

Termodinamik: Mühendislik Yaklaşımıyla, 5. Baskı
Yunus A. Çengel, Michael A. Boles
Çeviri Editörü: Ali PINARBAŞI
McGraw-Hill, 2008

Bölüm 15

KİMYASAL TEPKİMELELER

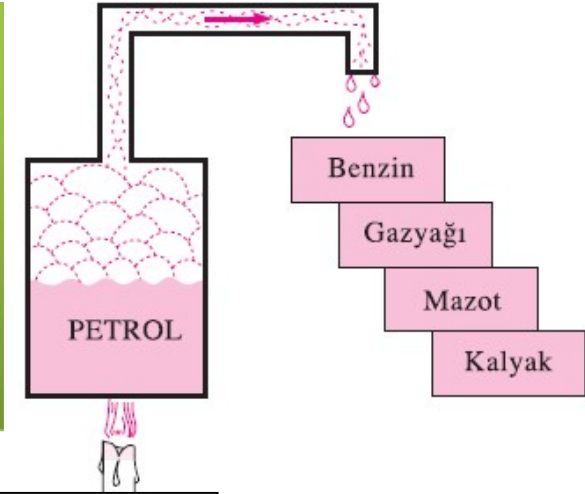
Prof. Dr. Ali PINARBAŞI

AMAÇLAR

- Yakıt ve yanma kavramını öğretmek
- Denkleştirilmiş kimyasal tepkime eşitliklerini belirlemek için tepkimeli sistemlere kütlenin korunumu yasasını uygulamak.
- Yakıt hava oranı, kuramsal hava yüzdesi ve çiğlenme sıcaklığı gibi yanma analizinde kullanılan parametreleri tanımlamak.
- Hem kararlı akış ile hacmi kontrol edilen hem de kütlesi sabit olan sistemler için enerji denklüklerini tepkimeli sistemlere uygulamak.
- Tepkime entalpisini, yanma entalpisini ve yakıtların ısı değerlerini hesaplamak.
- Tepkimeleri karışımların adyabatik alevlenme sıcaklıklarını belirlemek.
- Tepkimeli sistemlerin entropi değişimlerini ölçmek
- İkinci yasa açısından tepkimeli sistemleri analiz etmektir.

YAKITLAR VE YANMA

YAKIT: Isı enerjisi verecek şekilde yanabilen herhangi bir maddeye **yakıt** denir. En iyi bilinen yakıtlar esas olarak hidrojen ve karbondan meydana gelir. Onlara **hidrokarbon yakıtlar** denir ve C_nH_m genel formülü ile gösterilirler. Herfaza hidrokarbon yakıt bulunur. Örnek olarak kömür, gaz yağı ve doğal gaz verilebilir. Kömürün ana bileşeni karbondur. Kömür değişen miktarlarda oksijen, hidrojen, azot, kükürt, nem ve kül de içerir.



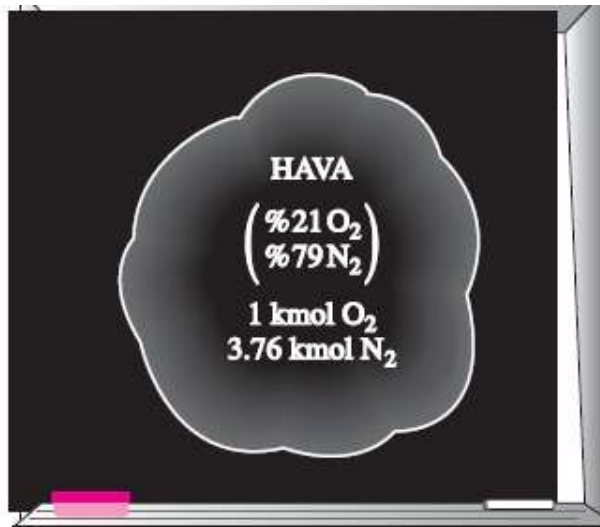
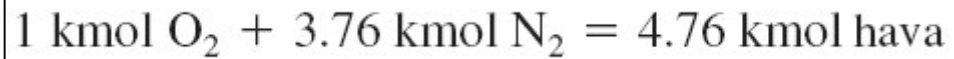
Taşıtlarda kullanılan bazı alternatif yakıtlar ile geleneksel petrol bazlı yakıtların kıyaslanması

Yakıt	Enerji içeriği kJ/L	Benzin eşdeğeri,* L/L-benzin
Benzin	31850	1
Hafif Mazot	33170	0.96
Ağır Mazot	35800	0.89
LPG (Sıvı petrol gazı, çoğu propan)	23410	1.36
Etanol (etil alkol)	29420	1.08
Metanol (metil alkol)	18210	1.75
CNG (sıkıştırılmış doğal gaz, 200 atm de çoğu metan)	8080	3.94
LNG (sıvı doğal gaz, çoğu metan)	20490	1.55

Mol veya hacimce kuru hava %20.9 oksijen, %78.1 azot, %0.9 argon ve az miktarda karbon dioksit, helyum, neon ve hidrojenle meydana gelir.

Yanma işlemi incelenirken, havadaki argon azot olarak işlem görür ve eser miktarda bulunan diğer gazlar göz ardı edilir.

O zaman, kuru hava, yaklaşık molce %21 oksijen ve %79 azotla ibarettir. Bu nedenle, yanma odasına giren her mol oksijen $0.79/0.21 = 3.76$ mol azot bulunur.



Havada 1 kmol O₂ için 3.76 kmol N₂ bulunur.



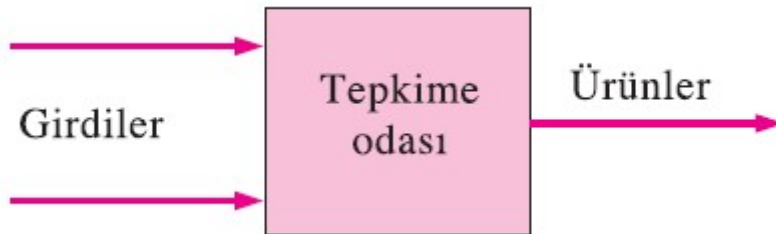
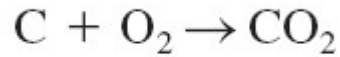
Yanma, yakıtın büyük bir enerji vererek oksitlendiği bir kimyasal tepkimedir.

Yakıtın oksijen ile temas etmesinin yanma işleminin başlaması için yeterli olmadığından da söz edilmelidir.

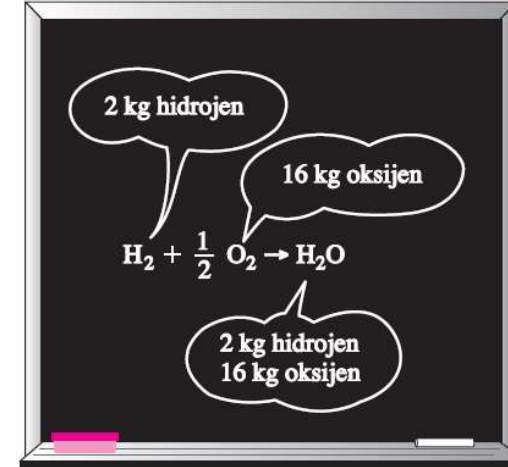
Yanmanın başlaması için yakıtın **tutuşma sıcaklığının** üstüne getirilmelidir.

Bazı maddelerin atmosferde bulunan havadaki minimum tutuşma sıcaklıkları yaklaşık olarak benzin 260°C, karbon 400°C, hidrojen 580°C, karbonmonoksit 610°C ve metanın 630°C şeklindedir. Bundan başka, yanmanın başlaması için, yakıt ve hava oranları yanma için uygun aralıkta olmalıdır.

Örneğin, doğal gaz %5 den küçük yaklaşık %15 den büyük derişimlerde yanmayacaktır.



Kararlı akımlı bir yanma odasında, tepkime odasına giren bileşenlere girdiler ve çıkan bileşenlere ürünler denir.



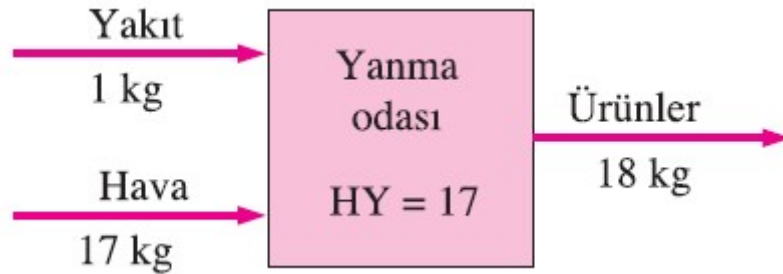
Her bir elementin (ve atom sayısının) kütlesi kimyasal tepkimesi sırasında sabit kalır.

Yanma işlemlerinin analizinde, yakıt ve hava miktarlarını sayısal olarak ifade etmek için sık kullanılan büyüklük **hava-yakıt oranı (HY)** dır.

Genellikle kütleyle göre ifade edilir ve yanma işlemlerinde **havanın kütlesinin yakıtın kütlesine oranı** olarak tanımlanır (Yani, *havayakıt* oranı havanın mol sayısının yakıtın mol sayısına oranı şeklinde molsayısına göre de ifade edilebilir.

