

## ENERJİ

- Maddenin fiziksel ve kimyasal hal değişimi ile birlikte daima enerji değişimi de söz konusudur.
- Enerji değişimleri ilke olarak Termodinamiğin Birinci Yasasına dayanır. Bu yasaya göre bütün fiziksel ve kimyasal işlemlerde enerji yaratılmaz ve mevcut olan enerji yokedilemez. Enerji bir halden başka bir hale daima eşdeğer miktarlarda dönüşür.

- Enerji alışverişi bakımından üç çeşit sistem mevcuttur.
- 1. İzole sistemlerde çevresinden hiçbir şekilde enerji alışverişi yapılamaz. Bu tür sistemlerin toplam enerjileri sabittir.
- 2. Kapalı sistemlerde kütle alışverişi yapılamadığı halde enerji alınıp verilir.
- 3. Açık sistemlerde hem kütle, hem de enerji alınıp verilebilir.

Sisteme giren enerji ± Sistem içinde biriken enerji = Sistemden çıkan enerji

## Genel Enerji Denklemi

- Bir açık sistemin toplam enerjisindeki değişim ( $\Delta E$ ) en genel halde ; iç enerji, potansiyel enerji, kinetik enerji ve akış enerjilerinin (hacim değişimi işi) toplamına eşittir.
- $\Delta E = \Delta U + \Delta(PE) + \Delta(KE) + \Delta(PV)$
- Bir sistemin enerjisi iş veya ısı verilerek değişir.
- $\Delta E = Q - W$
- $Q - W = \Delta U + \Delta(PE) + \Delta(KE) + \Delta(PV)$

## Isı Enerjisi

- Bir maddeye verilen ısı miktarı, doğrudan sözkonusu maddenin ısınma ısısına (özellik ısı) bağlıdır.
- Bir maddenin birim kütleinin (1 molünün) sıcaklığını ( $dT$ ) kadar artırmak için ( $dQ$ ) ısı verilmişse, ( $dQ/dT$ ) oranı ısınma ısısı olarak tanımlanır.
- $C_p = dQ_p/dT$
- $n$  mol madde için ise ;
- $dQ_p = n \cdot C_p \cdot dT$

$$Q = n \int C_p dT$$

$$Q = n \int C_p dT$$

$C_p$  genellikle sıcaklığa bağlıdır ve aşağıdaki gibi bir denklemle verilir.

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

Bu durumda  $C_p$  yerine eşiti olan ifade yazılarak integrali alınır. Buradaki a, b, c ve d sabitleri tablolarda her gaz için ayrı ayrı verilmiştir.

Gazların mol ısıları belli bir sıcaklık aralığında ise sabit alınabilir. Bu durumda

$$Q = n C_p \int dT$$

$$Q = \sum n_i C_{pi} (\Delta T)$$

$$\Delta H_R = \sum n_i C_{pi} (\Delta T)$$

$$\Delta H_R = \sum n_i \cdot h_i$$

$$h_i = x_i \cdot n \cdot (h_2 - h_1)$$

## Örnek

- 1 mol havanın sabit basınç altında 100°C den 500 °C ye kadar ısıtılması için gereken ısı miktarını hesaplayınız.
- Bu iki yöntemle hesaplanabilir. Birinci yöntemde tablodan hava için a, b, c ve d sabitleri okunarak integralde yerine konur.
- İkinci yöntemde 25 °C deki ortalama mol ısı değeri kullanılarak önce 100 °C den 25 °C ye, sonrada 25 °C den 500 °C ye ısı miktarları ayrı ayrı hesaplanıp toplanır.

