

Yakıt-hava çevrimi

Prof. Dr. Selim ÇETİNKAYA

İdeal eşitlik modeli

İdeal gaz durum eşitliği:

$$PV = mRT = m \left(\frac{\bar{R}}{\bar{M}} \right) T = n\bar{R}T$$

\bar{R} : universal gaz sabiti (8,314 kJ/kmol K)
 \bar{M} : moleküler kütle
 n : mol sayısı

$$\text{Özgül iç enerji (birimler: kJ/kg)} \quad u(T) = \int c_v(T) dT$$

$$\text{Özgül entalpi (birimler: kJ/kg)} \quad h(T) = \int c_p(T) dT$$

$$\text{Özgül entropi (birimler: kJ/kg K)} \quad s(P, T) = s^\circ(T) - R \ln(P/P_o)$$

Burada; $P_o = 1$ bar ve s° P_o a uygun değerdir

Karışımlar için ideal eşitlik modeli

Bir karışımın kütlesi m , n adet karışımın kütlelerinin toplamına eşittir:

$$m = \sum_{i=1}^n m_i$$

Verilen herhangi bir türün **kütle oranı**, k_{s_i} :

$$x_i = \frac{m_i}{m} \quad \text{ve} \quad \sum_{i=1}^n x_i = 1$$

Karışımın iç enerjisi U ve entalpisi H (birimler: kJ):

$$U = mu = \sum_{i=1}^n m_i u_i \quad H = mh = \sum_{i=1}^n m_i h_i$$

Karışımın özgül iç enerjisi u ve entalpisi h :

$$u = \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{m} u_i = \sum_{i=1}^n x_i u_i \quad h = \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{m} h_i = \sum_{i=1}^n x_i h_i$$

Karışımlar için ideal eşitlik modeli...

Karışımın toplam mol sayısı:

$$n = \sum_{i=1}^n n_i$$

Verilen herhangi bir gazın **mol oranı** y_i , şöyle tanımlanır:

$$y_i = \frac{n_i}{n} \quad \text{ve} \quad \sum_{i=1}^n y_i = 1$$

Karışımın iç enerjisi U ve entalpisi H (birimler: kJ):

$$U = \sum_{i=1}^n n_i \bar{u}_i \quad H = \sum_{i=1}^n n_i \bar{h}_i$$

Burada; \bar{u}_i ve \bar{h}_i molar özgül değerler (birimler, kJ/kmol)

Karışımın molar özgül iç enerji ve entalpisi (birimler, kJ/kmol):

$$\bar{u} = \sum_{i=1}^n y_i \bar{u}_i \quad \bar{h} = \sum_{i=1}^n y_i \bar{h}_i$$

Karışımlar için ideal eşitlik modeli...

Karışımın moleküler kütlesi, \bar{M} :

$$\bar{M} = \frac{m}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{n} = \sum_{i=1}^n \frac{n_i \bar{M}_i}{n} = \sum_{i=1}^n y_i \bar{M}_i$$

Karışımındaki bir bileşenin **kısmi basıncı** P_i , (birimler, kPa):

$$y_i = \frac{n_i}{n} = \frac{P_i V / RT}{P V / RT} = \frac{P_i}{P} \quad \text{veya} \quad P_i = y_i P$$

Karışımlar için ideal eşitlik modeli...

P , T deki kütleli özgül karışım entropisi (birimler, kJ/kg K):

$$s = \sum_{i=1}^n x_i (s_i^\circ - R_i \ln(P_i/P)) - R \ln(P/P_o)$$

molar özgül karışım entropisi (birimler, kJ/mol K):

$$\bar{s} = \sum_{i=1}^n y_i (\bar{s}_i^\circ - R_i \ln y_i) - \bar{R} \ln(P/P_o)$$

Not: Karışımın basıncı 1 bar ise ikinci terim sıfır olur.

Standard kuru havanın kompozisyonu

- Hava, oksijen (O₂), nitrojen (N₂), argon (Ar), karbon dioksit (CO₂), su buharı (H₂O)... gibi gazlardan oluşan bir karışımdır.
- Yanma için kuru havanın hacimsel olarak % 21 O₂ ve % 79 N₂ den oluştuğu varsayılır (mol oranı).

$$\frac{n_{N_2}}{n_{O_2}} = \frac{n_{N_2}}{n_{tot}} \cdot \frac{n_{tot}}{n_{O_2}} = \frac{y_{N_2}}{y_{O_2}} = \frac{0,79}{0,21} = 3,76$$

- Her mol O₂ için 3,76 mol of N₂ bulunur.
- Havanın moleküler kütlesi:

$$\begin{aligned} \bar{M}_a &= \sum_{i=1}^n y_i \bar{M}_i = y_{O_2} \cdot \bar{M}_{O_2} + y_{N_2} \cdot \bar{M}_{N_2} \\ &= 0,21(32) + 0,79(28) = 28,84 \text{ kg/kmol} \end{aligned}$$

Standard nemli havanın kompozisyonu

- Atmosferik hava her zaman bir miktar su buharı içerir.

- T sıcaklığındaki nemli havadaki **spesifik nem** olarak tanımlanan su miktarı ω , veya **bağıl nem** Φ , şöyle tanımlanır:

$$\omega = \frac{m_{H_2O}}{m_a} \quad \Phi = \frac{P_{H_2O}}{P_{sat}(T)} \quad 0 < \Phi < 1$$

- İkisi birlikte değerlendirildiğinde:

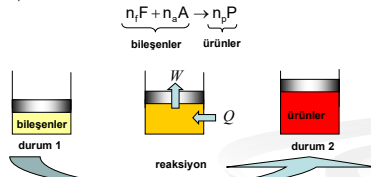
$$\omega = \frac{m_{H_2O}}{m_a} = \frac{\bar{M}_{H_2O} \cdot n_{H_2O}}{\bar{M}_a \cdot n_a} = \left(\frac{18}{29} \right) \left(\frac{P_{H_2O}}{P_a} \right) = 0,62 \left(\frac{P_{H_2O}}{P - P_{H_2O}} \right) = 0,62 \left(\frac{\Phi \cdot P_{sat}(T)}{P - \Phi \cdot P_{sat}(T)} \right)$$

- ω veya Φ bilindiğinde suyun mol miktarı hesaplanabilir:

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{\bar{M}_{H_2O}} = \frac{\omega \cdot m_a}{\bar{M}_{H_2O}} = \frac{\omega \cdot (n_a \cdot \bar{M}_a)}{\bar{M}_{H_2O}} = \frac{\omega \cdot n_a}{0,62} \rightarrow \frac{n_{H_2O}}{n_a} = 1,61 \cdot \omega$$

Tepkiyen sistem için Birinci Kanun analizi

- Bir sabit basınç işleminde n_1 mol yakıtın n_2 mol hava ile reaksiyona girerek n_p mol ürün oluşturduğu dikkate alınırsa;



- P_1, T_1 koşullarındaki 1. durumdaki bileşenler ile P_2, T_2 koşullarındaki 2. durum ürünler arasında Birinci Kanun uygulanırsa;

$$\begin{aligned} Q &= \Delta U + W \\ Q_{1-2} &= (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) \end{aligned}$$

Tepkiyen sistem için Birinci Kanun analizi...