Burada önceki tanım kullanılacaktır. Hava-yakıt oranının tersi **yakıt-hava oranıdır**.

$$HY = \frac{m_{\text{hava}}}{m_{\text{yakıt}}}$$



Hava –yakıt oranı (HY)yanma işleminde birim kütle yakıt başına kullanılan hava miktarını anlatır

$$m = NM$$

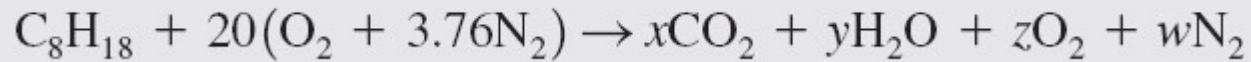
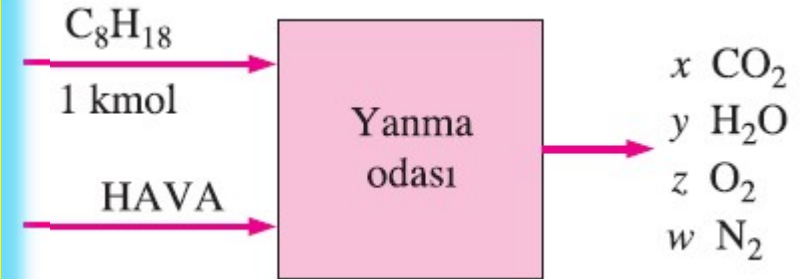
m kütle

N mol sayısı

M mol kütlesi

Örnek 15-1

Bir kmol oktan (C_8H_{18}), 20 kmol O_2 içeren hava ile yakılmaktadır. Ürünler sadece CO_2 , H_2O , O_2 ve N_2 'dan oluştuğuna göre, ürünler içindeki her bir gazın mol sayısını ve bu yanma işlemindeki hava yakıt oranını belirleyin.



$$C: \quad \quad \quad 8 = x \quad \rightarrow \quad x = \mathbf{8}$$

$$H: \quad \quad \quad 18 = 2y \quad \rightarrow \quad y = \mathbf{9}$$

$$O: \quad \quad 20 \times 2 = 2x + y + 2z \quad \rightarrow \quad z = \mathbf{7.5}$$

$$N_2: \quad \quad (20)(3.76) = w \quad \rightarrow \quad w = \mathbf{75.2}$$



$$\begin{aligned} HY &= \frac{m_{\text{hava}}}{m_{\text{yakıt}}} = \frac{(NM)_{\text{hava}}}{(NM)_C + (NM)_{H_2}} \\ &= \frac{(20 \times 4.76 \text{ kmol})(29 \text{ kg/kmol})}{(8 \text{ kmol})(12 \text{ kg/kmol}) + (9 \text{ kmol})(2 \text{ kg/kmol})} \\ &= \mathbf{24.2 \text{ kg hava/kg yakıt}} \end{aligned}$$

Yani, bu yanma işleminde her bir kg yakıtı yakmak için 24.2 kg hava kullanılmaktadır.

KURAMSAL VE GERÇEK YANMA İŞLEMLERİ

Yanmanın tam olduğunu varsayarak bir yakıtın yanmasını incelemek çoğu zaman daha öğreticidir.

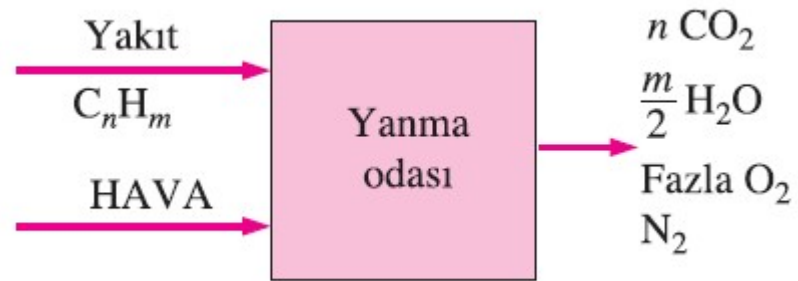
Eğer tüm karbon yanarak CO_2 'e, tüm hidrojen yanarak H_2O 'a ve tüm kükürt (eğer varsa) yanarak SO_2 'ye dönüşürse yanma işlemi tamdır.

Yani, yanma işlemi sırasında yakıtın tüm yanabilen bileşenleri yanma işlemi yakıtın yanabilen tüm bileşenleri tamamen yandığında tamamlanır. Tersine, eğer ürünler içinde yanmamış yakıt veya C, H_2 , CO ve OH gibi bileşenler varsa yanma işlemi tamamlanmamıştır.

Yetersiz oksijen tam yanmamanın açık bir nedenidir ama tek nedeni değildir.

Tam olmayan yanma yanma odasında tam yanma için gerekenden daha fazla oksijen olduğu zaman bile olabilir.

Bu yakıt ve oksijenin temas ettiği sınırlı bir süre içinde yanma odasında yeterli karışma olmamasına yorulabilir. Yarım yanmanın diğer bir nedeni de yüksek sıcaklıklarda önemli olan *ayrışmadır*.



Yanma işlemi yakıtın yanabilen tüm bileşenleri tamamen yandığında tamamlanır.

Stokiyometrik veya kuramsal hava: Bir yakıtın tam yanması için gereken minimum hava miktarına **stokiyometrik veya kuramsal hava** denir.

Stokiyometrikveya kuramsal yanma: Bir yakıtın kuramsal hava ile tamamen yanması sırasında meydana gelen ideal yanma işlemine yakıtın **stokiyometrikveya kuramsal** yanması denir.

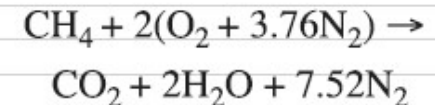
Fazla hava: Gerçek yanma işlemlerinde, tam yanmayı sağlamak ve yanma odasının sıcaklığını kontrol etmek için stokiyometrik miktardan daha fazla hava kullanmak genel bir uygulamadır. Stokiyometrik miktardan fazla hava miktarına **fazla hava** denir.

Eksik hava: Stokiyometrik miktardan daha az havaya **eksik hava** denir

Eşdeğerlik oranı: Yanma işlemlerinde kullanılan hava miktarı gerçek yakıt-hava oranının kuramsal yakıt havaoranına oranı demek olan **eşdeğerlik oranı** ile ifade edilir.

% 50 fazla hava = % 150 teorik hava
% 200 fazla hava = % 300 teorik hava
% 90 teorik hava = % 10 eksik hava

Ürünlerde serbest oksijen olmayan tam yanma işlemine kuramsal yanma denir.



- Yanmamış yakıt yok
- Ürünlerde serbest oksijen yok

Yanma işleminin tam olduğu varsayıldığında ve kullanılan yakıt ve havanın miktarlarının tam olarak bilindiğinde ürün bileşiminin önceden bilinmesi nispeten kolaydır.

Bu durumda yapılması gereken tek şey, hiçbir ölçüme gerek kalmadan, yanma eşitliğinde yer alan her bir elemente kütle denkliliğini uygulamaktır.

ÖNCE

100 kPa
25°C
CO₂ içeren
gaz örneği
1 litre

SONRA

100 kPa
25°C
CO₂ 'siz
gaz örneği
0.9 litre

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2}}{V} = \frac{0.1}{1} = 0.1$$

Orsat gaz analizörü kullanılarak yanma gazlarındaki CO₂'in mol kesrinin bulunması.

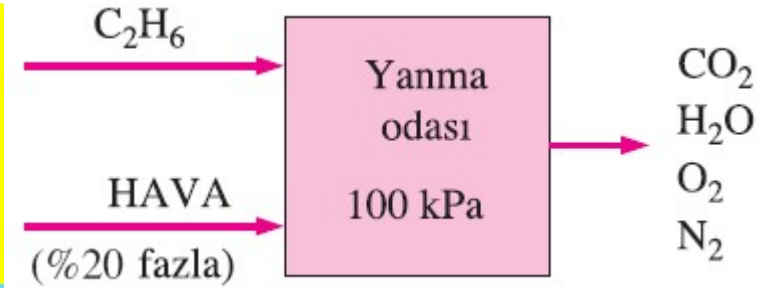
Bununla beraber, gerçek yanma işlemlerinde yapılacak iş o kadar basit değildir.

Bir kere, gerçek yanma işlemleri fazla hava olsa bile çok zor tamamlanır. Bu yüzden, yalnız kütle denkliliğine dayanarak ürün bileşimini belirlemek imkansızdır. O zaman, sahip olunan tek seçenek, üründe bulunan her bir bileşenin miktarını doğrudan ölçmektir.

Yanma gazlarının bileşimini analiz etmek için kullanılan cihaz **Orsat gaz analizörü**'dür.