$$Q = n \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2 + dT^3) dT$$

$$Q = 1 \int_{373}^{773} (6,713 + 0,4697 \cdot 10^{-3} T + 1,147 \cdot 10^{-6} T^2 + 0,4696 \cdot 10^{-9} T^3) dT$$

$$Q = 6,713(773 - 373) + \frac{0,4697 \cdot 10^{-3}}{2} (773^2 - 373^2) + \frac{1,147 \cdot 10^{-6}}{3} (773^3 - 373^3) + \frac{0,4696 \cdot 10^{-9}}{4} (773^4 - 373^4)$$

$$Q = 12180 \text{ kJ / kmol}$$

- 1 kmol havanın 100 °C den 25 °C ye soğutmak için alınması gereken ısı ;
- $Q_1 = n \cdot C_p \cdot (t_2 - t_1) = 1 \cdot (29,31)(25 - 100) = -2198 \text{ kJ}$
- 1 kmol havanın 25 °C den 500 °C ye ısıtmak için verilmesi gereken ısı ;
- $Q_2 = n \cdot C_p \cdot (t_2 - t_1) = 1 \cdot (30,27)(500 - 25) = 14378 \text{ kJ}$
- $Q = Q_1 + Q_2 = 12180 \text{ kJ/kmol}$

### ÖRNEK

Bir pirit yakma fırınından çıkan fırın gazlarının hacimsel bileşimi şöyledir:

$SO_2 = \%7,09$   $SO_3 = \%0,45$   $O_2 = \%10,55$   $N_2 = \%81,91$

Bu gaz karışımının 1 kmol ünü 25 °C den 500 °C ye kadar sabit basınç altında ısıtmak için verilmesi gereken ısı miktarını hesaplayınız.

### ÇÖZÜM

Temel: 1 kmol fırın gazı

Gaz karışımına verilen ısı iki ayrı yolla hesaplanabilir.

#### Birinci yol

Karışım içerisinde bulunan her bir gazın ortalama molar ısı değerleri kullanılarak  $Q_p = \sum n_i h_i$  bağıntısı ile duyulan ısı hesaplanabilir.

$$Q_p = \sum n_i h_i = h_{SO_2} + h_{SO_3} + h_{O_2} + h_{N_2}$$

$$h_{SO_2} = 0,0709(46,98)(500 - 25) = 1582 \text{ kJ}$$

$$h_{SO_3} = 0,0045(66,24)(500 - 25) = 142 \text{ kJ}$$

$$h_{O_2} = 0,1055(31,49)(500 - 25) = 1578 \text{ kJ}$$

$$h_{N_2} = 0,8191(29,98)(500 - 25) = 11664 \text{ kJ}$$

$$Q_p = 1582 + 142 + 1578 + 11664 = 14966 \text{ kJ}$$

#### İkinci Yol

Gaz karışımı için özel bir ortalama molar ısı  $\Delta C_p = \sum x_i C_{p_i}$  belirlenerek duyulan ısı hesaplanabilir.

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$

$$\Delta \bar{a} = \sum x_i a_i = 0,0709(5,85) + 0,0045(3,96) + 0,1055(6,22) + 0,8191(7,07) = 6,880$$

$$\Delta \bar{b} = \sum x_i b_i = 0,0709(15,4) + 0,0045(34,6) + 0,1055(2,71) - 0,8191(1,32) = 0,452 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta \bar{c} = \sum x_i c_i = 0,0709(-11,1) - 0,0045(26,8) - 0,1055(0,37) + 0,8191(3,31) = 1,764 \cdot 10^{-6}$$

$$\Delta \bar{d} = \sum x_i d_i = 0,0709(2,91) + 0,0045(6,96) + 0,1055(-0,22) + 0,8191(-1,26) = -0,818 \cdot 10^{-9}$$

$$\Delta C_p = 6,880 + 0,452 \cdot 10^{-3}T + 1,764 \cdot 10^{-6}T^2 - 0,818 \cdot 10^{-9}T^3$$

$$Q_p = n \int \Delta C_p dT$$
$$Q_p = \int_{298}^{773} (6,880 + 0,452 \cdot 10^{-3} T + 1,764 \cdot 10^{-6} T^2 - 0,818 \cdot 10^{-9} T^3) dT$$
$$Q_p = 3268 + 115 + 256 - 72 = 3567 \text{ kcal}$$
$$Q_p = 3567 (4,187) = 14935 \text{ kJ}$$

**ÖRNEK**

Bir bar basınç 200 °C deki 2 kmol su buharını 1 bar basınç, 500 °C ye kadar ısıtmak için gerekli ısı miktarını su buharı molar ısı sabitleri değerlerini kullanarak hesaplayınız.

