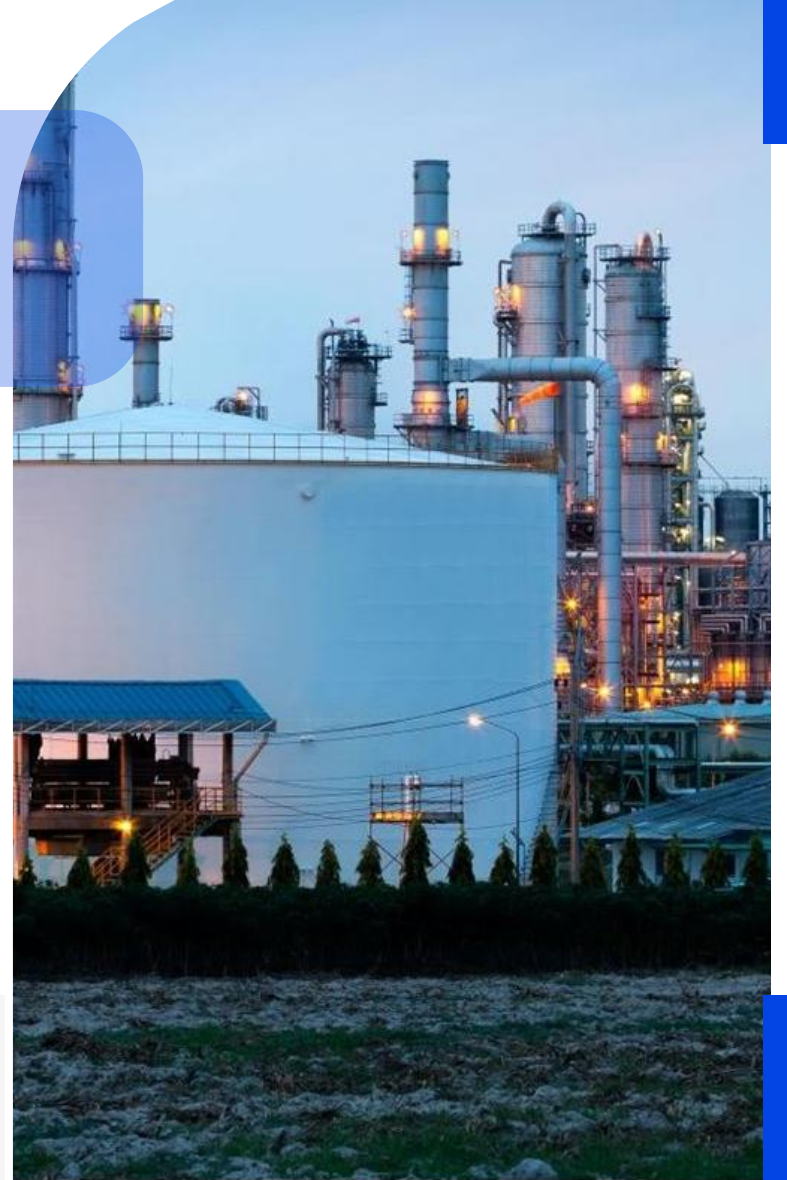


Thermodynamic Properties of Fluids

Dr Yeti Widyawati, S.T., M.Si



Pendahuluan

- Aplikasi termodinamika pada masalah praktis memerlukan nilai numerik dari sifat-sifat termodinamika (kerja dan panas dalam suatu proses, kesetimbangan fase/ reaksi kimia)
- Contoh yang sangat sederhana adalah perhitungan kerja yang diperlukan untuk kompresor gas dalam kondisi steady state. Jika dirancang untuk beroperasi secara adiabatik dengan tujuan meningkatkan tekanan gas dari P_1 ke P_2 , kerja ini dapat ditentukan melalui keseimbangan energi [Pers. (2.32)], di mana perubahan energi kinetik dan potensial gas diabaikan, sehingga:

$$W_s = \Delta H = H_2 - H_1$$

- Kerja poros ΔH , selisih antara nilai entalpi gas pada inlet dan outlet. Nilai entalpi yang diperlukan harus diperoleh dari data eksperimen atau estimasi.
- Tujuan dalam bab ini adalah:
 - ✓ Mengembangkan hubungan sifat dasar dari hukum pertama dan kedua yang menjadi landasan struktur matematis termodinamika terapan untuk sistem dengan komposisi konstan
 - ✓ Menurunkan persamaan yang memungkinkan perhitungan nilai entalpi dan entropi dari data PVT dan kapasitas panas
 - ✓ Mengilustrasikan dan membahas jenis diagram dan tabel yang digunakan untuk menyajikan nilai-nilai sifat termodinamika agar mudah digunakan
 - ✓ Mengembangkan korelasi umum yang memberikan perkiraan nilai-nilai sifat termodinamika jika tidak ada informasi eksperiment yang lengkap