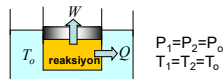
$$\begin{aligned} Q &= (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) \\ &= H_2 - H_1 \\ &= H_p - H_R = \sum_P n_i \bar{h}_i(T_p) - \sum_R n_i \bar{h}_i(T_R) \end{aligned}$$

$$H_p < H_R \quad Q < 0 \quad \text{eksotermik (ısı alan) reaksiyon}$$

$$H_p > H_R \quad Q > 0 \quad \text{endotermik (ısı veren) reaksiyon}$$

Reaksiyon entalpisı

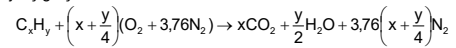
- Ürünlerin son sıcaklığının, bileşenlerin başlangıç sıcaklığı ile aynı olduğu durumda çıkan ısı **reaksiyon entalpisı** ΔH_R olarak bilinir.



$$\begin{aligned} \Delta H_R &= \sum_P n_i \bar{h}_i(T_p) - \sum_R n_i \bar{h}_i(T_R) \\ &= \sum_P n_i \bar{h}_i(T_0) - \sum_R n_i \bar{h}_i(T_0) \quad \text{birimler : kJ / kg veya kmol yakıt} \end{aligned}$$

Yanma ısısı

- Stoikiyometrik miktardaki hava ve yakıt reaksiyona girdiğinde, yakıttaki tüm hidrojen ve karbon CO₂ ve H₂O'ya dönüşür ve maksimum miktarda enerji açığa çıkar.



- Bu maksimum enerji **yanma ısısı** veya **ısıtma değeri** olarak bilinir ve genellikle yakıt kütesine bağımlı olarak verilir.

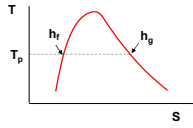
Yakıt	$\Delta H_{s,298}$ (MJ/kg)	
C ₂ N ₂ (g)	Siyanojen	21,0
H ₂ (g)	Hidrojen	141,6
NH ₃ (g)	Amonyak	22,5
CH ₄ (g)	Metan	55,5
C ₃ H ₈ (g)	Propan	50,3
C ₄ H ₁₀ (g)	Oktan	47,9
C ₅ H ₁₂ (l)	Pentadekan	47,3
C ₂₅ H ₅₂ (g)	Aykosan	47,3
C ₂ H ₂ (g)	Asetilen	49,9
C ₁₀ H ₈ (g)	Naftalen	40,3
CH ₃ O (l)	Metanol	22,7
C ₂ H ₅ O (l)	Etanol	29,7
CH ₂ NO ₂ (l)	Nitrometan	11,6

hidrokarbonlar

alkoller

Yanma ısısı...

- Yanma ısısı için, ürünlerdeki suyun doymuş sıvı veya buhar oluşuna bağlı olarak iki muhtemel değer bulunmaktadır.



Buhar tablolarından:
 $h_{fg} = h_g - h_f > 0$

$$\Delta H_R = H_p - H_R < 0 \text{ (eksotermik)}$$

Ürünlerdeki su sıvı durumda ise **yanma üst ısı değeri** terimi kullanılır.
($h_{H_2O} = h_f$)

Ürünlerdeki su buhar durumunda ise **yanma alt ısı değeri** terimi kullanılır.
($h_{H_2O} = h_g$)

Oluşum ısısı

- Aşağıdaki reaksiyonların atmosferik basınç ve $T_p = T_R = 298K$ ile gerçekleştiğini varsayalım.



Bu reaksiyonlarda, elementlerin **standard sıcaklık ve basınç**ta (STP) 1 atm ve 298K doğal durumlarında H_2O ve CO_2 oluşur.

Bu tip reaksiyonlar oluşum reaksiyonları olarak adlandırılır ve bununla ilişkili ölçülen ısı çıkışı Q , **standard oluşum ısısı** adını alarak \bar{h}_f° sembolüyle gösterilir.

$$\bar{h}_{f,H_2O}^\circ = -286000 \text{ kJ/kmol}$$

$$\bar{h}_{f,CO_2}^\circ = -394000 \text{ kJ/kmol}$$

Farklı maddelerin standard oluşum ısı değerleri için hazırlanmış tablolar bulunmaktadır.

Farklı yakıtlar için oluşum ısıları

Madde	Formül	\bar{h}_f° (MJ/kmol)
Siyanojen (gaz)	C_2N_2	309,1
Hidrojen (gaz)	H_2	0,0
Amonyak (gaz)	NH_3	-45,7
Metan (gaz)	CH_4	-74,9
Asetilen (gaz)	C_2H_2	+226,7
Etan (gaz)	C_2H_6	-84,7
Propan (gaz)	C_3H_8	-103,8
Bütan (gaz)	C_4H_{10}	-126,1
Benzin (sıvı)	C_8H_{17}	-305,6
Oktan (gaz)	C_8H_{18}	-208,4
Oktan (sıvı)	C_8H_{18}	-250,0
Diesel yakıtı	$C_{14,4}H_{24,9}$	-174,0
Pentadekan (sıvı)	$C_{15}H_{32}$	-428,9
Benzen (sıvı)	C_6H_6	48,9
Naftalen (katı)	$C_{10}H_8$	78,1
Metanol (sıvı)	CH_3O	-239,1
Etanol (sıvı)	C_2H_5O	-277,2
Karbon (grafit)	C	0

Tepkiyen bir sistem için entalpi ölçüğü

- Bir reaksiyonda çalışma maddesi moleküler olarak bileşenlerden ürünlere dönüşürken işlemin dikkate alınması gerekmektedir.

