Hydrates</i>	الأملاح المهدرجة
<i>Sensible</i>	محسوس
<i>Solar Parabolic Trough Plant</i>	الحقول الشمسية ذات القطع المكافئ
<i>Solar Pond/Lake</i>	الأحواض الشمسية
<i>Solid Rock bed TES, BTES</i>	أحواض المواد الصلبة
<i>Solid-Liquid Phase Change</i>	التغير الطوري في الحالة الصلبة
<i>Solid-Solid Phase Change</i>	التغير الطوري في الحالة الصلبة
<i>Stefan Condition</i>	شرط ستيفان
<i>Stefan Number</i>	عدد ستيفان
<i>Storage Tank with Siphon Baffles</i>	التخزين باستخدام السيفون
<i>Stratified Water Storage</i>	التخزين بالتطبيق الحراري
<i>Sub-cooling</i>	التبريد الدوني
<i>Sugar Alcohols</i>	المواد الكحولية السكرية
<i>T</i>	
<i>Thermal Analysis (TA)</i>	التحليل الحراري
<i>Thermal Conductivity Coefficient</i>	معامل التوصيل الحراري
<i>Thermal Diffusivity Coefficient</i>	معامل الانتشار الحراري
<i>Thermal Ice Storage</i>	أنظمة التخزين التبريدية

Thermocline

تدرج حراري

Thermocouples

جهاز قياس درجة الحرارة

Thermodynamic Potential Function

تابع ترموديناميكي طبيعي

Thermogravimetric Analysis (TGA)

التحليل الثقالي الحراري

المراجع العلمية

1. Fleischer, A. S., (2015), "*Thermal Energy Storage, Using Phase Change Materials, Fundamentals and Applications*," Springer Books, ISBN 978-3-319-20921-0.
2. Barnes, F. S. and Levine, J. G., (2011), "*Large Energy Storage Systems Handbook*," CRC Press, Taylor & Francis Group, ISBN 13-978-1-4200-8691-0.
3. Mehling, H. and Cabeza, L.F., (2008) "*Heat and Cold Storage with PCM, An up to date introduction into basics and applications*," Springer, ISBN 978-3-540-68556-2.
4. Huggins, R. A., (2010), "*Energy Storage*," Springer, ISBN 978-1-4419-1023-3.
5. Atkins, P., and de Paula, J., (2006), "*Physical Chemistry*," Eighth Edition, Oxford University Press, ISBN 978-0-1978-7007-22.
6. Naterer, G. F., (2003), "*Heat transfer in Single and Multiple Systems*," CRC Press, ISBN 0-8493-1032-6.
7. Vasilios, A. and Solomon, A. D., (1993), "*Mathematical Modeling of Melting and Freezing Processes*," Hemisphere Publishing Corp. ISBN 1-56032-125-3.
8. Gupta, S. C., (2003), "*The Classical Stefan Problem, Basic Concepts, Modelling and Analysis*," Elsevier Science BV, Vol 45, ISBN 0-444-51086-9.

9. Hatakeyama, T. and Liu, Z., (1998). “*Handbook of Thermal Analysis*,” John Wiley & Sons, ISBN 0-471-98363-2.
10. Brown, M. E., and Gallagher, P. K., (2003), “*Handbook of Thermal Analysis and Calormietry*,” Vol 1 &2, Elsevier B.V., ISBN 0-444-83086-8.
11. Stanford, H. W., (2003), “*HVAC Water Chillrs and Cooling Towers, Fundamental, Application, and Operation*,’ Marcel Dekker Inc, ISBN 0-8247-0992-6.
12. ASHRAE, Application Handbook, (2003), “*Therma Storage*,”.

المدققون العلميون

الأستاذ الدكتور المهندس سعيد الجراح.

الأستاذ الدكتور المهندس وجيه ناعمة.

الأستاذ الدكتور المهندس نصر ياسين.

المدقق اللغوي

الأستاذ المساعد الدكتور حمود يونس.

حقوق الطبع والترجمة والنشر محفوظة لمديرية الكتب والمطبوعات

نهاية الكتاب