Fundamental Property Relations

Hukum pertama termodinamika untuk sistim tertutup dengan jumlah n mol dinyatakan dengan persamaan :

$$d(nU) = dQ_{\text{rev}} + dW_{\text{rev}}$$

$d(nU)$: Perubahan energi dalam

dQ_{rev} : Perb. Pertukaran Kalor dalam proses reversible

dW_{rev} : Perb. Usaha / work dalam proses reversible

$d(nV)$: Perubahan Volume sistem

$d(nS)$: Perubahan entalpi total sistem

T : Suhu Sistem

P : Tekanan

Persamaan (1.3) dan (5.1) yang diterapkan pada proses ini adalah:

$$dW = -PA d\frac{V^t}{A} = -P dV^t \quad (1.3)$$

$$dW_{\text{rev}} = -P d(nV) \quad dQ_{\text{rev}} = T d(nS)$$

Ketiga persamaan tersebut digabung sehingga:

$$d(nU) = T d(nS) - P d(nV)$$

Dimana U , S , dan V adalah nilai per satuan mol (n) untuk sistem PVT tertutup

Fundamental Property Relations

Berdasarkan persamaan sebelumnya, dapat diketahui penurunan sifat termodinamika (P, V, T, U, S), yaitu :

$$\text{Enthalpy } H \equiv U + PV \quad (6.2)$$

$$\text{Helmholtz energy } A \equiv U - TS \quad (6.3)$$

$$\text{Gibbs energy } G \equiv U + PV - TS = H - TS \quad (6.4)$$

Sehingga Pers. 2.1 Jika dikalikan dengan 'n'

$$H \equiv U + PV \quad \dots (2.1)$$

$$nH = nU + P(nV)$$

Kemudian diturunkan terhadap P, menjadi :

$$d(nH) = d(nU) + P d(nV) + nV dP$$

Fundamental Property Relations

Apabila $d(nU)$ digantikan dengan Pers. 6.1, maka :

$$d(nH) = T d(nS) + nV dP \quad (6.5)$$

Kemudian, dengan cara yang sama, Persamaan 6.3 dan Pers. 6.4 , menjadi :

$$d(nA) = -nS dT - P d(nV) \quad (6.6)$$

$$d(nG) = -nS dT + nV dP \quad (6.7)$$

Persamaan 6.1, dan 6.5 hingga 6.7 merupakan hubungan sifat fundamental yang setara. Persamaan - persamaan tersebut diturunkan untuk proses reversible.

Fundamental Property Relations

Melalui substitusi matematika, kita mendapatkan empat Hubungan Properti Fundamental:

$dU = T dS - P dV$ (6.8)	$dH = T dS + V dP$ (6.9)
$dA = -S dT - P dV$ (6.10)	$dG = -S dT + V dP$ (6.11)

$d(U)$: Perubahan energi dalam

$d(V)$: Perubahan Volume sistem

$d(A)$: Perubahan Energi Hemholt

$d(S)$: Perubahan entalpi total sistem

$d(P)$: Perubahan Tekanan Sistem

$d(G)$: Perubahan Energi Gibbs

T : Suhu Sistem

S : Entalpi sistem

Fundamental Property Relations

Secara Implisit, setiap persamaan tersebut memiliki hubungan fungsional yang menyatakan sifat molar (atau massa satuan) sebagai fungsi dari pasangan variabel independen alami atau khusus :

$$U = U(S, V) \quad H = H(S, P) \quad A = A(T, V) \quad G = G(T, P)$$

Variabel - variabel tersebut disebut kanonik, dan sifat termodinamika yang dikenal sebagai fungsi dan variabel kanoniknya yang memiliki karakteristik unik. Dengan adanya hubungan tersebut semua sifat termodinamika dapat dievaluasi melalui proses matematika sederhana.