Örnek 15-2

Etan (C_2H_6) %20 fazla hava ile yanmaktadır. Yanmanın tam olduğuna ve toplam basınç 100kPa olduğuna göre, (a) yakıt-hava oranını ve (b) yanma ürünlerinin çiy noktasını bulun.



$$O_2: \quad 1.2a_k = 2 + 1.5 + 0.2a_k \rightarrow a_k = 3.5$$



(a) Hava yakıt oranı hava kütlesinin yakıt kütlesine oranı

$$HY = \frac{m_{hava}}{m_{yakıt}} = \frac{(4.2 \times 4.76 \text{ kmol})(29 \text{ kg/kmol})}{(2 \text{ kmol})(12 \text{ kg/kmol}) + (3 \text{ kmol})(2 \text{ kg/kmol})}$$
$$= \mathbf{19.3 \text{ kg hava/kg yakıt}}$$

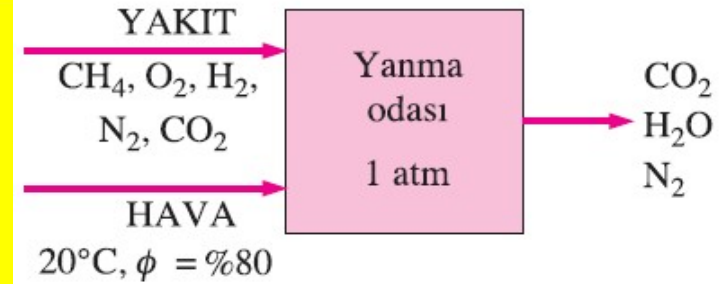
(b) Ürünlerin çiy noktası, ürünler sabit basınç altında soğutulurken ürünler içinde bulunan subuharının yoğunlaşmaya başladığı sıcaklıktır.

$$P_{su} = \left(\frac{N_{su}}{N_t} \right) (P_t) = \left(\frac{3 \text{ kmol}}{21.49 \text{ kmol}} \right) (100 \text{ kPa}) = 13.96 \text{ kPa}$$

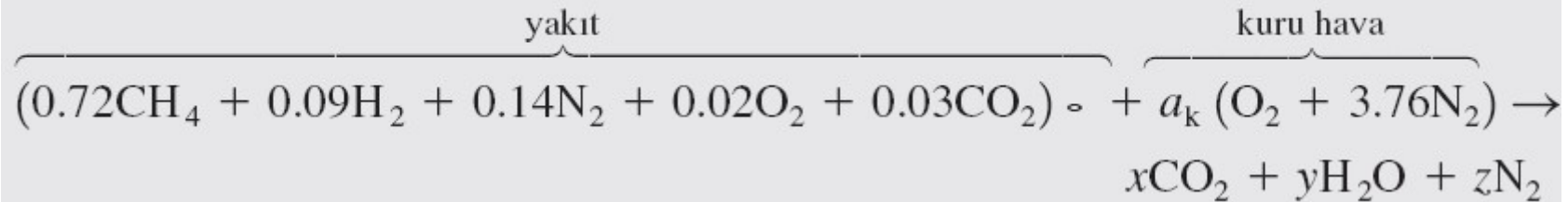
$$T_{\zeta} = T_{doy@ 13.96 \text{ kPa}} = \mathbf{52.3^{\circ}C}$$

Örnek 15-3

Belli bir doğal gazın hacimsel analizi şöyledir: %72 CH₄, %9 H₂, %4 N₂, %2 O₂, ve %3 CO₂. Şimdi bu gaz, 20°C, 1 atm' de ve %80 bağıl nem ile yanma odasına giren stokiometrik miktarda hava ile yanmaktadır. Tam yanma olduğuna ve toplam basınç 1 atm olduğuna göre, ürünlerin çiy noktasını belirleyin.



1 kmol yakıt düşünölsün.



$$\text{C:} \quad 0.72 + 0.03 = x \quad \rightarrow \quad x = 0.75$$

$$\text{H:} \quad 0.72 \times 4 + 0.09 \times 2 = 2y \quad \rightarrow \quad y = 1.53$$

$$\text{O}_2: \quad 0.02 + 0.03 + a_k = x + \frac{y}{2} \quad \rightarrow \quad a_k = 1.465$$

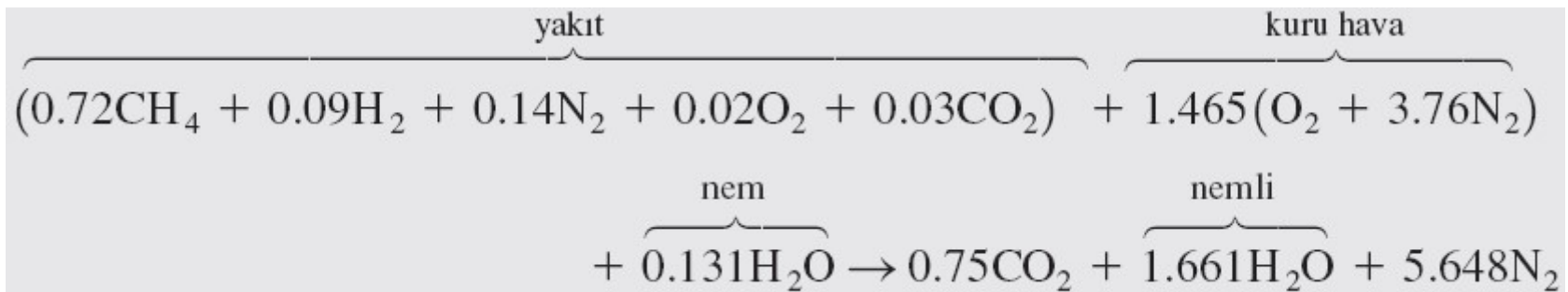
$$\text{N}_2: \quad 0.14 + 3.76a_k = z \quad \rightarrow \quad z = 5.648$$

$$4.76a_k = (4.76)(1.465) = 6.97 \text{ kmol kuru hava}$$

$$P_{v,\text{hava}} = \phi_{\text{hava}} P_{\text{doy}} @ 20^\circ\text{C} = (0.80)(2.3392 \text{ kPa}) = 1.871 \text{ kPa}$$

$$N_{v,hava} = \left(\frac{P_{v,hava}}{P_{toplam}} \right) N_{toplam} = \left(\frac{1.871 \text{ kPa}}{101.325 \text{ kPa}} \right) (6.97 + N_{v,hava})$$

$$N_{v,hava} = 0.131 \text{ kmol}$$



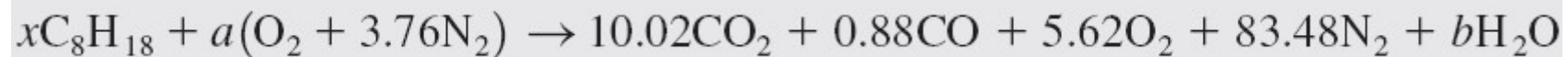
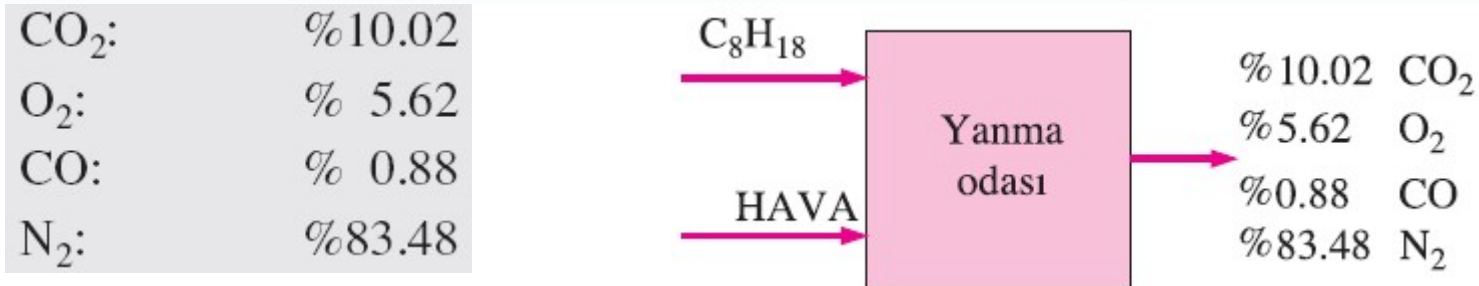
$$P_{v,\text{ürün}} = \left(\frac{N_{v,\text{ürün}}}{N_{\text{ürün}}} \right) P_{\text{ürün}} = \left(\frac{1.661 \text{ kmol}}{8.059 \text{ kmol}} \right) (101.325 \text{ kPa}) = 20.88 \text{ kPa}$$

$$T_{\zeta} = T_{\text{doy @ } 20.88 \text{ kPa}} = 60.9^{\circ}\text{C}$$

Eğer yanma işlemi nemli hava yerine kuru havada olsaydı, ürünlerde daha az nem olacaktı ve bu durumda çiy noktası sıcaklığı 59.5 °C olacaktı.

Örnek 15-4

Oktan (C_8H_{18}) kuru hava ile yanmaktadır. Kuru hava temeline göre ürünlerin hacimsel analizi aşağıdaki gibidir. (a) hava-yakıt oranını, (b) kullanılan kuramsal hava yüzdesini ve (c) 100 kPa de 25 °C'ye ürünler soğutulurken yoğunlaşan su miktarını belirleyin.

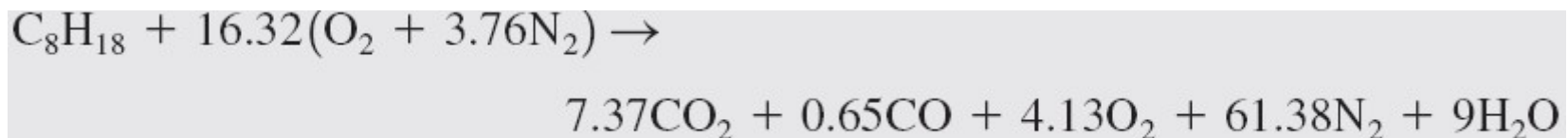


$$N_2: \quad 3.76a = 83.48 \quad \rightarrow \quad a = 22.20$$

$$C: \quad 8x = 10.02 + 0.88 \quad \rightarrow \quad x = 1.36$$

$$H: \quad 18x = 2b \quad \rightarrow \quad b = 12.24$$

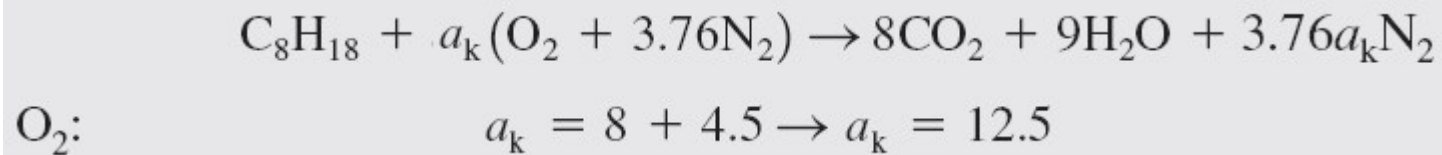
$$O_2: \quad a = 10.02 + 0.44 + 5.62 + \frac{b}{\gamma} \quad \rightarrow \quad 22.20 = 22.20$$