- Örneğin:

$$\bar{h}(P, T) = \bar{h}(1 \text{atm}, 298K) + [\bar{h}(P, T) - \bar{h}(1 \text{atm}, 298K)]$$

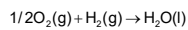
Uluslar arası uzlaşmayla, her elementin STP'deki doğal durumundaki entalpisini sıfıra kurulmuştur. (ör., $O_2(g)$, $N_2(g)$, $H_2(g)$, $C(s)$)

$$\bar{h}(1 \text{atm}, 298K) = \bar{h}_f^\circ = 0 \quad (\text{Notasyon uzlaşması değil})$$

↑
STP'de

Tepkiyen bir sistem için entalpi ölçüğü...

- Örneğin, STP'deki tüm diğer maddelerin entalpisini, basitçe maddenin oluşum ısısı, elementlerinden oluştuğu için:



$$\text{STP'de } Q = \bar{h}_{H_2O(l)}^\circ - 1/2\bar{h}_{O_2(g)}^\circ - \bar{h}_{H_2(g)}^\circ \equiv \bar{h}_{f,H_2O(l)}^\circ$$

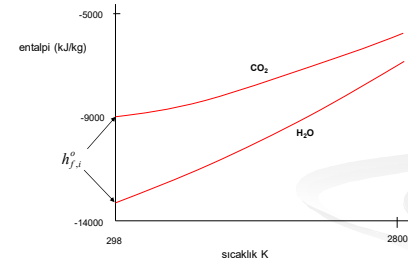
$$\rightarrow \bar{h}_{H_2O(l)}^\circ = \bar{h}_{f,H_2O(l)}^\circ$$

Bu nedenle, bir karışımda i'ci bileşenin entalpisini:

$$\bar{h}_i(P, T) = \bar{h}_{f,i}^\circ + [\bar{h}_i(P, T) - \bar{h}_i(1 \text{atm}, 298 K)]$$

kimyasal entalpi hissedilebilir entalpi = $\int_{298K}^T c_{p,i} dT$

Tepkiyen bir sistem için entalpi ölçüğü...



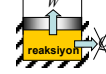
Veriler JANAF termodinamik tablolarından alınmaktadır.

Table A.2 Carbon dioxide (CO₂), MW = 44.011, enthalpy of formation @ 298 K (kJ/kmol) = -393,546

T (K)	\bar{z}_i (kJ/kmol-K)	$(\bar{h}^*(T) - \bar{h}^*(298))$ (kJ/kmol)	$\bar{h}_f^*(T)$ (kJ/kmol)	$\bar{h}^*(T)$ (kJ/kmol-K)	$\bar{g}^*(T)$ (kJ/kmol)
200	32.387	-3,423	-393,483	199,876	-394,126
298	37.198	0	-393,546	213,736	-394,428
300	37.280	69	-393,547	213,966	-394,433
400	41.276	4,003	-393,617	225,257	-394,718
500	44,569	8,301	-393,712	234,833	-394,983
600	47,313	12,899	-393,844	243,209	-395,226
700	49,617	17,749	-394,013	250,680	-395,443
800	51,550	22,810	-394,213	257,436	-395,635
900	53,136	28,047	-394,433	263,603	-395,799
1,000	54,360	33,425	-394,659	269,268	-395,939
1,100	55,333	38,911	-394,875	274,495	-396,056
1,200	56,205	44,488	-395,083	279,348	-396,155
1,300	56,984	50,149	-395,287	283,878	-396,236
1,400	57,677	55,882	-395,488	288,127	-396,301
1,500	58,292	61,681	-395,691	292,128	-396,352
1,600	58,836	67,538	-395,897	295,908	-396,389
1,700	59,316	73,446	-396,110	299,489	-396,414
1,800	59,738	79,399	-396,332	302,892	-396,425
1,900	60,108	85,392	-396,564	306,132	-396,424
2,000	60,433	91,420	-396,808	309,223	-396,410
2,100	60,717	97,477	-397,065	312,179	-396,384
2,200	60,966	103,562	-397,338	315,009	-396,346

Adyabatik alev sıcaklığı

■ Silindirin mükemmel yalıtılmış olduğu varsayılırsa işlem adyabatiktir (Q = 0).



Bir sabit basınç işleminde, final ürünlerin sıcaklığı T_a , **adyabatik alev sıcaklığı** (AAS) olarak bilinir.

$$Q = \sum_P n_i \bar{h}_i(T_P) - \sum_R n_i \bar{h}_i(T_R) = 0$$

$$\sum_P n_i \bar{h}_i(T_a) = \sum_R n_i \bar{h}_i(T_i)$$

Bir reaksiyonda bileşenler ve ürünler için n_i 'ler bilinirse T_a hesaplanabilir.

20

Adyabatik alev sıcaklığı...

$$\sum_P n_i \bar{h}_i(T_a) = \sum_R n_i \bar{h}_i(T_i)$$

$$\sum_P n_i [\bar{h}_{f,i}^0 + (\bar{h}_i(T_a) - \bar{h}_i(298K))] = \sum_R n_i [\bar{h}_{f,i}^0 + (\bar{h}_i(T_i) - \bar{h}_i(298K))]$$

$$\sum_P n_i (\bar{h}_i(T_a) - \bar{h}_i(298K)) = \sum_R n_i (\bar{h}_i(T_i) - \bar{h}_i(298K)) - \left[\sum_P n_i \bar{h}_{f,i}^0 - \sum_R n_i \bar{h}_{f,i}^0 \right]$$

$$\text{veya } \sum_P n_i \int_{298}^{T_a} c_{p,i} dT = \sum_R n_i \int_{298}^{T_i} c_{p,i} dT - \left[\sum_P n_i \bar{h}_{f,i}^0 - \sum_R n_i \bar{h}_{f,i}^0 \right]$$

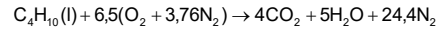
$$\Delta H_R^0$$

$$\sum_P n_i \bar{h}_i(T_a) = \sum_R n_i (\bar{h}_i(T_i) - \bar{h}_i(298K)) - \left[\sum_P n_i \bar{h}_{f,i}^0 - \sum_R n_i \bar{h}_{f,i}^0 \right] - \sum_P n_i \bar{h}_i(298K)$$

Bileşenler 298K'de ise, terim = 0

Adyabatik alev sıcaklığı...