Karena persamaan di atas adalah diferensial eksak, kita dapat menerapkan kriteria matematis (kesamaan turunan parsial kedua) untuk menghasilkan Relasi Maxwell. Relasi ini sangat penting karena menghubungkan properti yang sulit diukur (seperti entropi) dengan properti yang mudah diukur (P, V, T):

$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (6.14)$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (6.15)$
$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (6.16)$	$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (6.17)$

Fundamental Property Relations

Enthalpy and Entropy as Functions of T and P

Entalpi adalah energi total suatu sistem, termasuk energi dalam (U) dan energi yang terkait dengan tekanan (PV)

$$H \equiv U + PV$$

Entropi mengacu pada ukuran tingkat ketidakteraturan dalam sistem termodinamika.

$$dS^t = dQ_{\text{rev}}/T$$

Dalam praktik teknik, suhu (T) dan tekanan (P) adalah variabel yang paling mudah diukur. Oleh karena itu, perubahan entalpi (H) dan entropi (S), Kemudian persamaan tersebut di-derivative-kan sebagai perubahan T dan P , dan diperoleh :

$$dH = C_P dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP$$

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

dH : Perubahan entalpi

C_p : Kapasitas Kalor dalam tekanan konstan

dT : Perubahan Suhu

V : Volume sistem

T : Suhu sistem

$(\delta V / \delta T)_p$: Perubahan Volume thd Suhu pd Tekanan konstan

dP : Perubahan Tekanan

dS : Perubahan Entropi

Fundamental Property Relations

Enthalpy and Entropy as Functions of T and P

Ekspresi lain untuk kuantitas ini diperoleh dengan menerapkan Persamaan pada perubahan terhadap T pada P konstan:

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

Kombinasi persamaan ini dengan persamaan (2.19) menghasilkan:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \quad (6.18)$$

Turunan tekanan dari entropi diperoleh langsung dari Persamaan

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

Fundamental Property Relations

Enthalpy and Entropy as Functions of T and P

Turunan yang sesuai untuk entalpi ditemukan dengan menerapkan Persamaan (6.9) pada perubahan terhadap P pada T konstan:

$$(6.9) \quad dH = T dS + V dP \quad \longrightarrow \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

Sebagai hasil dari Persamaan (6.19) maka menjadi:

$$(6.19) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \longrightarrow \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Dengan ekspresi untuk keempat turunan parsial yang diberikan oleh Persamaan (2.19) dan (6.18) hingga (6.20), dapat dituliskan hubungan fungsional yang diperlukan sebagai:

$$(6.21) \quad \left| dH = C_P dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP \right| \quad (6.22) \quad \overline{dS = C_P \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP}$$

Ini adalah persamaan umum yang menghubungkan entalpi dan entropi dengan suhu dan tekanan untuk fluida homogen dengan komposisi konstan.

Fundamental Property Relations

The Ideal-Gas State

Ciri gas ideal :

- Tidak memiliki volume
- Tidak ada gaya antarpartikel
- Tumbukan elastis / bergerak ke segala arah

$$PV^{ig} = RT \quad \left(\frac{\partial V^{ig}}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}$$

Persamaan diatas dapat disubstitusikan ke pers. (6.21) (6.22),

$$dH = C_P dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (6.21)$$

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (6.22)$$

Sehingga diperoleh :

$dH^{ig} = C_P^{ig} dT \quad (6.23)$	$dS^{ig} = C_P^{ig} \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \quad (6.24)$
--------------------------------------	---

dH ig : Perubahan entalpi ideal gas

Cp ig : Kapasotas Kalor ideal gas dalam tekanan konstan

dS ig : Perubahan Entropi gas ideal

V : Volume sistem

dT : perubahan Suhu sistem

dP : Perubahan Tekanan

Fundamental Property Relations

Alternative Forms for Liquids

Bentuk alternatif dari Persamaan (6.19) dan (6.20) dihasilkan ketika $(\partial V/\partial T)_P$ diganti dengan βV [Persamaan (3.3)]:”

$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\beta V \quad (6.25)$	$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = (1 - \beta T)V \quad (6.26)$
--	--

Persamaan-persamaan yang menyertakan β ini , biasanya hanya diterapkan pada cairan. Namun, untuk cairan pada kondisi yang jauh dari titik kritis, baik volume maupun β bernilai kecil. Dengan demikian, pada sebagian besar kondisi, tekanan memiliki sedikit pengaruh pada sifat-sifat cairan. Idealisasi penting dari fluida tak termampatkan (Bagian 3.2) dibahas dalam Contoh 6.2.

