

KMU 205 Kütle ve Enerji Denklikleri (2019-20 G)

9.Hafta: Enerji Denklikleri ve Tepkime Isısı

Maddenin fiziksel ve kimyasal hal değişimi ile birlikte daima enerji değişimi de söz konusudur. Endüstriyel proseslerin tasarımı ve işletilmesi sırasında maddelerin miktarları yanında serbest kalan veya absorplanan enerji miktarları da önemli değişkenlerdir. Bu yüzden Kimya Mühendislerinin madde denklikleri ile birlikte enerji denkliklerini de çözerek süreci tanımlayabilirler. Aslında enerji ve enerji dönüşümlerini inceleyen bilim dalı "Termodinamik" ise de burada kimyasal tepkimelerin özellikle de yanma tepkimelerinin söz konusu olduğu proseslerde enerji denkliğinin nasıl uygulanacağı açıklanacaktır.

Çünkü kimyasal proseslerde yanma tepkimeleriyle yakıtlardan sağlanan kimyasal enerjinin ısı enerjisi olarak maksimum verimde elde edilmesi amaçlanır. Bu da yanma koşullarının (yakıt bileşimi, hava/oksijen miktarı, fiziksel sistem konfigürasyonu vb.) pek çok proses değişkeninin uygun değerlerinde işletimi gerektirir.

Enerji; bir sistemin iş yapabilme yeteneğinin ölçüsü olarak tanımlanabilir. Enerjinin korunumu ise termodinamiğin 1. Kanunu ile açıklanır. Buna göre nükleer tepkimelerin veya çok yüksek hızların söz konusu olmadığı fiziksel ve kimyasal olaylar sırasında "enerji yoktan var, vardan yok edilmez, bir halden diğer hale dönüşür." Enerjinin korunumu ilkesinin uygulanması maddenin korunumuna göre daha zordur, çünkü enerji birkaç farklı şekilde olabilmektedir (ısı, ış, potansiyel enerji, kinetik enerji, iç enerji, entalpi, gizli ısı, tepkime ısı, yanma ısı vb.).

Bir sistemde madde ve enerji alış veriş açısından üç çeşit sistem söz konusudur;

1. İzole (adyabatik) sistem (çevresinden sisteme hiçbir şekilde enerji alışverişi yapılmaz).
2. Kapalı sistemlerde kütle giriş-çıkışı olmadığı halde enerji (Q; ısı ve W; iş) alışverişi yapılabilir.
3. Açık sistemlere hem madde hem de enerji giriş-çıkışı olabilir.

Birimler - Birim kütledeki suyun sıcaklığını 1° yükseltmek için gerekli olan enerji ısı birimi olarak alınmıştır. Bu değer cgs birim sisteminde cal, İngiliz birim sisteminde ise Btu olarak verilir.

1 cal, 1 g su sıcaklığını 1°C yükseltir

1 Btu, 1 lb su sıcaklığını 1°F yükseltir.

1 cal = 4.18 joule ve 1 Btu = 252 cal.

Örnek: 4540 cal'ın kaç kcal, Btu ve joule olduğunu bulalım

$$4540 \text{ cal} \left(\frac{\text{kcal}}{1000 \text{ cal}} \right) = 4.54 \text{ kcal}$$

$$4540 \text{ cal} \left(\frac{\text{Btu}}{252 \text{ cal}} \right) = 18 \text{ Btu}$$

$$4540 \text{ cal} \left(\frac{4.18 \text{ J}}{1 \text{ cal}} \right) = 18977.2 \text{ joule}$$

Mühendislikte çoğunlukla birim kütle başına ısıya bakılır.

Özgül ısı: Birim kütledeki maddenin sıcaklığını 1° yükseltmek için.

$$\frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}, \quad \frac{\text{kcal}}{\text{kg}^\circ\text{C}}, \quad \frac{\text{Btu}}{\text{lb}^\circ\text{F}}, \quad \frac{\text{J}}{\text{kg}^\circ\text{K}}$$

Örnek: su buharının özgül ısı $0.5 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ dir. SI, metrik ve İngiliz birim sistemlerindeki değerlerini hesaplayalım.

$$0.5 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}} \left(\frac{\text{kcal}}{1000 \text{ cal}} \right) \left(\frac{1000 \text{ g}}{\text{kg}} \right) \left(\frac{1^\circ\text{C}}{1 \text{ K}} \right) = 0.5 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}^\circ\text{K}}$$

$$0.5 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}} \left(\frac{\text{Btu}}{252 \text{ cal}} \right) \left(\frac{454 \text{ g}}{1 \text{ lb}} \right) \left(\frac{1^\circ\text{C}}{1.8^\circ\text{F}} \right) = 0.5 \frac{\text{Btu}}{\text{lb}^\circ\text{F}}$$

$$0.5 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}} \left(\frac{4.18 \text{ J}}{\text{cal}} \right) \left(\frac{1000 \text{ g}}{\text{kg}} \right) \left(\frac{^\circ\text{C}}{\text{K}} \right) = 2090 \text{ J/kg}^\circ\text{K} = 2.09 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}^\circ\text{K}}$$

Metrik, cgs ve İngiliz birim sistemlerinde özgül ısı sayısal değeri aynıdır. Birimsiz olarak verildiğinde, hangi birim sistemi uygunsa o kullanılır.