ÖRNEK: Stoikiyometrik sıvı bütan-hava karışımının 298 K ve 1 atm sabit basınçtaki tam yanması:



$$\sum_P n_i (\bar{h}_i(T_a) - \bar{h}_i(298K)) = \left[\sum_R n_i (\bar{h}_i(T_i) - \bar{h}_i(298K)) \right] - \left[\sum_P n_i \bar{h}_{f,i}^0 - \sum_R n_i \bar{h}_{f,i}^0 \right]$$

Not: $T_i = 298K$ olduğundan birinci terim = 0 dir.

Aynı zamanda $\bar{h}_{O_2}^0 = \bar{h}_{N_2}^0 = 0$

$$4[\bar{h}_{CO_2}(T_a) - \bar{h}_{CO_2}(298K)] + 5[\bar{h}_{H_2O}(T_a) - \bar{h}_{H_2O}(298K)] + 24,4[\bar{h}_{N_2}(T_a) - \bar{h}_{N_2}(298K)] = -[4\bar{h}_{f,CO_2}^0 + 5\bar{h}_{f,H_2O}^0 - \bar{h}_{f,C_4H_{10}}^0]$$

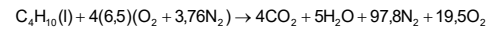
Entalpi değerleri ve iterasyon $T_a = 2500 K$ verir.

Ürünler dengede iken sabit basınç adyabatik alev sıcaklığı

FUEL	$q_{c,298}$ (MJ/kg)	T_a	$\phi = 1,0$ (K)
C ₂ N ₂ (g)	Cyanogen	21,0	2596
H ₂ (g)	Hydrogen	141,6	2383
NH ₃ (g)	Ammonia	22,5	2076
CH ₄ (g)	Methane	55,5	2227
C ₃ H ₈ (g)	Propane	50,3	2268
C ₈ H ₁₈ (l)	Octane	47,9	2266
C ₁₅ H ₃₂ (l)	Pentadecane	47,3	2269
C ₂₀ H ₄₀ (g)	Eicosane	47,3	2291
C ₃ H ₂ (g)	Acetylene	49,9	2540
C ₁₀ H ₈ (s)	Naphthalene	40,3	2328
CH ₄ O (l)	Methanol	22,7	2151
C ₂ H ₆ O (l)	Ethanol	29,7	2197
CH ₃ NO ₂ (l)	Nitromethane	11,6	2545

Adyabatik alev sıcaklığı...

ÖRNEK: Bütanın % 300 fazla hava (% 100+ % 300) ile yanması

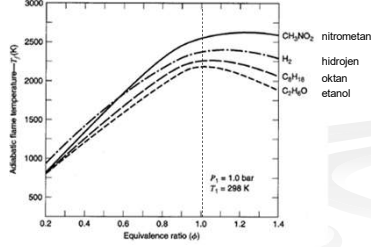


$$4[\bar{h}_{CO_2}(T_a) - \bar{h}_{CO_2}(298K)] + 5[\bar{h}_{H_2O}(T_a) - \bar{h}_{H_2O}(298K)] + 97,8[\bar{h}_{N_2}(T_a) - \bar{h}_{N_2}(298K)] + 19,5[\bar{h}_{O_2}(T_a) - \bar{h}_{O_2}(298K)] = -[4\bar{h}_{f,CO_2}^0 + 5\bar{h}_{f,H_2O}^0 - \bar{h}_{f,C_4H_{10}}^0]$$

Değerler ve iterasyon $T_a = 1215K$ verir.

Fazla hava, ürünlere 92,8 mol O₂ ve N₂ diatomik molekülleri ekler, fakat bunlar ısı çıkışına herhangi bir katkıda bulunmaz.

Eşdeğerlik oranının fonksiyonu olarak adyabatik alev sıcaklıkları, $T_u = 300\text{ K}$



Sabit hacim adyabatik alev sıcaklığı

- Pistonun sabitlenmiş ve silindirin mükemmel yalıtılmış olduğu adyabatik ($Q = 0$) işlem için;



$$Q = \sum_P n_i \bar{u}_i(T_p) - \sum_R n_i \bar{u}_i(T_R) = 0$$

$$\sum_P n_i \bar{u}_i(T_a) = \sum_R n_i \bar{u}_i(T_i)$$

Not: $h = u + Pv = u + RT$, olduğundan

$$\sum_P n_i (\bar{h}_i(T_a) - \bar{R}T) = \sum_R n_i (\bar{h}_i(T_i) - \bar{R}T)$$

Sabit hacim adyabatik alev sıcaklığı...

$$\sum_P n_i [\bar{h}_{i0} + (\bar{h}_i(T_a) - \bar{h}_i(298\text{K})) - \bar{R}T] = \sum_R n_i [\bar{h}_{i0} + (\bar{h}_i(T_i) - \bar{h}_i(298\text{K})) - \bar{R}T_i]$$

$$\sum_P n_i \bar{h}_i(T_a) = \left[\sum_R n_i (\bar{h}_i(T_i) - \bar{h}_i(298\text{K})) \right] - \left[\sum_P n_i \bar{h}_{i0} - \sum_R n_i \bar{h}_{i0} \right] + \left[\sum_P n_i \bar{h}_i(298\text{K}) \right]$$

$$+ \underbrace{\sum_P n_i \bar{R}T_a - \sum_R n_i \bar{R}T_i}_{\text{Sabit basınç AAS ile karşılaştırıldığında ekstra terim (terim > 0)}}$$

- Bir sabit hacim işleminin AAS, bir sabit basınç işleminden yüksektir.
- Sabit basınç işleminde AAS'nın düşük olmasının nedeni Pdv işinin yapılmasıdır.

Sabit hacimde yanma basıncı

- İdeal gaz kabulü ile:

$$V_R = V_P$$

$$\frac{n_R \bar{R} T_R}{P_R} = \frac{n_P \bar{R} T_P}{P_P}$$

$$\frac{P_P}{P_R} = \left(\frac{n_P}{n_R} \right) \left(\frac{T_P}{T_R} \right) \rightarrow \frac{P_{CV}}{P_i} = \left(\frac{n_P}{n_R} \right) \left(\frac{T_a}{T_i} \right)$$

Ağır hidrokarbonlar için mol oran terimi 1'e yakındır.