$dH = C_P dT + (1 - \beta T)V dP \quad (6.27)$	$dT \frac{dS}{dT} = C_P - \beta T V dP \quad (6.28)$
--	--

Karena β dan V merupakan fungsi lemah dari tekanan untuk cairan, keduanya biasanya diasumsikan konstan pada nilai rata-rata yang sesuai untuk integrasi suku-suku akhir.

Fundamental Property Relations

Energi Internal Sebagai Fungsi Tekanan (P)/Internal Energy as a Function of P

Energi internal berhubungan dengan entalpi melalui Persamaan (6.2) sebagai $U = H - PV$.
Diferensiasi menghasilkan:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - V$$

Then by Eq. (6.20),

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

Bentuk alternatif diperoleh jika turunan di sebelah kanan diganti dengan βV [Persamaan (3.3)] dan $-\kappa V$ [Persamaan (3.4)]:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = (-\beta T + \kappa P)V \quad (6.29)$$

$(\delta U / \delta P)$: Perubahan Energi dalam U terhadap P pada Suhu tetap.

β : Koefisien muai isotermis

T : Suhu

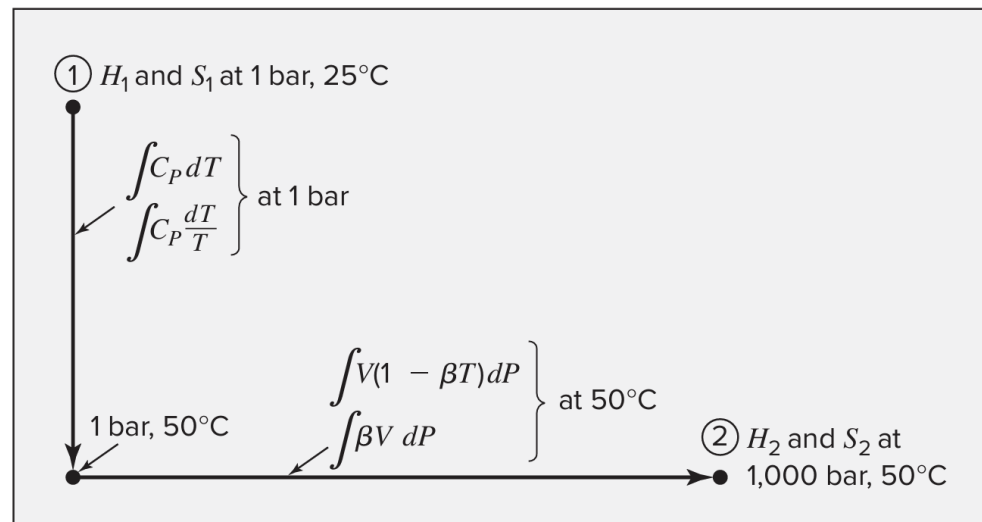
K : Kompresibilitas Isotermal

P : Tekanan

Example 6.1

Tentukan perubahan entalpi dan entropi liquid water untuk perubahan keadaan dari 1 bar dan 25°C ke 1000 bar dan 50°C. Data untuk air diberikan dalam tabel berikut.

$t/^{\circ}\text{C}$	P/bar	$C_P/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$V/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	β/K^{-1}
25	1	75.305	18.071	256×10^{-6}
25	1000		18.012	366×10^{-6}
50	1	75.314	18.234	458×10^{-6}
50	1000		18.174	568×10^{-6}



data yang digunakan :

For $P = 1$ bar,

$$\langle C_P \rangle = \frac{75.305 + 75.314}{2} = 75.310 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

For $t = 50^{\circ}\text{C}$,

$$\langle V \rangle = \frac{18.234 + 18.174}{2} = 18.204 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\langle \beta \rangle = \frac{458 + 568}{2} \times 10^{-6} = 513 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