(a) Hava-yakıt oranı havanın kütlesinin yakıt kütlesinde oranı alınarak hesaplanır.

$$\text{HY} = \frac{m_{\text{hava}}}{m_{\text{yakıt}}} = \frac{(16.32 \times 4.76 \text{ kmol})(29 \text{ kg/kmol})}{(8 \text{ kmol})(12 \text{ kg/kmol}) + (9 \text{ kmol})(2 \text{ kg/kmol})}$$
$$= \mathbf{19.76 \text{ kg hava/kg yakıt}}$$

(b) Kullanılan kuramsal hava yüzdesini bulmak için, yakıtın kuramsal yanma eşitliğinden belirlenen havanın kuramsal miktarının bilinmesi gerekir.



$$\text{Kuramsal hava yüzdesi} = \frac{m_{\text{hava,ger}}}{m_{\text{hava,kur}}} = \frac{N_{\text{hava,ger}}}{N_{\text{hava,kur}}}$$
$$= \frac{(16.32)(4.76) \text{ kmol}}{(12.50)(4.76) \text{ kmol}}$$
$$= \mathbf{\%131}$$

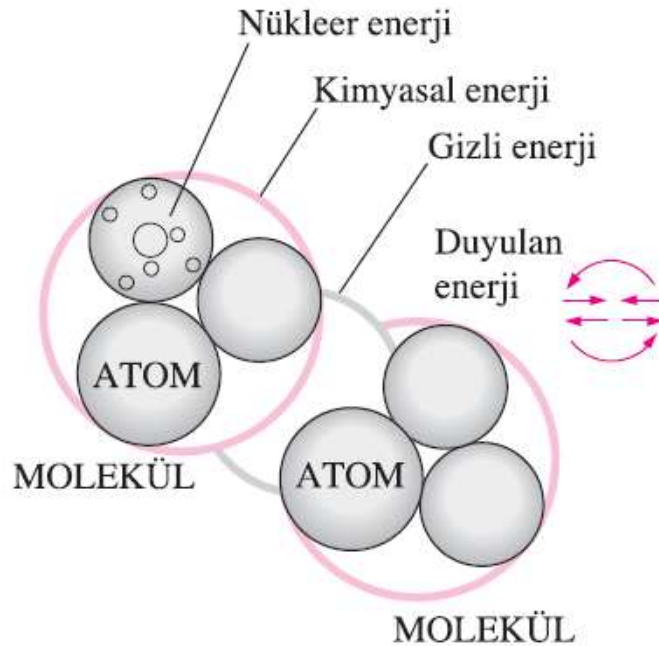
Yani, yanma iflleminde % 31 fazla hava kullanılmıştır. Tam yanma için gereken oksijenden oldukça fazla oksijen olmasına rağmen, biraz karbon monoksit oluştuğuna dikat edin.

(c) Yanan her kmol yakıt için, 9 kmol H₂O dahil $7.37 + 0.65 + 4.13 + 61.38 + 9 = 82.53$ kmol ürün oluşur.

$$\frac{N_V}{N_{\text{ürün,gaz}}} = \frac{P_V}{P_{\text{ürün}}}$$
$$\frac{9 - N_{\text{su}}}{82.53 - N_{\text{su}}} = \frac{3.1698 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}}$$
$$N_{\text{su}} = \mathbf{6.59 \text{ kmol}}$$

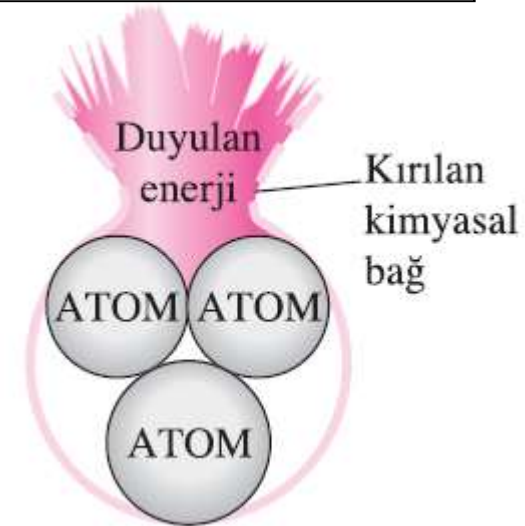
OLUŞUM ENTALPİSİ VE YANMA ENTALPİSİ

Bir kimyasal tepkime sırasında, molekül içinde atomları bağlayan bazı kimyasal bağlar kırılır ve yenileri oluşur. Bu bağlar ile ilgili kimyasal enerji genellikle ürünler ve girdileri için bir maddenin mikroskopik enerji biçimleri duyulur, gizli, kimyasal, ve nükleer enerjiden oluşur. Bu yüzden, kimyasal tepkime meydana gelen bir işlemde enerji, denkliklerinde mutlaka hesaba katılması gereken kimyasal enerji değişiklikleri olacaktır.



Bir maddenin mikroskopik enerji biçimleri duyulur, gizli, kimyasal ve nükleer enerjiden oluşur.

$$\Delta E_{\text{sis}} = \Delta E_{\text{hal}} + \Delta E_{\text{kim}}$$



Yanma işleminde varoalan kimyasal bağlar kırılırken ve yeni bağlar oluşurken genellikle büyük miktarda duyulan enerji alınır veya verilir.

Tepkime entalpisi, h_T : Tepkime entalpisi, tüm tepkime için, belli bir haldeki ürünlerin entalpileri ile aynı haldeki girdilerin entalpileri arasındaki fark olarak tanımlanır.

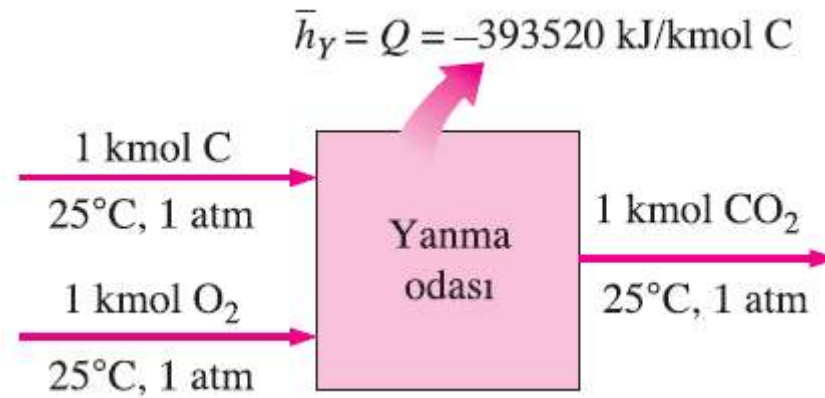
Yanma entalpisi h_Y : Yanma işleminde, tepkime entalpisi genellikle yanma entalpisi, h_Y , olarak adlandırılır. Bu 1 kmol (veya 1 kg) yakıt belli bir basınç ve sıcaklıkta tamamen yandığı zaman ortaya çıkan ısı miktarını temsil eder.

Oluşum entalpisi h_{ol} : *Belli bir haldeki bir maddenin kendi kimyasal bileşiminden ileri gelen entalpi olarak görülen oluşum entalpisi*, dir. Başlangıç noktası oluşturmak üzere, tüm kararlı element (O_2 , N_2 , H_2 , ve C gibi) lerin 25°C ve 1 atm deki standart referans haldeki oluşum entalpileri sıfır kabul edilir. Yani, tüm kararlı elementler için $h_{ol}^\circ = 0$ dir. (Bu 0.01°C deki doymuş sıvı suyun iç enerjisinin sıfır olarak alınmasından farklı değildir)

$$Q = H_{\text{ürün}} - H_{\text{girdi}} = -393520 \text{ kJ/kmol}$$

$$h_T = h_Y = H_{\text{ürün}} - H_{\text{girdi}}$$

$$\bar{h}_{ol, CO_2}^\circ = -393520 \text{ kJ/kmol}$$

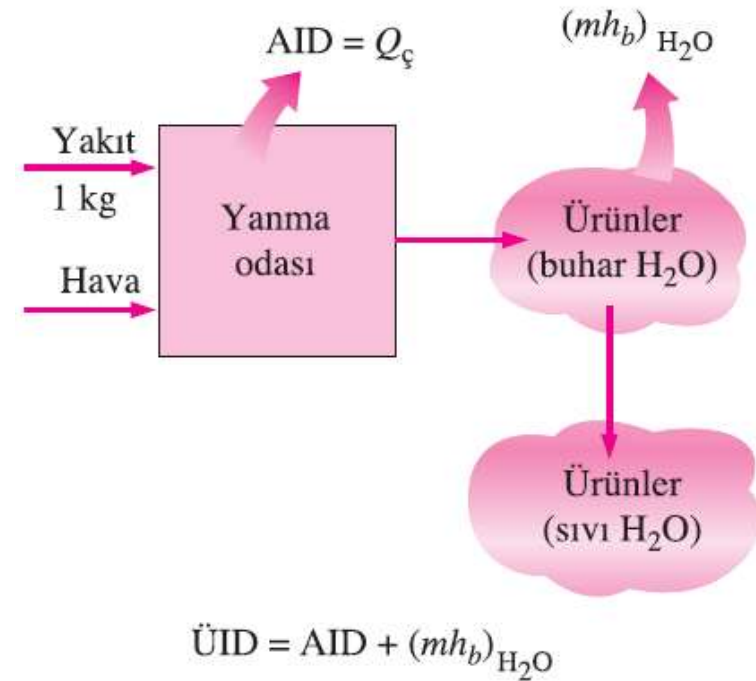


Yanma entalpisi, bir yakıtın belli bir haldeki kararlı akım işlemi sırasında yanarken ortaya çıkan enerji miktarını gösterir

Isı değeri: bir yakıt kararlı akım işleminde tamamen yandığında ve ürünler girdilerin haline döndüğünde ortaya çıkan ısı miktarı olarak tanımlanır.