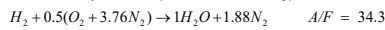
Motor yakıtı karşılaştırması

Stoikiyometrik oktan-hava ($\Delta H_R = 47,9\text{ MJ/kg}$):



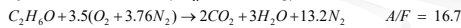
$$\frac{P_{CV}}{P_i} = \left(\frac{n_P}{n_R} \right) \left(\frac{T_a}{T_i} \right) = \left(\frac{64}{60.5} \right) \left(\frac{2266}{298} \right) = 1.06 \cdot 7.604 = 8.1$$

Stoikiyometrik hidrojen-hava ($\Delta H_R = 141,6\text{ MJ/kg}$):



$$\frac{P_{CV}}{P_i} = \left(\frac{n_P}{n_R} \right) \left(\frac{T_a}{T_i} \right) = \left(\frac{2.88}{3.38} \right) \left(\frac{2383}{298} \right) = 0.85 \cdot 8.0 = 6.8$$

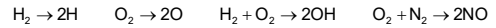
Stoikiyometrik etanol-hava ($\Delta H_R = 29,7\text{ MJ/kg}$):



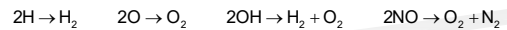
$$\frac{P_{CV}}{P_i} = \left(\frac{n_P}{n_R} \right) \left(\frac{T_a}{T_i} \right) = \left(\frac{18.2}{17.7} \right) \left(\frac{2197}{298} \right) = 1.02 \cdot 7.37 = 7.5$$

Kimyasal denge

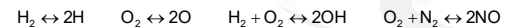
- Genelde yanma ürünleri CO_2 , H_2O , O_2 ve N_2 den daha fazla ürün içerir.
- Zengin karışımlarda ürünlerde CO da bulunur. Yüksek sıcaklıklarda moleküller ayrışarak (dissociate) aşağıdaki reaksiyonlarla H, O, OH, NO oluşur.



- Ters yöndeki reaksiyonlar da mümkündür:

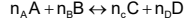


- Denge** halinde ileriye reaksiyon oranı geriye reaksiyon oranına eşittir.



Kimyasal denge...

- Denge halinde maddelerin bağımlı mol oranları genel denge reaksiyonu için sabittir.



- A, B, C, D maddelerinin denge kompozisyonu için:

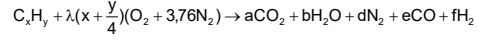
$$K_p(T) = \frac{X_C^{n_C} \cdot X_D^{n_D}}{X_A^{n_A} \cdot X_B^{n_B}} \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^{n_C + n_D - n_A - n_B}$$

Burada K_p denge sabitidir ve farklı denge reaksiyonları için sıcaklığın fonksiyonu olarak, P_{ref} 1 atm ve P atmosfer birimleriyle verilir.

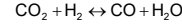
$$\text{Not: } X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + n_C + n_D}$$

Kimyasal denge...

- Zengin bir karışım ($\lambda < 1$) için reaksiyon eşitliği dengelemeyebilir (5 bilinmeyen a, b, d, e, f ve C, H, O, N için sadece 4 atom denge eşitliği) (ayrışmayı ihmal etsek bile)



Ürünler $CO_2, H_2 O, CO$ ve H_2 dengede ise ve **su-gaz reaksiyonu** ile tanımlanırsa:



Bu reaksiyon için denge sabiti beşinci eşitliği sağlar:

$$K_p(T) = \frac{X_{CO} \cdot X_{H_2 O}}{X_{CO_2} \cdot X_{H_2}} = \frac{e \cdot b}{a \cdot f} \quad P = 1 \text{ atm}$$

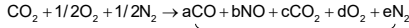
Not: K, T'nin fonksiyonu olarak tablolarda verilmektedir.

Kimyasal denge...

ÖRNEK:

- 1 kmol of CO_2 , $\frac{1}{2}$ kmol O_2 ve $\frac{1}{2}$ kmol N_2 reaksiyona girerek, 3000K ve 1 atm'de CO_2, CO, O_2, N_2 ve NO içeren bir karışım oluşturmaktadır.

Ürünlerin denge kompozisyonunu belirleyiniz.



3000K ve 1 atm

$$\begin{array}{ll} C & 1 = a + c & c = 1 - a \\ O & 3 = a + b + 2c + 2d & d = 1/2(1 + a - b) \\ N & 1 = b + 2e & e = 1/2(1 - b) \end{array}$$

a ve b iki bilinmeyen olduğundan iki denge eşitliği gereklidir.

1. $CO_2 \leftrightarrow CO + 1/2 O_2$ $K_{p1}(3000 \text{ K}) = 0,3273$
2. $1/2 O_2 + 1/2 N_2 \leftrightarrow NO$ $K_{p2}(3000 \text{ K}) = 0,1222$

Kimyasal denge...

Denge sabiti ifadesinden;

$$K_{p1} = 0,3273 = \frac{X_{CO} \cdot X_{O_2}^{1/2}}{X_{CO_2}}$$

$$n_{tot} = a + b + c + d + e = a + b + (1 - a) + 1/2(1 + a - b) + 1/2(1 - b) = (4 + a)/2$$

$$X_{CO} = \frac{a}{(4 + a)/2} \quad X_{O_2} = \frac{1/2(1 + a - b)}{(4 + a)/2} \quad X_{CO_2} = \frac{1 - a}{(4 + a)/2}$$

Yerine yazılırsa:

$$K_{p1} = 0,3273 = \frac{X_{CO} \cdot X_{O_2}^{1/2}}{X_{CO_2}} = \frac{a}{1 - a} \left(\frac{1 + a - b}{4 + a} \right)^{1/2} \quad (1)$$

Kimyasal denge...

- Benzer biçimde ikinci denge reaksiyonu için;

$$K_{p2} = 0,1222 = \frac{X_{NO}}{X_{O_2}^{1/2} \cdot X_{N_2}^{1/2}} = \frac{2b}{[(1 + a - b)(1 - b)]^{1/2}} \quad (2)$$

1 ve 2 eşitliklerinin çözümü ile:

$$a = 0,3745 \quad b = 0,0675$$

Atom denge eşitliklerinden;

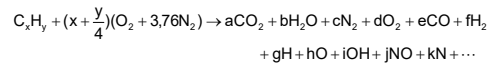
$$c = 0,6255 \quad d = 0,6535 \quad e = 0,4663$$

Yerine yazıp toplam mol miktarına bölünürse;

$$0,17 CO + 0,03 NO + 0,29 CO_2 + 0,30 O_2 + 0,21 N_2$$

Bilgisayar programları, denge çözümler

- Ürünler yüksek sıcaklıkta (>2000K) ise, ana ürünler $CO_2, H_2 O, N_2$ ve O_2 nin kompozisyonuna bağlı olarak daha az çeşit oluşur.