Example 6.1

Solution

$$\Delta H = \langle C_P \rangle (T_2 - T_1) + (1 - \langle \beta \rangle T_2) \langle V \rangle (P_2 - P_1)$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= 75.310(323.15 - 298.15) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &\quad + \frac{[1 - (513 \times 10^{-6})(323.15)](18.204)(1000 - 1) \text{ bar} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}}{10 \text{ bar} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{J}^{-1}} \\ &= 1883 + 1517 = 3400 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta S = \langle C_P \rangle \ln \frac{T_2}{T_1} - \langle \beta \rangle \langle V \rangle (P_2 - P_1)$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= 75.310 \ln \frac{323.15}{298.15} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &\quad - \frac{(513 \times 10^{-6})(18.204)(1000 - 1) \text{ bar} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{10 \text{ bar} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{J}^{-1}} \\ &= 6.06 - 0.93 = 5.13 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Dari contoh di atas, terlihat bahwa efek perubahan tekanan sebesar 1000 bar pada entalpi dan entropi air jauh lebih kecil dibandingkan efek perubahan suhu yang hanya 25 derajat C.

Fundamental Property Relations

Internal Energi & Entropi fungsi T dan V

Dalam beberapa keadaan, suhu dan volume menjadi variabel bebas yang lebih cocok daripada suhu dan tekanan. Hubungan properti yang paling berguna adalah untuk energi dalam dan entropi. Persamaan turunan yang terjadi :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \qquad dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

Turunan parsial dari U mengikuti langsung dari Persamaan (6.8):

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

Fundamental Property Relations

Internal Energi & Entropi fungsi T dan V

Menggabungkan yang pertama dari persamaan ini dengan Persamaan (2.15) dan yang kedua dengan Persamaan (6.16) menghasilkan:

$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (6.30)$	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (6.31)$
---	--

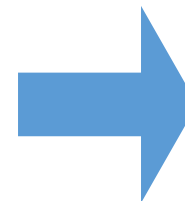
Dari keempat turunan parsial yang diberikan oleh Persamaan (2.15), (6.31), (6.30), dan (6.16), kita dapat mengetahui hubungan fungsional sebagai:

$$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV$$

(6.32)

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

(6.33)



Persamaan umum yang menghubungkan energi dalam dan entropi fluida homogen dengan komposisi konstan terhadap suhu dan volume.

Fundamental Property Relations

Internal Energi & Entropi fungsi T dan V

Persamaan (3.5) yang diterapkan pada perubahan keadaan pada volume konstan menjadi:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa} \quad (6.34)$$

Bentuk alternatif dari Persamaan (6.32) dan (6.33) adalah:

$dU = C_V dT + \left(\frac{\beta}{\kappa} T - P\right) dV \quad (6.35)$	$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\beta}{\kappa} dV \quad (6.36)$
---	--

β adalah Ekspansivitas, yaitu seberapa banyak volume berubah saat dipanaskan.

κ adalah Kompresibilitas, yaitu seberapa banyak volume berubah saat ditekan.

Dengan adanya data β dan κ (yang didapat dari tabel data fisik), bisa dihitung berapa perubahan energi dalam (dU) dan entropi (dS) suatu zat tanpa harus melakukan eksperimen termal yang rumit.

Example 6.1

Berikan hubungan properti yang sesuai untuk fluida inkompresibel, sebuah model fluida di mana nilai β (ekspansivitas termal) dan κ (kompresibilitas isothermal) keduanya adalah nol. Hal ini merupakan idealisasi yang digunakan dalam mekanika fluida.

Solusi:

Persamaan (6.27) dan (6.28) yang ditulis untuk fluida inkompresibel menjadi:

$$dH = C_P dT + V dP \quad (A)$$

$$dS = C_P \frac{dT}{T}$$

Entalpi (H) dari fluida inkompresibel adalah fungsi dari suhu dan tekanan, sedangkan entropi (S) fungsi dari suhu saja, tidak bergantung pada P. Dengan $\kappa = \beta = 0$, Persamaan (6.29) menunjukkan bahwa energi dalam merupakan fungsi dari suhu, oleh karena itu diberikan oleh persamaan $dU = C_V dT$. Persamaan (6.13), kriteria eksak, yang diterapkan pada Pers. (A) menghasilkan:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \longrightarrow \quad (C_P - C_V)dT = \beta T V dP + \frac{\beta T}{\kappa} dV$$

Fundamental Property Relations

Internal Energi & Entropi fungsi T dan V

Pada batasan volume konstan (V konstan), ini menjadi: $C_P - C_V = \beta TV \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

Eliminasi turunan dengan Persamaan (6.34) menghasilkan: $C_P - C_V = \beta TV \left(\frac{\beta}{\kappa} \right)$