**ÇÖZÜM**

Temel: 2 kmol su buharı

$$Q = n \int C_p dT$$
$$Q = 2 \int_{473}^{773} (8,10 - 0,72 \cdot 10^{-3} T + 3,63 \cdot 10^{-6} T^2 - 1,16 \cdot 10^{-9} T^3) dT$$
$$Q = 2 (2430 - 134,6 + 430,9 - 89) = 5274,6 \text{ kcal}$$
$$Q = 5274,6 (4,187) = 22085 \text{ kJ}$$

### Kimyasal Reaksiyon Isısı

- Bütün kimyasal reaksiyonlar daima enerji alışverişi ile birlikte yürür. Bazıları ısı açığa çıkartırken bazılarının yürümesi için ısı verilmesi gerekir.
- Kimyasal reaksiyon ısıları, reaksiyonun sabit basınç altında veya sabit hacimde yürümesi durumunda farklıdır. Sabit basınç altındaki reaksiyon ısısına "reaksiyon entalpisi" denir.
- $\Delta H = \Delta U + (\Delta n)PV$
- $\Delta H = \Delta U + (\Delta n)RT$
- $\Delta n = n_p - n_R$
- $n_p$  : ürünlerin toplam mol sayısı
- $n_R$  : girenlerin toplam mol sayısı

- **Standart Reaksiyon Entalpisi**
- Bir kimyasal reaksiyonun 25 °C ve 1 atm basınçtaki reaksiyon entalpisine denir.
- Bir kimyasal reaksiyonun entalpisi, reaksiyonda oluşan ürünlerin entalpileri toplamından, reaksiyona giren maddelerin entalpileri toplamı çıkartılarak bulunabilir.
- $\Delta H_{re} = \sum h_p - \sum h_R$
- Standart hallerde yürüyen bir reaksiyon için ise
- $\Delta H_{re}^0 = \sum h_p^0 - \sum h_R^0$

- Yanma reaksiyonlarının reaksiyon entalpisine yanma entalpisi denir. Yanma reaksiyonları ekzotermik reaksiyon olduğu için daima negatiftir. Doğal olarak yüksek sıcaklıklarda meydana gelirler.
- Bir yakıtın yanması sonucu oluşan su buharı, sıvı hale gelinceye kadar soğutulabilirse, yanma sonucu oluşan ısının tamamı kullanılmış olur. Bu ısı değerine “**üst ısı değeri**” denir. Eğer yanma sonucu oluşan su buhar halde bulunuyorsa böylece yakıtın “**alt ısı değeri**” ele edilmiş olur.
- Alt ısı değeri = Üst ısı değeri – m.Δh<sub>b</sub>
- m : 1 kg yakıtın yanması sonucu oluşan buharın kütlesi
- Δh<sub>b</sub> : 25°C de suyun buharlaşma entalpisi 42 kJ/mol

### ÖRNEK

Bir kömürün üst ısı değeri 14800 kJ/kg dır. Bu kömürün bileşiminde kütlece %5 oranında hidrojen bulunduğu tesbit edilmiştir. Buna göre kömürün alt ısı değerini hesaplayınız.

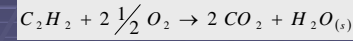
### ÇÖZÜM

Temel: 1 kg kömür  
1 kg kömürün içinde 50/2=25 mol hidrojen vardır. O halde 1kg kömür yandığı zaman 25 mol su oluşur.

Alt ısı değeri =Üst ısı değeri-m Δh<sub>b</sub>  
Alt ısı değeri =14800-25.18 (42)  
Alt ısı değeri =-4100 kJ/kg

### ÖRNEK

Oluşum entalpileri yardımı ile asetilenin alt ve üst yanma ısıları değerlerini hesaplayınız.