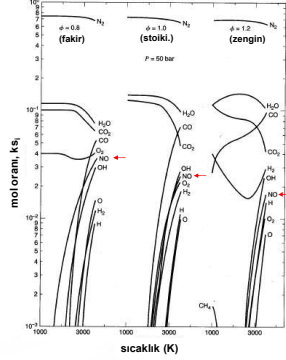


- Çok çeşit olduğunda ürün denge kompozisyonunu hesaplamalarının elle yapılması pratik olmadığından, bir bilgisayar programı kullanılır.

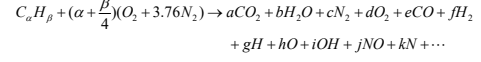
http://www.wiley.com/college/mechs/ferguson356174/wave_s.html
[Equilibrium Combustion Solver Applet](#)

Oktan-hava için yanma ürünlerinin denge kompozisyonu

Nitrik oksit (NO)
(bir hava kirleticisi)



Dengedeki ürünler için adyabatik alev sıcaklığı



- Ürünler dengede iken yukarıdaki stoikiyometrik reaksiyondan AAS hesaplanabilir:

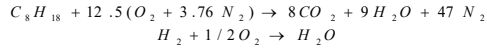
$$\sum_P n_P \bar{h}_f(T_u) = \sum_R n_R \bar{h}_f(T_1)$$

- Bu hesaplamalar için de bilgisayar programları kullanılır:
http://www.wiley.com/college/mechs/ferguson356174/wave_s.html
[adyabatik alev sıcaklık appleti](#)

ve STANJAN

Kimyasal kinetik

- Global (veya bütün) reaksiyonlar başlangıç ve son durumları tanımlar.



Reaksiyon tamamlandıktan sonra, ürünlerin son denge durumunu tahmin etmek için Termodinamiğin Birinci ve İkinci Kanunu kullanılır.

Kimyasal kinetik reaksiyonun ilerleme hızı ile ilgilidir.

$$v_F F + v_A A \rightarrow v_C C + v_D D$$

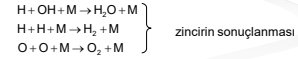
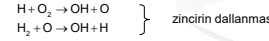
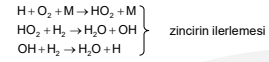
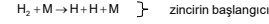
Yakıtın ne kadar hızlı tüketildiği ilgi dışıdır, **reaksiyon oranı** ω''' şöyle tanımlanır:

$$\omega''' = -\frac{d[F]}{dt}$$

Burada; [F] yakıt konsantrasyonunu (kmol/m³ veya kg/m³), negatif işareti Yakıtın tüketildiğini belirtir.

Reaksiyon mekanizması

- Gerçekte reaksiyon zincir reaksiyonlar olarak bilinen basit reaksiyonların zincirleme işlemi şeklinde gerçekleşir ve global hidrojen-oksijen reaksiyonu **reaksiyon mekanizması** olarak bilinen aşağıdaki basit reaksiyonlar biçimindedir:



M, çarpışma eşi olarak davranan herhangi bir maddeyi temsil eder.

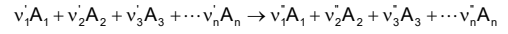
40

Radikaller

- H, O, OH ve HO₂ gibi maddeler **radikaller** olarak tanımlanır.
- Radikaller kendilerini çok reaktif ve kısa ömürlü yapan çiftlenmemiş değerlikli elektronlara sahiptirler ve diğer radikallerle eşleşerek eşdeğerlikli bağlar yapmaya çalışırlar.
- Zincir dallı reaksiyonlarda radikaller üretilir ve radikaller tüm reaksiyonun son derece hızlı ilerlemesine → patlarcasına reaksiyona sebep olur ve zincirleme reaksiyonlar radikallerin final ürünleri oluşturmak üzere tekrar bağlanmasıyla tamamlanır.

Kimyasal reaksiyon eşitlikleri

- n madde içeren genel reaksiyon

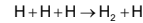


A_i = tür

v_i' = bileşenler için stoikiyometrik katsayı

v_i'' = ürünler için stoikiyometrik katsayılar

Örneğin, aşağıdaki elementar reaksiyonda



$n = 2$ (maddeler H ve H₂)

$$A_1 = H \rightarrow v_1' = 3, v_1'' = 1$$

$$A_2 = H_2 \rightarrow \underbrace{v_2' = 0}_{\text{bileşenler}}, \underbrace{v_2'' = 1}_{\text{ürünler}}$$

Minimum ateşleme enerjisi ve yanabilirlik sınırları

Alev alabilir bir karışımın buji ile ateşlenebilmesi ancak kıvılcım enerjisinin kritik değer olarak bilinen **minimum ateşleme enerjisi** E_{ign} den büyük olmasıyla mümkündür.

Karışım basıncının karesiyle ters orantılı olan **minimum ateşleme enerjisi**, deneysel olarak bulunur.

$$E_{ign} \propto 1/P^2$$

Bir alevlin bir yakıt-hava karışımında devam edebildiği kompozisyon aralığına **yanabilirlik sınırları** denir.

Yanabilirliğin yakıt-fakir sınırı is as **yanabilirliğin alt sınırı**, yakıt-zengin sınırı ise **yanabilirliğin üst sınırı** olarak bilinir.

Yanabilirlik sınırı karışımın başlangıç basıncı ve sıcaklığına bağlıdır.

Minimum ateşleme enerjisi ve yanabilirlik sınırları...