Karena $\beta = 0$, sisi kanan persamaan ini adalah nol, rasio β/κ terbatas. Fluida inkompresibel mengasumsikan rasio β/κ terbatas, dan dapat disimpulkan bahwa untuk fluida tersebut kapasitas panas pada volume konstan dan pada tekanan konstan yaitu identik: **$C_p = C_v = C$**

Analoginya; Pada gas, C_p selalu lebih besar dari C_v karena gas membutuhkan energi ekstra untuk memuai (melakukan kerja) saat dipanaskan pada tekanan konstan. sedangkan pada fluida inkompresibel, karena volume dianggap tidak berubah, maka tidak ada kerja pemuaian yang dilakukan. Karena tidak ada energi yang terbuang untuk memuai, maka energi yang dibutuhkan untuk menaikkan suhu pada tekanan konstan sama persis dengan pada volume konstan, $C_p = C_v$.

Fundamental Property Relations

The Gibbs Energy as a Generating Function

Hubungan sifat dasar untuk $G = G(T, P)$,

$$dG = V dP - S dT \quad (6.11)$$

memiliki bentuk alternatif. Hal ini dapat disimpulkan dari identitas matematis

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) \equiv \frac{1}{RT}dG - \frac{G}{RT^2}dT$$

Dengan mensubstitusikan dG menggunakan Persamaan (6.11) dan G menggunakan Persamaan (6.4), setelah penyederhanaan aljabar diperoleh:

$$\boxed{d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT}dP - \frac{H}{RT^2}dT} \quad (6.37)$$

Fundamental Property Relations

The Gibbs Energy as a Generating Function

Persamaan seperti Pers. (6.11) dan (6.37) paling mudah diterapkan dalam bentuk terbatas. Dengan demikian, dari Pers. (6.37)

$\frac{V}{RT} = \left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial P} \right]_T \quad (6.38)$	$\frac{H}{RT} = -T \left[\frac{\partial(G/RT)}{\partial T} \right]_P \quad (6.39)$
--	---

Jika G/RT dinyatakan sebagai fungsi dari T dan P , maka V/RT dan H/RT dapat diperoleh dengan melakukan diferensiasi sederhana.

Sifat-sifat lainnya dapat diperoleh dari persamaan-persamaan, secara khusus;

$$\frac{S}{R} = \frac{H}{RT} - \frac{G}{RT} \qquad \frac{U}{RT} = \frac{H}{RT} - \frac{PV}{RT}$$

Energi Gibbs, G atau G/RT , ketika dinyatakan sebagai fungsi dari variabel kanoniknya T dan P , berfungsi sebagai fungsi sifat-sifat termodinamika lainnya melalui perhitungan matematis sederhana, dan secara implisit mewakili informasi lengkap mengenai sifat-sifat tersebut.

Pers. (6.11) menghasilkan ekspresi untuk semua sifat termodinamika, demikian Pers. (6.10), hubungan sifat fundamental untuk energi Helmholtz $A = A(T, V)$, menghasilkan persamaan untuk semua sifat termodinamika berdasarkan A sebagai fungsi dari T dan V . Hal ini sangat berguna dalam menghubungkan sifat-sifat termodinamika dengan mekanika statistik sistem tertutup pada volume dan suhu tetap

Residual Properties

- Belum ada metode eksperimental yang diketahui untuk mengukur nilai numerik G atau G/RT , dan persamaan yang menghubungkan sifat-sifat lain dengan energi Gibbs
- Konsep energi Gibbs sebagai fungsi untuk sifat-sifat termodinamika lainnya dapat diterapkan pada sifat yang sangat terkait, di mana nilai numeriknya dapat diperoleh dengan mudah.
- Energi Gibbs residual adalah: $G^R \equiv G - G^{ig}$, di mana G dan G^{ig} adalah nilai energi Gibbs pada keadaan aktual dan keadaan gas ideal pada suhu dan tekanan yang sama. Sifat-sifat sisa lainnya didefinisikan dengan cara yang serupa. Volume sisa, misalnya, adalah:

$$V^R \equiv V - V^{ig} = V - \frac{RT}{P}$$

Tujuan Properti Residual :

- Mengoreksi perbedaan antara sifat termodinamika gas nyata dan gas ideal.
- Membagi perhitungan menjadi dua bagian :
 - Bagian gas ideal: Mudah Dihitung
 - Bagian Residual : koreksi akibat interaksi molekul
- Properti residual memberi tahu kita seberapa jauh gas nyata menyimpang dari perilaku gas ideal