Yanma sonucu oluşan su sıvı halde ise, üst ısı değeri elde edilir.

$$\Delta H^0_{re} = -285,84 + 2(-393,5) - (+226,75) - 0 = -1299,6 \text{ kJ/mol}$$

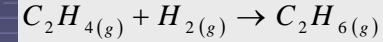
Alt ısı değerini bulmak için üst ısı değerinden bir mol suyun 25 °C deki buharlaşma entalpisi çıkarılır.

$$\text{Alt ısı değeri} = \text{Üst ısı değeri} - n \Delta h_b$$

$$\text{Alt ısı değeri} = -1299,6 - 1(42) = -1341,6 \text{ kJ/mol}$$

### ÖRNEK

Etanin ve etilenin standart yanma entalpileri, ΔH<sup>0</sup><sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> = -1559,9 kJ/mol ve ΔH<sup>0</sup><sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> = -1411,0 kJ/mol dür. Bu değerlerden yararlanarak

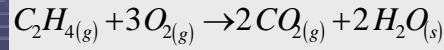


Reaksiyonun standart reaksiyon entalpisini hesaplayınız.

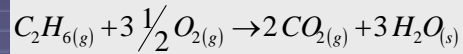
### ÇÖZÜM

Reaksiyon entalpileri izlenen yola bağlı değildir. reaksiyon hangi ara kademedeyen geçerse geçsin reaksiyon entalpisi daima ilk ve son haller arasındaki entalpi farkına eşit olur. Bu nedenle reaksiyonun, hesaplanması en kolay olan yoldan yürütüğünü kabul edebiliriz.

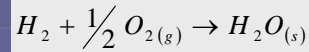
(1) Etilenin yanma reaksiyonu:



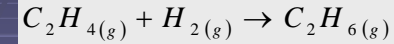
(2) Etanın yanma reaksiyonu:



(3) Suyun oluşum entalpisini:



Bu reaksiyonlardan (1) ve (3) nolu reaksiyonları toplayıp bunlardan (2) nolu reaksiyon çıkarılırsa,



reaksiyonu elde edilir. Bu reaksiyonun entalpisini elde etmek için (1) ve (3) nolu reaksiyonların entalpileri toplanıp, bunlardan (2) nolu reaksiyonun entalpisini çıkarılır.

$$\Delta H_{re}^0 = -1411,0 + (-285,8) - (-1559,9) = -136,9 \text{ kJ/mol}$$

#### ▪ Reaksiyon Sıcaklığı

- Bir kimyasal reaksiyonun izole bir sistem içinde yürüdüğünü düşünelim. Reaksiyon sonucu ortaya çıkan ısı çevreye verilmediği için, reaksiyon ürünlerinin duyulan ısını artırmada kullanılır.
- Böylece kimyasal reaksiyonun olduğu sistemin sıcaklığı belli bir değere erişir. Bu sıcaklığa **“reaksiyon sıcaklığı”** denir. Eğer reaksiyon bir yanma olayı ise, bu durumda reaksiyon sıcaklığına **“alev sıcaklığı”** denir.
- Yanma olayında ulaşabileceği maksimum sıcaklığa ise **“teorik alev sıcaklığı”** denir. Gerçek yanma olaylarında ise bu teorik değere hiçbir zaman erişilemez.

- Teorik alev sıcaklığının hesaplanması
- Bir reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin entalpisini ;

$$\Delta H_p = \sum n_i C_{p,i} (t_2 - 25)$$

- Hesaplanan  $\Delta H_p$  değeri bu bağıntıda yerine konularak  $t_2$  sıcaklığı bulunabilir. Ancak  $C_p$  ortalama mol ısı değeri sıcaklığa bağlı olduğundan sıcaklık bilinmeden ort mol ısı tablodan okunamaz. Bilinmeyen bu iki değer birbirine bağlıdır. Bu gibi durumlarda hesaplama ancak deneme-yanılma yöntemiyle bulunabilir.
- Yönteme uygun bir  $t_2$  sıcaklığı tahmin edilerek başlanır ve tablodan o sıcaklığa karşılık  $C_p$  değeri okunur ve  $\Delta H_p$  değeri hesaplanır. Bu değer gerçek değere eşit çıkarsa tahmin edilen  $t_2$  doğrudur. Eğer bulunan değer gerçek değerden büyükse tahmin edilen  $t_2$  de büyüktür. Daha küçük bir  $t_2$  tahmin edilerek işleme devam edilir.