Isı Kapasitesi: 1 mol maddenin sıcaklığını 1° yükseltmek için gereken ısıdır.

$\text{cal/mol}^\circ\text{K}$, $\text{Btu/lbmol}^\circ\text{R}$, $\text{J/mol}^\circ\text{K}$ olarak verilir.

Sayısal değeri, cgs, mks ve İngiliz birim sistemlerinde aynıdır.

Isı kapasitesi = özgül ısı \times Mol ağırlığı

Bir gaz veya gaz karışımını ideal gaz yasasına uyduğu sürece, ısı kapasitesi ve gazın enerji içeriği yalnızca sıcaklığın fonksiyonudur. Basınç veya yoğunluğa bağımlılık ancak tüm mühendislik hesaplamalarında ihmal edilir.

Isı kapasitesi ampirik olarak, $c_p = a + bT + cT^2 + \dots$ şeklinde ifade edilir. Ampirik ifade ile birlikte, c_p ve T nin birlesinde söylenmelidir.

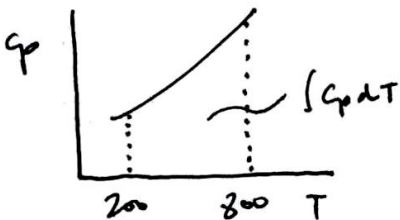
Örnek: 1 ^{lb mol} CO_2 'i 200°F dan 800°F 'a ısıtmak için gerekli ısı miktarını analitik ve grafiksel olarak bulunuz.

T $^\circ\text{F}$	0	200	400	600	800	1000
c_p	9.0	9.53	10.04	10.54	11.01	11.45

$$\left. \begin{aligned} c_p &= a + bT + cT^2 \Rightarrow 9.0 = a + b(0) + c(0)^2 \\ 10.4 &= a + b(400) + c(400)^2 \\ 11.45 &= a + b(1000) + c(1000)^2 \end{aligned} \right\} \Rightarrow c_p = 9.0 + 2.71 \times 10^{-3} T - 2.56 \times 10^{-7} T^2$$

$$Q = \int_{200}^{800} c_p dT = 9.0(800-200) + \frac{2.71 \times 10^{-3}}{2} (800^2 - 200^2) - \frac{2.56 \times 10^{-7}}{3} (800^3 - 200^3) = 6170 \text{ Btu}$$

Grafiksel yöntem:



$$\begin{aligned} Q &= \frac{\Delta T}{2} (c_{p1} + 2c_{p2} + 2c_{p3} + c_{p4}) \\ &= \frac{200}{2} (9.53 + 2(10.04) + 2(10.54) + 11.01) \\ &= 6170 \text{ Btu} \end{aligned}$$

Yatışkın Hal Genel Enerji Denkliği

{ Sisteme Giren Enerji } - { Sistemden Çıkan Enerji } + { Sistemde Üretilen Enerji } - { Sistemde Tüketilen Enerji } = 0

(a) İzotermal (sabit sıcaklık) sistemlerde $\Delta U \approx 0$

(b) Akış olmayan sistemlerde $\Delta E_K = 0$

(c) Referans düzleminde seviye farkı olmayan sistemde, $\Delta E_P = 0$

(d) Adyabatik (izole) sistemde $Q = 0$

(e) Sisteme/sistemden iş alış verişi (pompa, karıştırıcı, kompresör vb) olmadığında $W = 0$

- Kapalı sistemde yatışkın halde enerji denkliği;

$$\Delta U + \Delta E_K + \Delta E_P = Q + W$$

- Kapalı sistemde kinetik ve potansiyel enerji değişimleri ve iş yoksa;

$$Q = \Delta U = \sum_{final\ state} n_i U_i - \sum_{initial\ state} n_i U_i$$

- Açık sistemde yatışkın halde enerji denkliği;

$$\Delta H + \Delta E_K + \Delta E_P = Q + W$$

$$Q = \Delta H = \sum_{final\ state} n_i H_i - \sum_{initial\ state} n_i H_i$$

Tepkime Isısı

Bir kimyasal tepkimenin gerçekleşmesi sırasında gözlenen entalpi değişimi tepkime ısıdır. Tepkime endotermik (ısı alan) ise tepkime ısı pozitif ve ekzotermik (ısı açığa çıkan) ise negatif işaretlidir. Tepkime ısı hesaplanırken tepkimeye giren ve tepkimeyle oluşan tüm maddelerin standart oluşum entalpileri göz önünde bulundurularak tepkimeyle entalpinin değişimi standart koşullarda (1 atm, 25°C) hesaplanır. Tepkimeye giren ve tepkimeyle oluşan bileşenlerin standart oluşum entalpileri Perry's Chemical Engineers' Handbook'ta bulunabilir.

$$\Delta H_r^0 = \sum_{products} v_i \Delta H_{fi}^0 - \sum_{reactants} v_i \Delta H_{fi}^0$$