(HHV) üst ısı değeri: Isı değeri ürünlerde bulunan suyun *fazına* bağlıdır. Ürünlerdeki su sıvı halde olduğunda ısı değerine **üst ısı değeri** denir.

(LHV) alt ısı değeri: Ürünlerdeki su buhar fazında ise **alt ısı değeridir**



$$\text{Isı değeri} = |h_c| \quad (\text{kJ/kg yakıt})$$

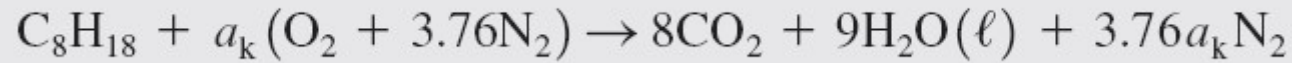
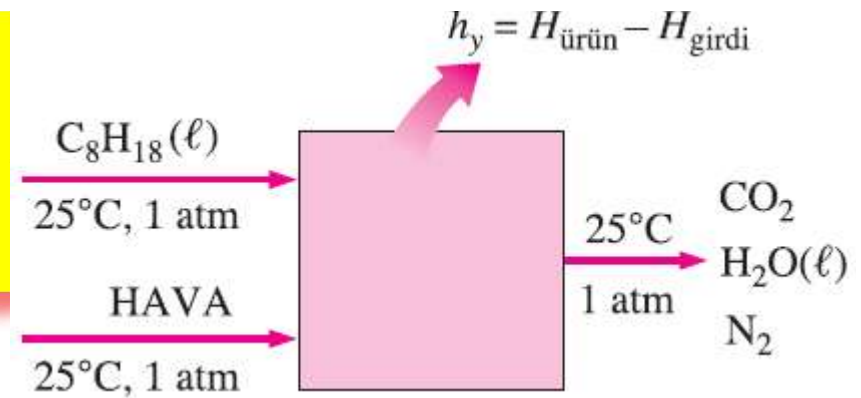
$$\dot{U}ID = AID + (mh_b)_{H_2O} \quad (\text{kJ/kg yakıt})$$

Bir yakıtın üst ısı değeri yakıtın alt ısı değeri ile ürünlerde bulunan suyun buharlaşma ısısının toplamına eşittir.

Burada m , birim kütledeki yakıt başına ürünlerdeki suyun kütlesi, ve h_{fg} belli bir sıcaklıkta suyun buharlaşma entalpisidir.

Örnek 15-5

Sıvı oktanın (C_8H_{18}) $25^\circ C$ ve 1 atm' deki yanma entalpisini Tablo A-26'da verilen oluşum entalpi değerlerini kullanarak belirleyin. Ürün içindeki suyun sıvı halde olduğunu varsayın.



$$\bar{h}_C = H_{\text{ürün}} - H_{\text{girdi}}:$$

$$= \sum N_{\bar{u}} \bar{h}_{ol,\bar{u}} - \sum N_g \bar{h}_{ol,g} = (N \bar{h}_{ol})_{CO_2} + (N \bar{h}_{ol})_{H_2O} - (N \bar{h}_{ol})_{C_8H_{18}}$$

$$\begin{aligned} \bar{h}_y &= (8 \text{ kmol})(-393,520 \text{ kJ/kmol}) + (9 \text{ kmol})(-285,830 \text{ kJ/kmol}) \\ &\quad - (1 \text{ kmol})(-249,950 \text{ kJ/kmol}) \\ &= \mathbf{-5,471,000 \text{ kJ/kmol } C_8H_{18} = -47,891 \text{ kJ/kg } C_8H_{18}} \end{aligned}$$

Gaz halindeki oktanın sonuçları 5512200 kJ/kmol veya -48255 kJ/kg' dir.

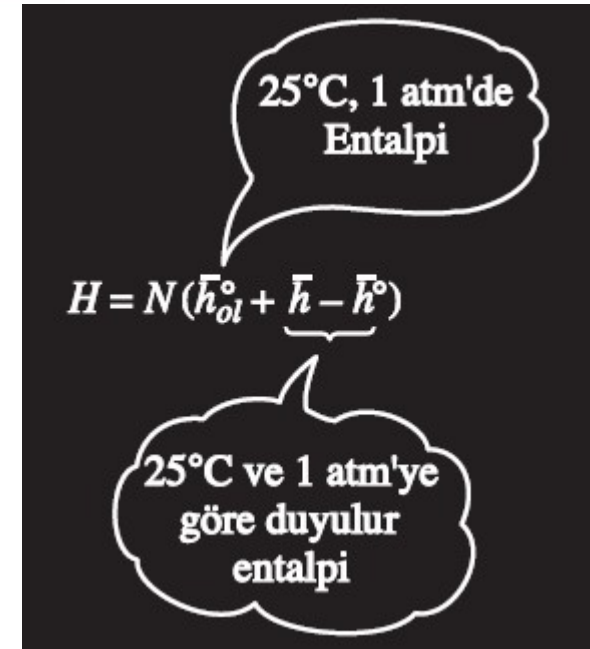
TEPKİMELİ SİSTEMLERİN BİRİNCİ YASA ANALİZİ

Bölüm 4 ve 5 de geliştirilen enerji denkliği (veya birinci yasa) bağıntıları hem tepkimeli hemde tepkimesiz sistemlere uygulanabilir. Bununla beraber, kimyasal olarak tepkimeye giren sistemlerde onların kimyasal enerjilerinin değişmesi gerekir ve bu nedenle, kimyasal enerjideki değişimleri açıkça ifade edebilmek için, enerji denklik bağıntılarının yeniden yazılması daha uygundur. Bu ilk önce kararlı akım sistemleri için sonra da kapalı sistemler için yapılır.

Kararlı Akım Sistemleri

$$\text{Entalpi} = \bar{h}_{ol} + (\bar{h} - \bar{h}^{\circ}) \quad (\text{kJ/kmol})$$

Burada parantez içindeki terim belli bir haldeki duyulan entalpi, $\bar{h}$, ile 25°C ve 1 atm deki standart referans haldeki duyulan entalpi, $\bar{h}_o$, arasındaki fark olan standart referans hale göre duyulan entalpiyi göstermektedir. Bu tanım, oluşumlarında kullanılan referans hale bakılmaksızın tabolardan alınan entalpi değerlerini kullanma imkanı tanır.



Belli bir haldeki bir kimyasal bileşenin entalpisi 25 °C, 1 atm' deki bileşenin entalpisi ($\bar{h}_{ol}^{\circ}$) ile 25 C, 1 atm'ye göre duyulur entalpinin toplamıdır.

$$\dot{\bar{E}}_{\text{giren}} = \dot{\bar{E}}_{\text{çıkan}}$$

$$\dot{Q}_g + \dot{W}_g + \sum \dot{n}_g (\bar{h}_{ol}^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)_g = \dot{Q}_\varsigma + \dot{W}_\varsigma + \sum \dot{n}_{\bar{u}} (\bar{h}_{ol}^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)_{\bar{u}}$$

Isı, iş ve kütle ile net enerji giriş hızı

Isı, iş ve kütle ile net enerji çıkış hızı

$$Q_g + W_g + \sum N_g (\bar{h}_{ol}^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)_g = Q_\varsigma + W_\varsigma + \sum N_{\bar{u}} (\bar{h}_{ol}^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)_{\bar{u}}$$

Isı, iş ve kütle ile 1 mol yakıt için
içeriye enerji transferi

Isı, iş ve kütle ile 1 mol yakıt için
dışarıya enerji transferi

Sisteme verilen ısı ve sistem tarafından yapılan iş pozitif büyüklükler olarak, yukarıdaki enerji denklik bağıntısı aşağıda olduğu gibi daha kısa olarak ifade edilebilir.

$$Q - W = \sum N_{\bar{u}} (\bar{h}_{ol}^{\circ} + \bar{h} - \bar{h}^{\circ})_{\bar{u}} = \sum N_g (\bar{h}_{ol}^{\circ} + \bar{h} - \bar{h}^{\circ})_g$$

$$Q - W = H_{\text{ürün}} - H_{\text{girdi}} \quad (\text{kJ/kmol yakıt})$$

$$H_{\text{ürün}} = \sum N_{\bar{u}} (\bar{h}_{ol}^{\circ} + \bar{h} - \bar{h}^{\circ})_{\bar{u}} \quad (\text{kJ/kmol yakıt})$$

$$H_{\text{girdi}} = \sum N_{\bar{u}} (\bar{h}_{ol}^{\circ} + \bar{h} - \bar{h}^{\circ})_{\bar{u}} \quad (\text{kJ/kmol yakıt})$$

Bir tepkimenin yanma entalpisi h_y° elde edilebilirse, 1 mol yakıtın kararlı akım eşitliği

$$Q - W = \bar{h}_y^{\circ} + \sum N_{\bar{u}} (\bar{h} - \bar{h}^{\circ})_{\bar{u}} - \sum N_g (\bar{h} - \bar{h}^{\circ})_g \quad (\text{kJ/kmol})$$