Residual Properties

- Karena $V = ZRT/P$, volume residual dan faktor kompresibilitas saling berkaitan:

$$V^R = \frac{RT}{P}(Z - 1) \quad (6.40)$$

- Sifat residu menunjukkan perbedaan antara perilaku gas nyata dan gas ideal pada suhu dan tekanan yang sama.
- Berguna untuk menghitung sifat gas nyata (seperti energi Gibbs) yang tidak dapat diukur secara langsung.

$$M^R \equiv M - M^{ig} \quad (6.41)$$

- Dimana M dan M^{ig} adalah sifat-sifat keadaan gas aktual dan ideal pada T dan P yang sama. Keduanya mewakili nilai molar untuk setiap sifat termodinamika ekstensif.

Residual Properties

Persamaan untuk keadaan gas ideal, yaitu :

$$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT}dP - \frac{H^R}{RT^2}dT \quad (6.42)$$

Hubungan sifat residu fundamental ini berlaku untuk fluida dengan komposisi konstan. Bentuk terbatas yang berguna adalah:

$\frac{V^R}{RT} = \left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial P} \right]_T \quad (6.43)$	$\frac{H^R}{RT} = -T \left[\frac{\partial(G^R/RT)}{\partial T} \right]_P \quad (6.44)$
--	---

Persamaan (6.43) menunjukkan hubungan antara energi Gibbs residual dan hasil eksperimen.

$$d\left(\frac{G^R}{RT}\right) = \frac{V^R}{RT}dP \quad (\text{const } T)$$

Residual Properties

Diintegrasikan dari tekanan nol hingga tekanan sembarang P, sehingga menghasilkan

$$\frac{G^R}{RT} = \left(\frac{G^R}{RT} \right)_{P=0} + \int_0^P \frac{V^R}{RT} dP \quad (\text{const } T)$$

Untuk kemudahan, definisikan: $\left(\frac{G^R}{RT} \right)_{P=0} \equiv J$

Dengan definisi ini dan eliminasi VR menggunakan Persamaan (6.40),

$$\frac{G^R}{RT} = J + \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (\text{const } T) \quad (6.45)$$

Sebagaimana dijelaskan bab ini, J adalah suatu konstanta yang tidak bergantung pada T, dan turunan persamaan ini sesuai dengan Pers. (6.44) memberikan:

$$\boxed{\frac{H^R}{RT} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} \quad (\text{const } T)} \quad (6.46)$$

Residual Properties

Persamaan yang mendefinisikan energi Gibbs, $G = H - TS$, juga dapat ditulis untuk keadaan gas ideal Sebagai $G^{ig} = H^{ig} - TS^{ig}$; dengan selisih, $G^R = H^R - TS^R$ dan

$$\frac{S^R}{R} = \frac{H^R}{RT} - \frac{G^R}{RT} \quad (6.47)$$

Dengan menggabungkan persamaan ini dengan Persamaan (6.45) dan (6.46), diperoleh:

$$\frac{S^R}{R} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} - J - \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (\text{const } T)$$

Dalam penerapannya, entropi selalu muncul dalam bentuk selisih. Sesuai dengan Pers. (6.41), kita tulis: $S = S^{ig} + S^R$ untuk dua keadaan yang berbeda. Kemudian, dengan mengambil selisih:

$$\Delta S \equiv S_2 - S_1 = \left(S_2^{ig} - S_1^{ig} \right) + \left(S_2^R - S_1^R \right)$$

Karena J adalah konstanta, maka konstanta tersebut saling meniadakan pada suku terakhir, dan nilainya tidak berpengaruh. Oleh karena itu, konstanta J sama dengan nol, sehingga persamaan kerja untuk S^R menjadi:

Residual Properties

Entropi residual:

$$\frac{S^R}{R} = -T \int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} - \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (\text{const } T) \quad (6.48)$$

Persamaan (6.45) ditulis sebagai berikut:

$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} \quad (\text{const } T) \quad (6.49)$$

Nilai faktor kompresibilitas $Z = PV/RT$ dan $(\partial Z/\partial T)_P$ dapat dihitung dari data PVT eksperimen, dengan kedua integral pada Pers. (6.46), (6.48), dan (6.49) dihitung menggunakan metode numerik atau grafis. Sebagai alternatif, kedua integral tersebut dapat diekspresikan secara analitis dengan Z diberikan sebagai fungsi dari T dan P melalui persamaan keadaan yang eksplisit terhadap volume. Hubungan langsung ini dengan eksperimen memungkinkan evaluasi sifat sisa H^R dan S^R untuk digunakan dalam perhitungan nilai entalpi dan entropi.