Fuel	Flammability Limits		Stoichiometric Mass Air-Fuel Ratio	Quenching Distance		Minimum Ignition Energy	
	Φ_{min} (Lean or Lower Limit)	Φ_{max} (Rich or Upper Limit)		For $\phi = 1$ (mm)	Absolute Minimum (mm)	For $\phi = 1$ (10^{-3} J)	Absolute Minimum (10^{-3} J)
Acetylene, C_2H_2	0.19 ^a	∞ ^b	13.3	2.3	—	3	—
Carbon monoxide, CO	0.34	6.76	2.46	—	—	—	—
n-Decane, $C_{10}H_{22}$	0.36	3.92	15.0	2.1 ^c	—	—	—
Ethane, C_2H_6	0.50	2.72	16.0	2.3	1.8	42	24
Ethylene, C_2H_4	0.41	>6.1	14.3	1.3	—	9.6	—
Hydrogen, H_2	0.14 ^d	2.54 ^b	34.5	0.64	0.61	2.0	1.8
Methane, CH_4	0.46	1.64	17.2	2.5	2.0	33	29
Methanol, CH_3OH	0.48	4.08	6.46	1.8	1.5	21.5	14
n-Octane, C_8H_{18}	0.51	4.25	15.1	—	—	—	—
Propane, C_3H_8	0.51	2.83	15.6	2.0	1.8	30.5	26

Yakıt-hava çevrimi kabulleri

- Yakıt-hava gücü çevrimlerinde çalışma maddesi çevrim süresince gaz formundadır.
- Yakıt-hava çevrimlerinde, enerji yakıtın sistem sınırında yakılmasıyla elde edilir.
- Çalışma maddesinin kompozisyonu çevrim sırasında hava ve yakıttan yanma ürünlerine dönüşür.
- Havanın çoğunlukla nitrojen den oluştuğu ve yanma odasında hemen hemen kimyasal reaksiyona uğramadığı varsayılır.

ÖRNEK

- Dört zamanlı buji ile ateşlemeli bir motorda yakıt olarak oktan kullanılmakta ve çevrim hakkında aşağıdaki değerler bilinmektedir.
 - Sıkıştırma oranı $\epsilon = 8/1$
 - Hava fazlalık katsayısı $\lambda = 0,8$
 - Yanma verimi $\eta_b = 0,7$
 - Sıkıştırmanın politropik üssü: $n_1 = 1,34$
 - Genişlemenin politropik üssü: $n_2 = 1,2$
 - Referans atmosferik basınç $P_1 = 1$ bar ve sıcaklık $T_1 = 298$ K
- Her durumdaki basınç, hacim ve sıcaklıkları belirleyiniz.

ÇÖZÜM

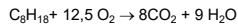
- Reaksiyonda açığa çıkan (*reaksiyon ısısı*) denir.

$$Q_v + H_R = H_P$$

$$Q_v = H_P - H_R = \sum_P n_P \bar{h}_{f,P}^o - \sum_R n_R \bar{h}_{f,R}^o$$

$$Q_v = (n\bar{h}_f^o)_{CO_2} + (n\bar{h}_f^o)_{H_2O} - (n\bar{h}_f^o)_{C_8H_{18}}$$

298K'deki reaksiyon:



Reaksiyon ısısı:

1013 mbar ve 25°C deki oluşum ısıları ile entalpileri yerlerine yazılırsa (H_2O için gaz değeri alınmalıdır) (Çengel, Boles Tablo A.26'dan);

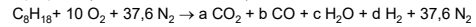
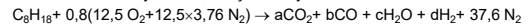
$$Q_v = 8 (-393520) + 9 (-241820) - 1 (-208450) = -5116090 \text{ kJ/kmol } C_8H_{18}$$

ÇÖZÜM...

Enerji eşitliği

$$(U_R)_{T_2} - (U_R)_{T_{ref}} - \eta_b Q_v = (U_P)_{T_2} - (U_P)_{T_{ref}}$$

Hava fazlalık katsayısı $\lambda = 0,8$ koşulunda yanma



$$T_2 = T_{ref} \epsilon^{n_1-1} = 298 \times 8^{0,34} = 604,3K$$

$$P_2 = P_{ref} \epsilon^{n_1} = 100 \times 8^{1,34} = 1622,3kPa$$

ÇÖZÜM...

298 K T_{ref} sıcaklığından T_2 sıcaklığına iç enerji değişimi;

$$(U_R)_{T_2} - (U_R)_{T_{ref}} = \int_{T_{ref}}^{T_2} C_v dT + 10(12940 - 6203) + 37,6(12574 - 6190)$$

$$(U_R)_{T_2} - (U_R)_{T_{ref}} = \int_{T_{ref}}^{T_2} C_v dT + 307408,4$$

$(C_v)_i = 90 + 0,37 T$ kJ/kmolK olduğundan,

$$(U_R)_{T_2} - (U_R)_{T_{ref}} = 90(600 - 300) + \frac{0,37}{2}(600^2 - 300^2) + 307408,4$$
$$= 384358,4 \text{ kJ}$$

ÇÖZÜM...

■ 3 ve 2 noktalarındaki enerjilerin farkı yanma ile sağlanan enerjidir.

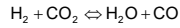
$$(U_P)_{T_3} - (U_P)_{T_{ref}} = (U_R)_{T_2} - (U_R)_{T_{ref}} + \eta_b Q_v$$

$$(U_P)_{T_3} - (U_P)_{T_{ref}} = 384358,4 + 0,7 \times 5116090 = 3965621 \text{ kJ}$$

ÇÖZÜM...

■ Kimyasal denge ve denge sabiti

Kimyasal dengeye ulaşıldığı zaman, etkileşimde bulunan elemanlar arasında denge sabiti ile gösterilen belirli bir bağıntı bulunmaktadır. Örneğin,



reaksiyonunda;

$$k_p = \frac{P^{H_2O}(P^{CO})}{P^{H_2}(P^{CO_2})}$$

yazılabilir. Burada, ürünlerin kısmi basınçları pay, bileşenlerin kısmi basınçları ise, paydada yer almakta, reaksiyon eşitliğindeki katsayılar, eşitliğe üs olarak aktarılmaktadır.

ÇÖZÜM...

$T_3 = 2400$ K için

$$k_{p3} = 10^{0,764} = 5,81 \text{ (H}_2 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO} \text{ için tablodan)}$$

$$k_p = \frac{b \cdot c}{a \cdot d} = 5,81$$

Karbon sayısı:

$$a + b = 8$$

Oksijen sayısı:

$$2a + b + c = 20$$

Hydrojen sayısı:

$$c + d = 9$$

Buradan;

$$a = 8 - b$$

$$2(8-b) + b + c = 20$$

$$16 - b + c = 20$$

$$c = 4 + b$$

$$d = 9 - c = 9 - (4 + b) = 5 - b$$

ÇÖZÜM...

$$\frac{b(4+b)}{(8-b)(5-b)} = 5,81$$

Buradan;

$$4b + b^2 = 5,81(40 - 13b + b^2)$$

$$4b + b^2 = 232,4 - 75,53b + 5,81b^2$$

$$4,81b^2 - 75,53b + 232,4 = 0$$

yazılabilir.

$$b = \frac{75,53 - \sqrt{75,53^2 - 4 \times 4,81 \times 232,4}}{2 \times 4,81} = 4,2$$

Buna göre;

$$a = 3,8$$

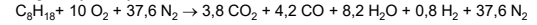
$$b = 4,2$$

$$c = 8,2$$

$$d = 0,8 \text{ olarak belirlenmiştir.}$$

ÇÖZÜM...