Yanma odasında normal olarak ısı çıkışı olur ama hiç ısı girişi olmaz. O zaman, *tipik kararlı akım yanma işleminin* enerji denkliği,

$$Q_{\zeta} = \underbrace{\sum N_g (\bar{h}_{ol}^{\circ} + \bar{h} - \bar{h}^{\circ})_g}_{\text{1 Mol yakıtın kütlesiyle giren enerji}} - \underbrace{\sum N_{\bar{u}} (\bar{h}_{ol}^{\circ} + \bar{h} - \bar{h}^{\circ})_{\bar{u}}}_{\text{1 Mol yakıtın kütlesiyle çıkan enerji}}$$

Kapalı Sistemler

Kimyasal olarak tepkimeye giren durağan kapalı sistemler için genel bir enerji denklik bağıntısı $E_{\text{giriş}} - E_{\text{çıkış}} = \Delta E_{\text{sistem}}$ aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$(Q_g - Q_ç) + (W_g - W_ç) = U_{\text{ürün}} - U_{\text{girdi}} \quad (\text{kJ/kmol yakıt})$$

oluşum iç enerjisi u_{ol}° —entalpi tanımı

$$Q - W = \sum N_{\ddot{u}} (\bar{h}_{ol}^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ - P\bar{v})_{\ddot{u}} - \sum N_g (\bar{h}_{ol}^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ - P\bar{v})_g$$

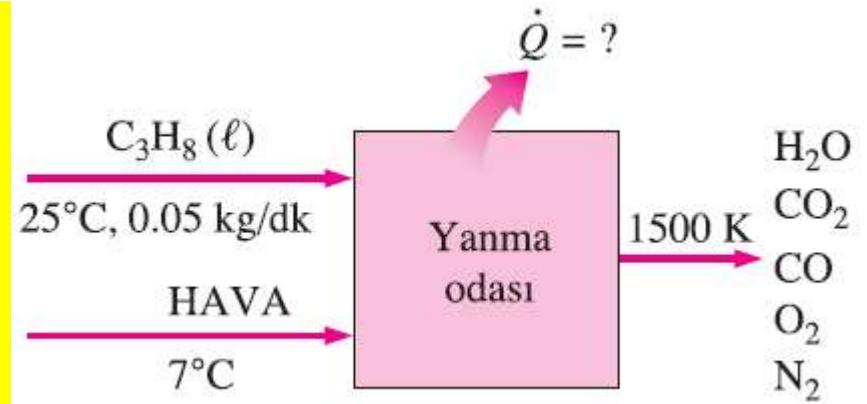
oluşum entalpisi h_{ol}° yakıtın faz durumuna bağlı olduğu için yakıtın katı, sıvı veya gaz olduğunun bilinmesi gerekir. Ayrıca, kendi entalpisini belirlemek için, yanma odasına girdiğinde yakıtın halinin de bilinmesi gerekir.

$$\begin{aligned} U &= H - PV \\ &= N(\bar{h}_{ol}^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ) - PV \\ &= N(\bar{h}_{ol}^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ - P\bar{v}) \end{aligned}$$

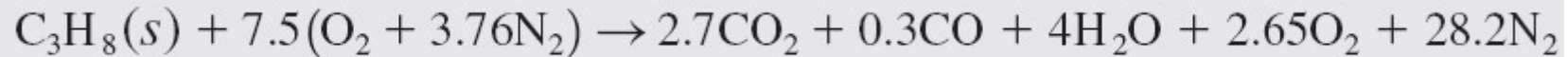
Bir kimyasal bileşenin iç enerjisinin entalpiye bağlı olarak ifadesi.

Örnek 15-6

Sıvı propan (C_3H_8) yanma odasına $25^\circ C$ de 0.05 kg/dakika hızla girer. Yanma odasında $7^\circ C$ 'de giren %50 daha fazla hava ile karıştırılarak yakılır. Yanma gazlarının analizi yakıtta bulunan tüm hidrojenin yanarak H_2O 'ya dönüştüğünü fakat karbonun %90'ının yanarak CO_2 verdiğini kalan %10 karbonun CO 'e dönüştüğünü göstermektedir. Yanma gazlarının çıkış sıcaklığı, 1500 K , olduğuna göre, (a) havanın kütleli akış hızını (b) yanma odasından ısı transfer hızını belirleyin.



O_2 denkliği: $a_k = 3 + 2 = 5$



(a) Bu yanma işleminde hava-yakıt oranı

$$\begin{aligned} HY &= \frac{m_{\text{hava}}}{m_{\text{yakıt}}} = \frac{(7.5 \times 4.76 \text{ kmol})(29 \text{ kg/kmol})}{(3 \text{ kmol})(12 \text{ kg/kmol}) + (4 \text{ kmol})(2 \text{ kg/kmol})} \\ &= 25.53 \text{ kg hava/kg yakıt} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{m}_{\text{hava}} &= (\text{HY}) (\dot{m}_{\text{yakıt}}) \\
 &= (23.53 \text{ kg hava/kg yakıt})(0.05 \text{ kg yakıt/dakika}) \\
 &= \mathbf{1.18 \text{ kg hava/dakika}}
 \end{aligned}$$

(b) Bu kararlı akım yanma işlemindeki ısı transferi, 1 mol yakıt için yanma odasına uygulanan kararlı akım enerji denkleğinden $E_{\text{çıkan}} - E_{\text{giren}}$ belirlenir.

$$Q_{\dot{q}} + \sum N_{\dot{u}} (\bar{h}_{\text{ol}}^{\circ} + \bar{h} - \bar{h}^{\circ})_{\dot{u}} = \sum N_{\dot{g}} (\bar{h}_{\text{ol}}^{\circ} + \bar{h} - \bar{h}^{\circ})_{\dot{g}}$$

$$Q_{\dot{q}} = \sum N_{\dot{g}} (\bar{h}_{\text{ol}}^{\circ} + \bar{h} - \bar{h}^{\circ})_{\dot{g}} - \sum N_{\dot{u}} (\bar{h}_{\text{ol}}^{\circ} + \bar{h} - \bar{h}^{\circ})_{\dot{u}}$$

Madde	$\bar{h}_{\text{ol}}^{\circ}$ kJ/kmol	$\bar{h}_{280 \text{ K}}$ kJ/kmol	$\bar{h}_{298 \text{ K}}$ kJ/kmol	$\bar{h}_{1500 \text{ K}}$ kJ/kmol
C ₃ H ₈ (s)	-118910	—	—	—
O ₂	0	8150	8682	49292
N ₂	0	8141	8669	47073
H ₂ O(g)	-241820	—	9904	57999
CO ₂	-393520	—	9364	71078
CO	-110530	—	8669	47517

$$\begin{aligned}
 Q_{\dot{c}} &= (1 \text{ kmol C}_3\text{H}_8)[(-118\,910 + h_{298} - h_{298}) \text{ kJ/kmol C}_3\text{H}_8] \\
 &\quad + (7.5 \text{ kmol O}_2)[(0 + 8150 - 8682) \text{ kJ/kmol O}_2] \\
 &\quad + (28.2 \text{ kmol N}_2)[(0 + 8141 - 8669) \text{ kJ/kmol N}_2] \\
 &\quad - (2.7 \text{ kmol CO}_2)[(-393\,520 + 71\,078 - 9364) \text{ kJ/kmol CO}_2] \\
 &\quad - (0.3 \text{ kmol CO})[(-110\,530 + 47\,517 - 8669) \text{ kJ/kmol CO}] \\
 &\quad - (4 \text{ kmol H}_2\text{O})[(-241\,820 + 57\,999 - 9904) \text{ kJ/kmol H}_2\text{O}] \\
 &\quad - (2.65 \text{ kmol O}_2)[(0 + 49\,292 - 8682) \text{ kJ/kmol O}_2] \\
 &\quad - (28.2 \text{ kmol N}_2)[(0 + 47\,073 - 8669) \text{ kJ/kmol N}_2] \\
 &= 363\,880 \text{ kJ/kmol of C}_3\text{H}_8
 \end{aligned}$$

Böylece, her bir kmol propan (44kg) için 363880 kJ ısı yanma odasından çevreye aktarılmıştır. Bu her kg propan için $363880/44=8270$ kJ ısı kaybıdır. O zaman, kütleli akış hızı 0.05 kg/dakika olan propan için ısı transfer hızı,

$$\dot{Q}_{\dot{c}} = \dot{m}q_{\dot{c}} = (0.05 \text{ kg/dak})(8270 \text{ kJ/kg}) = 413.5 \text{ kJ/dak} = \mathbf{6.89 \text{ kW}}$$

Örnek 15-7

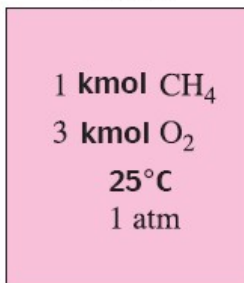
Sabit hacimli tank 25 °C ve 1 atm'de 1 kmol metan (CH₄) gazı ve 3 kmol O₂ içermektedir. Tankın içindekiler yakılmakta ve metan gazı tamamen yanmaktadır. Son sıcaklık 1000 K olduğuna göre (a) tankın son basıncını ve (b) işlemdeki ısı transferini belirleyin.