**ÖRNEK**

Karbon monoksit %100 fazla hava ile yakılmaktadır. Hava ve yakıt ocağa 100 °C sıcaklıkta girmektedir. Teorik alev sıcaklığını hesaplayınız.

**ÇÖZÜM**

Temel: 1 mol karbon monoksit  
Önce ocağa giren ve çıkan maddeleri hesaplayalım.

**Ocağa giren maddeler:**

CO.....1 mol  
O<sub>2</sub>.....0,5 (1+1)=1 mol  
N<sub>2</sub>.....1 (79/21)=3,76 mol

**Ocaktan çıkan hammaddeler:**

CO<sub>2</sub>.....1,0 mol  
O<sub>2</sub>.....1,0-0,5= 0,5 mol  
N<sub>2</sub>.....3,76 mol  
Toplam.....5,26 mol

Teorik alev sıcaklığının hesaplanması için ilk olarak  $\Delta H_p$  değeri hesaplanır.

$$\Delta H_p = - [\Delta H_R + \Delta H_{re}^0]$$

Buradaki  $\Delta H_{re}^0$  değeri 1 mol karbon monoksitin standart yanma entalpisidir. Bu değer tablodan  $\Delta H_{re}^0 = -283 \text{ kJ/mol}$  olarak alınır.

$\Delta H_R$  değeri  $\Delta T = (25-100)$  aralığı için şöyle hesaplanır.

$$\Delta H_R = \sum n_i \bar{C}_{pi} \Delta T$$

$$\Delta H_R = \sum n_i h_i$$

$$h_{CO} = 1 (29,31) (25-100) = -2198 \text{ J}$$

$$h_{O_2} = 1 (29,64) (25-100) = -2223 \text{ J}$$

$$h_{N_2} = 3,76 (29,18) (25-100) = -8229 \text{ J}$$

$$\Delta H_R = -2198 - 2223 - 8229 = -12650 \text{ J}$$

Bu değerler yerine konularak  $\Delta H_p$  hesaplanır.

$$\Delta H_p = -[(-12650) + (-283000)] = 295650 \text{ J}$$

Bu değer kullanılarak deneme-yanılma yöntemi ile adyabatik alev sıcaklığı  $T_2$  hesaplanabilir. Bunun için uygun bir  $T_2$  sıcaklığı tahmin edilmelidir. İlk tahmin,

$$\Delta H_R = \sum n_i \bar{C}_{pi} \Delta T \text{ bağıntısı kullanılarak yapılabilir.}$$

Bu bağıntıda  $C_{pi}$  yerine yaklaşık olarak normal bir baca gazının molar ısısı olan 35 J/mol K değeri yazılabilir. Böylece,

$$295650 = (5,26) (35) \Delta T$$

$$\Delta T = 1606 \text{ }^\circ\text{C} \quad T_2 = 1606-25 = 1581 \text{ }^\circ\text{C} \text{ bulunur.}$$

Buna göre ilk tahmin olarak  $T_2 = 1600 \text{ }^\circ\text{C}$  alınabilir. Bu sıcaklığa göre  $\Delta H_p$  hesaplanacak olursa

$$\Delta H_p = \sum n_i \bar{C}_{pi} (1600 - 25)$$

$$\Delta H_p = 305740 \text{ J}$$

bulunur. Bu değer gerçek  $\Delta H_p$  den daha büyüktür. O halde  $T_2$  sıcaklığı büyük tahmin edilmiştir.  $T_2 = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$  alınarak hesaplamalar yeniden yapılacak olursa,

$\Delta H_p = 284590 \text{ J}$  bulunur. Bu iki sıcaklık arasında interpolasyon yapılarak  $T_2 = 1552 \text{ }^\circ\text{C}$  bulunur.