Değerler yerine yazılırsa;



$$(U_P)_{T_3} - (U_P)_{T_{ref}} = 3,8(105197 - 6885) + 4,2(60060 - 6190) + 8,2(83553 - 7425) + 0,8(55429 - 5989) + 37,6(59366 - 6190) = 3263059 \text{ kJ}$$

ÇÖZÜM...

$$T_3 = 3000 \text{ K için } K_{P_3} = 10^{0,858} = 7,21$$

Bu nedenle;

$$4b + b^2 = 7,21(40 - 13b + b^2)$$

$$4b + b^2 = 288,4 - 93,73b + 7,21b^2$$

$$6,21b^2 - 97,73b + 288,4 = 0$$

$$b = \frac{97,731 - \sqrt{97,73^2 - 4 \times 6,21 \times 288,4}}{2 \times 6,21} = 3,93$$

Buna göre;

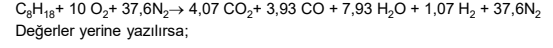
$$a = 4,07$$

$$b = 3,93$$

$$c = 7,93$$

$$d = 1,07 \text{ olarak belirlenmiştir.}$$

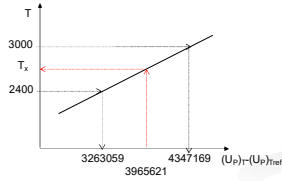
ÇÖZÜM...



$$(U_p)_{T_3} - (U_p)_{T_{ref}} = 4,07(137283 - 6885) + 3,93(77267 - 6190) + 7,93(111321 - 7425) + 1,07(72268 - 5989) + 37,6(76464 - 6190) = 4347169 \text{ kJ}$$

ÇÖZÜM...

■ 3965621 kJ'un sağladığı sıcaklık için için interpolasyon



$$T_x = 2400 + \frac{3965621 - 3263059}{4347169 - 3263059} (3000 - 2400) = 2789 \text{ K} = T_3$$

ÇÖZÜM...

$$P_3 = \frac{R_p T_3}{V_3}$$

$$v_3 = v_2 = \frac{v_1}{\varepsilon} = \frac{R_R T_1}{P_1 \varepsilon}$$

$$R_R = \frac{\sum M_i R_i}{\sum M_i}$$

Burada; $M_{C_8H_{18}} = 114 \text{ kg}$

$$R_{C_8H_{18}} = \frac{8,314}{114} = 0,0729$$

$$M_{O_2} = 10 \times 32 = 320 \text{ kg} \quad R_{O_2} = \frac{8,314}{32} = 0,2598$$

$$M_{N_2} = 37,6 \times 28 = 1052,8 \text{ kg} \quad R_{N_2} = \frac{8,314}{28} = 0,2969$$

$$M_i = 1486,8 \text{ kg}$$

ÇÖZÜM...

$$M_{C_8H_{18}} = 114 \text{ kg} \quad R_{C_8H_{18}} = 0,0729$$

$$M_{O_2} = 320 \text{ kg} \quad R_{O_2} = 0,2598$$

$$M_{N_2} = 1052,8 \text{ kg} \quad R_{N_2} = 0,2969$$

$$M_i = 1486,8 \text{ kg}$$

Elde edilen değerler yerine yazılırsa;

$$R_R = \frac{114 \times 0,0729 + 320 \times 0,2598 + 1052,8 \times 0,2969}{1486,8} = 0,2717 \text{ kJ/kgK}$$

$$v_2 = v_3 = \frac{0,2717 \times 302}{90 \times 8} = 0,114 \text{ m}^3/\text{kg}$$

ÇÖZÜM...

$$R_p = \frac{\sum M_i R_i}{\sum M_i}$$

$$T_3 = 2789 \text{ K için } K_{P_3} = 10^{0,832} = 6,79$$

Bu nedenle;

$$4b + b^2 = 6,79(40 - 13b + b^2)$$

$$4b + b^2 = 271,6 - 88,27b + 6,79b^2$$

$$5,79b^2 - 92,27b + 271,6 = 0$$

$$b = \frac{92,27 - \sqrt{92,27^2 - 4 \times 5,79 \times 271,6}}{2 \times 5,79} = 3,90$$

Buradan;

$$a = 4,1$$

$$b = 3,9$$

$$c = 7,9$$

$$d = 1,1 \text{ olarak belirlenmiştir.}$$

ÇÖZÜM...

$$M_{\text{CO}_2} = 4,1 \times 44 = 180,4 \text{ kg} \quad R_{\text{CO}_2} = \frac{8,314}{44} = 0,189$$

$$M_{\text{CO}} = 3,9 \times 28 = 109,2 \text{ kg} \quad R_{\text{CO}} = \frac{8,314}{28} = 0,2969$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 7,9 \times 18 = 142,2 \text{ kg} \quad R_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{8,314}{18} = 0,4619$$

$$M_{\text{H}_2} = 1,1 \times 2 = 2,2 \text{ kg} \quad R_{\text{H}_2} = \frac{8,314}{2} = 4,1572$$

$$M_{\text{N}_2} = 37,6 \times 28 = 1052,8 \text{ kg} \quad R_{\text{N}_2} = \frac{8,314}{28} = 0,2969$$

Elde edilen değerler yerine yazılırsa;

$$R_p = \frac{180,4 \times 0,189 + 109,2 \times 0,2969 + 142,2 \times 0,4619 + 2,2 \times 4,1572 + 1052,8 \times 0,2969}{1486,8} \\ = 0,3053 \text{ kJ/kgK}$$

ÇÖZÜM...

$$P_3 = \frac{R_p T_3}{v_3} = \frac{0,3053 \times 2789}{0,114} = 7469 \text{ kPa}$$

$$P_4 = \frac{P_3}{\varepsilon^{n^2}} = \frac{7469}{8^{1,2}} = 616 \text{ kPa}$$

SON