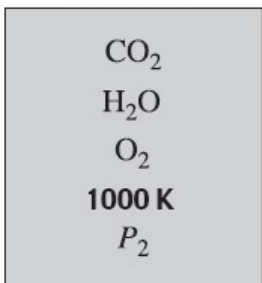
(a) 1000 K'de su gaz fazında bulunur. Hem girdi ve hem de ürünler için mükemmel gaz bağıntısı kullanılarak, tanktaki son basınç,

$$\left. \begin{array}{l} P_{\text{girdi}} V = N_{\text{girdi}} R_u T_{\text{girdi}} \\ P_{\text{ürün}} V = N_{\text{ürün}} R_u T_{\text{ürün}} \end{array} \right\} P_{\text{ürün}} = P_{\text{girdi}} \left(\frac{N_{\text{ürün}}}{N_{\text{girdi}}} \right) \left(\frac{T_{\text{ürün}}}{T_{\text{girdi}}} \right)$$

TEPKİMEDEN
ÖNCE



TEPKİMEDEN
SONRA



$$P_{\text{ürün}} = (1 \text{ atm}) \left(\frac{4 \text{ kmol}}{4 \text{ kmol}} \right) \left(\frac{1000 \text{ K}}{298 \text{ K}} \right) = \mathbf{3.36 \text{ atm}}$$

$$-Q_{\zeta} = \sum N_{\ddot{u}} (\bar{h}_{\text{ol}}^{\circ} + \bar{h} - \bar{h}^{\circ} - P\bar{v})_{\ddot{u}} - \sum N_g (\bar{h}_{\text{ol}}^{\circ} + \bar{h} - \bar{h}^{\circ} - P\bar{v})_g$$

$$Q_{\zeta} = \sum N_g (\bar{h}_{\text{ol}}^{\circ} - R_u T)_g - \sum N_{\ddot{u}} (\bar{h}_{\text{ol}}^{\circ} + \bar{h}_{1800 \text{ R}} - \bar{h}_{537 \text{ R}} - R_u T)_{\ddot{u}}$$

Madde	$\bar{h}_{oi}^{\circ}$ kJ/kmol	$\bar{h}_{298\text{ K}}$ kJ/kmol	$\bar{h}_{1000\text{ K}}$ kJ/kmol
CH ₄	-32210	—	—
O ₂	0	3725.1	13485.8
CO ₂	-169300	4027.5	18391.5
H ₂ O(g)	-104040	4258.0	15433.0

$$\begin{aligned}
 Q_{\zeta} &= (1 \text{ kmol CH}_4)[(-74850 - 8314 \times 298) \text{ kJ/kmol CH}_4] \\
 &\quad + (3 \text{ kmol O}_2)[(0 - 8314 \times 298) \text{ kJ/kmol O}_2] \\
 &\quad - (1 \text{ kmol CO}_2)[(-393520 + 42769 - 9364 - 8314 \times 1000) \\
 &\quad \text{kJ/kmol CO}_2] \\
 &\quad - (2 \text{ kmol H}_2\text{O})[(-241820 + 35882 - 9904 - 8314 \times 1000) \\
 &\quad \text{kJ/kmol H}_2\text{O}] \\
 &\quad - (1 \text{ kmol O}_2)[(0 + 31389 - 8632 - 8314 \times 1000) \text{ kJ/kmol O}_2] \\
 &= \mathbf{717590 \text{ kJ/kmol CH}_4}
 \end{aligned}$$

Tanktan çevreye ısı transferi $717590/16 = 44850 \text{ kJ/kg}$ metan olacaktır.

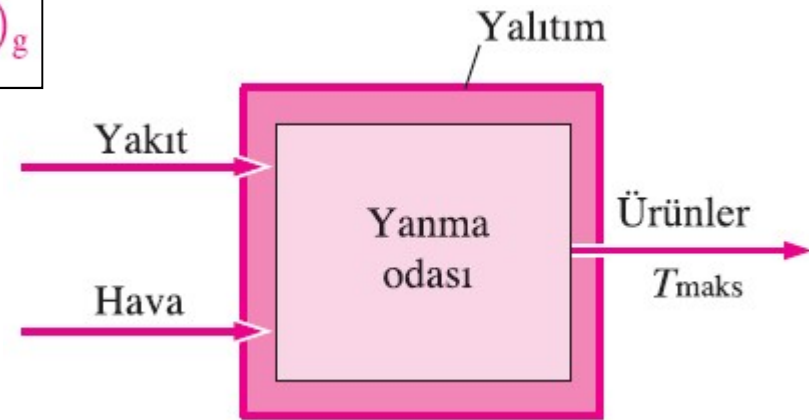
ADYABATİK ALEV SICAKLIĞI

Hiç bir iş etkileşimi ve kinetik ve potansiyel enerjide herhangi bir değişme olmadığında, yanma işleminde ortaya çıkan kimyasal enerji ya çevreye ısı olarak verilir ya da yanma ürünlerinin sıcaklıklarının yükseltme için içeride kullanılır. Isı kaybı azaldıkça sıcaklıktaki yükselme artar. Çevreye hiç ısı kaybının olmadığı sınır halinde, ($Q=0$), ürünlerin sıcaklıkları tepkimenin **adyabatik alev** veya **adyabatik yanma sıcaklığı** denilen maksimum değerine ulaşacaktır

$$H_{\text{ürün}} = H_{\text{girdi}} \quad \text{olduğu için} \quad Q = 0 \text{ ve } W = 0$$

$$\sum N_{\text{ü}} (\bar{h}_{\text{ol}}^{\circ} + \bar{h} - \bar{h}^{\circ})_{\text{ü}} = \sum N_{\text{g}} (\bar{h}_{\text{ol}}^{\circ} + \bar{h} - \bar{h}^{\circ})_{\text{g}}$$

Kararlı akım yanma işleminde adyabatik alev sıcaklığı Eşitlik $Q=0$ ve $W=0$ konularak bulunabilir.



Bir yanma odasının sıcaklığı tam yanma olduğunda, çevreye hiç ısı kaybı olmadığında maksimumdur. $Q=0$.

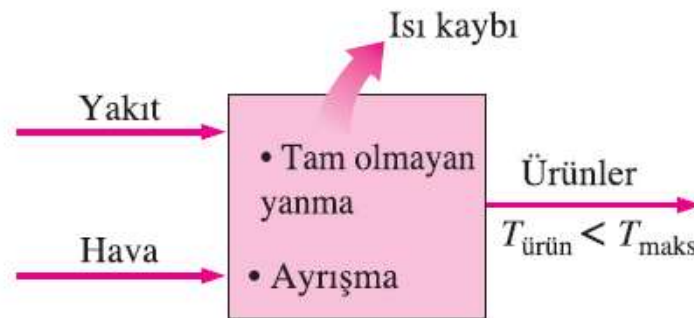
Tepkimeli sistemlerin analizinde göz önüne alınması gereken önemli birkaç husus vardır.

Örneğin, oluşum entalpisi h_{ol}° yakıtın faz durumuna bağlı olduğu için yakıtın katı, sıvı veya gaz olduğunun bilinmesi gerekir.

Kendi entalpisini belirlemek için, yanma odasına giren yakıtın halinin de bilinmesi gerekir.

Entalpi hesaplamalarında, yakıt ve havanın yanma odasına karışım halinde mi yoksa ayrı ayrı gidiğinin bilinmesi özellikle önemlidir.

Yanma ürünleri düşük sıcaklıklara soğutulduğunda, gaz ürünler içindeki suyun bir kısmının yoğunlaşma olasılığının göz önüne alınması gerekir.



Yanma odasında karşılaşılan maksimum sıcaklık kuramsal adyabatik sıcaklıktan daha düşüktür.

TEPKİMELİ SİSTEMLERİN ENTROPİ DEĞİŞİMİ

Entropi denklik eşitlikleri, ayrı ayrı bileşenlerin entropilerinin ortak bir temele göre uygun bir şekilde bulunması koşuluyla, hem tepkimeli hemde tepkimesiz sistemlere aynı şekilde uygulanabilir. Tepkimeli sistemler de dahil herhangi bir işle yapılan *her hangi bir sistem* için **entropi denkliği**,

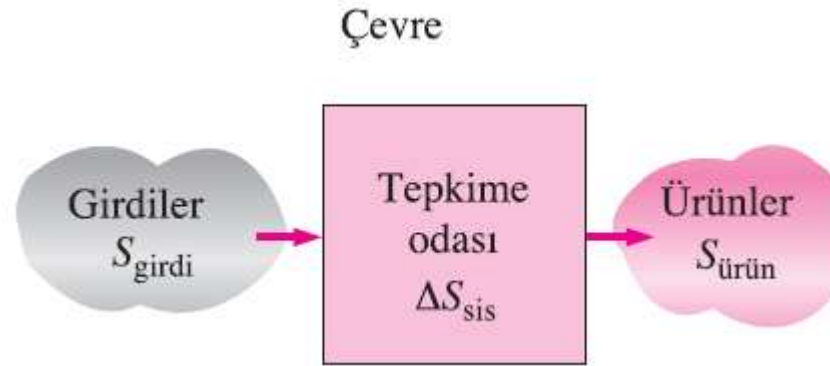
$$\underbrace{S_g - S_ç}_{\text{Isı ve kütle ile net entropi transferi}} + \underbrace{S_{\text{üretim}}}_{\text{Entropi üretimi}} = \underbrace{\Delta S_{\text{sistem}}}_{\text{Entropi değişimi}}$$

1 mol yakıt başına büyüklükleri kullanarak ve sistem doğru olan ısı transfer yönünü pozitif kabul ederek, entropi denklik bağıntı *kapalı* veya *kararlı akım* tepkimeli sistemler için

$$\sum \frac{Q_k}{T_k} + S_{\text{üretim}} = S_{\text{ürün}} - S_{\text{girdi}} \quad (\text{kJ/K})$$

Burada, T_k sınırdaki sıcaklık, Q_k o sınırı geçen ısıdır. Adyabatik işlemlerde ($Q=0$), entropi transfer terimi düşer

$$S_{\text{üretim, adyabatik}} = S_{\text{ürün}} - S_{\text{girdi}} \geq 0$$



Bir işlem sırasında meydana gelen *toplam* entropi, entropi denkliği dış tersinmezlikler olması gereken sistemin kendisi ve onun yakın çevresini kapsayan genişletilmiş sisteme uygulanarak belirlenebilir.

Sistemin sınır sıcaklığı basitçe *çevre sıcaklığı* olarak alınır.

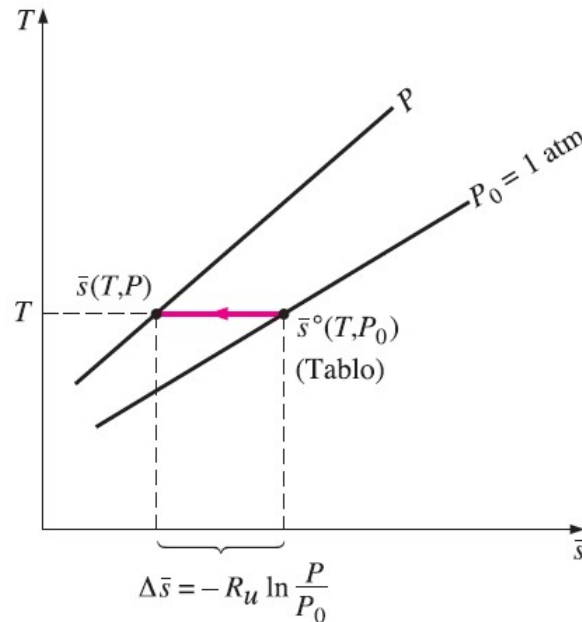
Bir kimyasal tepkime ile birlikte entropi değişiminin belirlenmesi, bir şey hariç, kolay gibi görünmektedir: Girdi ve ürünler için yazılan entropi bağıntıları için tepkimesiz sistemlerde olduğu gibi *entropi değişimleri değil* bileşenlerin *entropileri* gerekir.

Bu nedenle, entalpide yapıldığı gibi tüm maddelerin entropileri için ortak bir temel bulunması ile karşı karşıya kalınır. Böyle ortak bir temelin araştırılması bu yüzyılın ilk yarısında **termodinamiğin üçüncü yasasının** ortaya çıkmasına yol açmıştır.

$$\bar{s}(T,P) = \bar{s}^\circ(T,P_0) - R_u \ln \frac{P}{P_0}$$

$$\bar{s}_i(T,P_i) = \bar{s}_i^\circ(T,P_0) - R_u \ln \frac{y_i P_m}{P_{0i}} \quad (\text{kJ/kmol} \cdot \text{K})$$

Mutlak sıfır sıcaklığında saf bir kristal maddenin entropisi sıfırdır. Bu yüzden, termodinamiğin üçüncü yasası tüm maddelerin entropi değerleri için mutlak bir temel sağlar. Bu temele göre entropi değerlerine **mutlak entropi** denir.



Belli bir sıcaklıkta ve $P_0=1 \text{ atm}$ 'den başka bir basınçtaki bir mükemmel gazın mutlak entropisi, 1 atm deki listelenmiş değerden $R_u \ln (P/P_0)$ çıkarılarak belirlenebilir.

TEPKİMELİ SİSTEMLERİN İKİNCİ YASA ANALİZİ

Bir kere toplam entropi değişiminin veya entropi oluşumunun değeri belirlendikten sonra, kimyasal tepkime ile birlikte **tersinmezlik**

$$X_{\text{yokolan}} = T_0 S_{\text{üretim}} \quad (\text{kJ})$$

eşitliğinden belirlenebilir. Burada T_0 çevrenin mutlak sıcaklığıdır.

$$W_{\text{ter}} = \sum N_g (\bar{h}_{\text{ol}}^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ - T_0 \bar{s})_g - \sum N_{\bar{u}} (\bar{h}_{\text{ol}}^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ - T_0 \bar{s})_{\bar{u}}$$

Kinetik ve potansiyel enerjilerde herhangi bir değişim olmadığında, sadece T_0 daki çevre ile ısı transferini içeren kararlı akım yanma işlemi için yazılan tersinir iş bağıntısı $h^\circ f + h - h^\circ$, ile entalpi terimlerinin yer değiştirilmesi ile elde edilebilir.

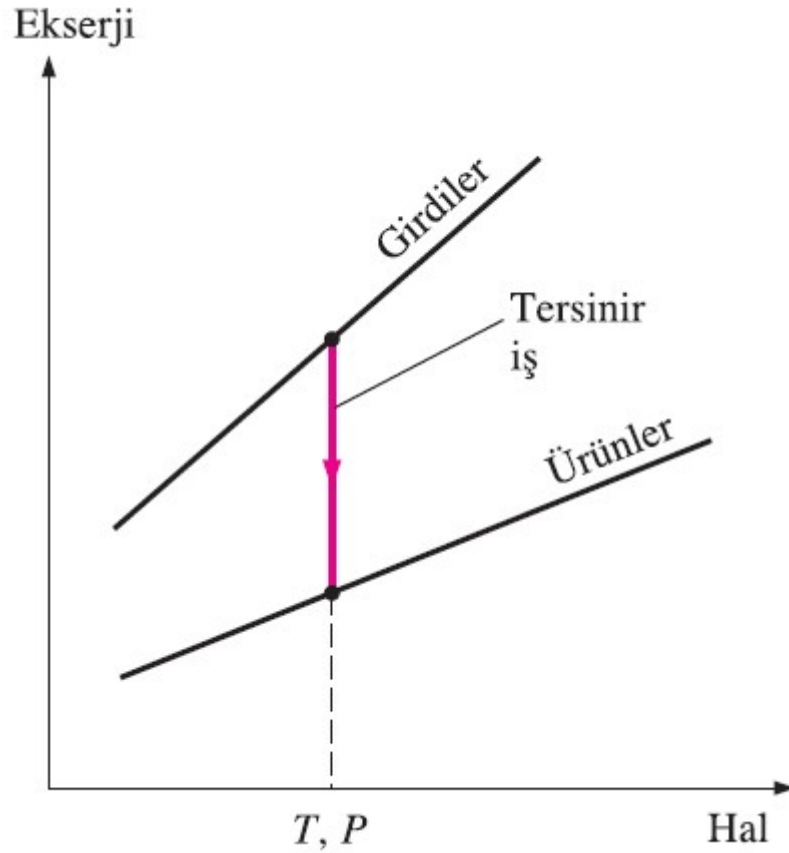
$$\bar{h} - T_0 \bar{s} = (\bar{h} - T_0 \bar{s})_{T_0} = \bar{g}_0$$

Gibbs fonksiyonu.

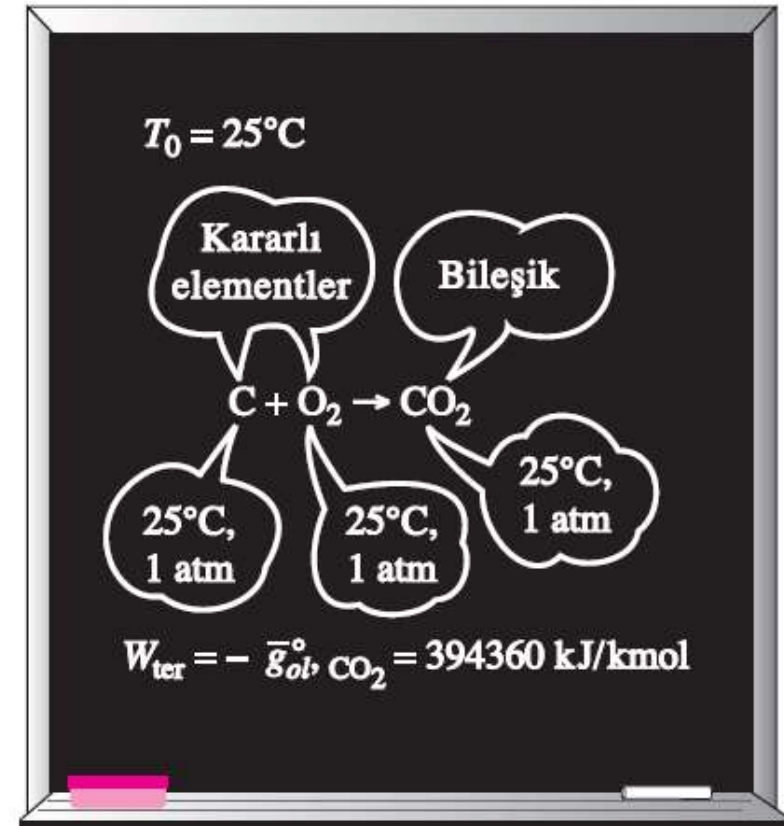
$$W_{\text{ter}} = \sum N_g \bar{g}_{0,g} - \sum N_{\bar{u}} \bar{g}_{0,\bar{u}}$$

Burada g_{ol}° Gibss oluşum fonksiyonudur.

$$W_{\text{ter}} = \sum N_g (\bar{g}_{\text{ol}}^\circ + \bar{g}_{T_0} - \bar{g}^\circ)_g - \sum N_{\bar{u}} (\bar{g}_{\text{ol}}^\circ + \bar{g}_{T_0} - \bar{g}^\circ)_{\bar{u}}$$



Bir kimyasal tepkimenin ürünleri ve girdilerine ait ekserjileri arasındaki fark o tepkimenin tersinir işini verir.



$25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}$ 'deki bir bileşiğin negatif Gibbs oluşum fonksiyonu o bileşiğin $25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}$ 'deki bir ortamda $25^\circ\text{C}, 1 \text{ atm}$ bulunan kararlı elementlerinden oluşumu ile ilgili tersinir işi gösterir.

Özet

- Yanma
- Hava-yakıt oranı
- Stokiyometrik veya kuramsal yanma
- Yanma entalpisi
- Oluşum entalpisi
- Bir yakıtın ısı değeri
- Adyabatik alev sıcaklığı