Residual Properties

Enthalpy and Entropy from Residual Properties

Rumus umum untuk H^ig dan S^ig diperoleh dengan mengintegrasikan Persamaan (6.23) dan (6.24) dari keadaan gas ideal pada kondisi acuan T_0 dan P_0 ke keadaan gas ideal pada T dan P

$$H^{ig} = H_0^{ig} + \int_{T_0}^T C_P^{ig} dT \qquad S^{ig} = S_0^{ig} + \int_{T_0}^T C_P^{ig} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0}$$

Nilai entalpi (H) dan entropi (S) aktual dihitung dengan menggabungkan nilai gas ideal (hasil integrasi kapasitas panas dengan sifat residunya:

Because $H = H^{ig} + H^R$ and $S = S^{ig} + S^R$:

$$H = H_0^{ig} + \int_{T_0}^T C_P^{ig} dT + H^R \qquad (6.50)$$

$$S = S_0^{ig} + \int_{T_0}^T C_P^{ig} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P}{P_0} + S^R \qquad (6.51)$$

Residual Properties

Enthalpy and Entropy from Residual Properties

Persamaan (6.50) dan (6.51) memiliki bentuk alternatif apabila integral-integral tersebut diganti dengan suku-suku yang setara yang mencakup kapasitas panas rata-rata pada Bagian 4.1 dan 5.5:

$$H = H_0^{ig} + \langle C_P^{ig} \rangle_H (T - T_0) + H^R \quad (6.52)$$

$$S = S_0^{ig} + \langle C_P^{ig} \rangle_S \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{P}{P_0} + S^R \quad (6.53)$$

Dalam Persamaan (6.50) hingga (6.53), H^R dan S^R ditentukan oleh Persamaan (6.46) dan (6.48)., untuk keperluan perhitungan, kapasitas panas rata-rata dinyatakan sebagai:

$$\langle C_P^{ig} \rangle_H = R \times \text{MCPH}(T_0, T; A, B, C, D)$$

$$\langle C_P^{ig} \rangle_S = R \times \text{MCPS}(T_0, T; A, B, C, D)$$

Model gas ideal memberikan basis dasar perhitungan, sementara sifat residu (H^R dan S^R) bertindak sebagai koreksi untuk interaksi antar molekul. Untuk gas, koreksi ini biasanya kecil, namun untuk cairan, sifat residu sangat besar karena mencakup perubahan energi yang signifikan seperti pada proses penguapan. Data yang diperlukan (Z dan turunannya) dapat diperoleh dari data eksperimen PVT atau dari persamaan keadaan (Equation of State).

Example 6.3

Hitung entalpi dan entropi uap isobutana jenuh pada suhu 360 K dari informasi berikut :

1. Table 6.1 gives compressibility-factor data (values of Z) for isobutane vapor.
2. The vapor pressure of isobutane at 360 K is 15.41 bar.
3. Tetapkan $H_0^{ig} = 18.115,0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ dan $S_0^{ig} = 295,976 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ pada keadaan 300 K dan 1 bar. [Nilai-nilai ini sesuai dengan dasar-dasar yang diadopsi oleh R. D. Goodwin dan W. M. Haynes, Nat. Bur. Stand. (AS), Tech. Note 1051, 1982.]
4. Kapasitas panas uap isobutan pada keadaan gas ideal pada suhu:
 $C_P^{ig}/R = 1.7765 + 33.037 \times 10^{-3} T \quad (T \text{ K})$

Table 6.1: Compressibility Factor Z for Isobutane

P bar	340 K	350 K	360 K	370 K	380 K
0.10	0.99700	0.99719	0.99737	0.99753	0.99767
0.50	0.98745	0.98830	0.98907	0.98977	0.99040
2.00	0.95895	0.96206	0.96483	0.96730	0.96953
4.00	0.92422	0.93069	0.93635	0.94132	0.94574
6.00	0.88742	0.89816	0.90734	0.91529	0.92223
8.00	0.84575	0.86218	0.87586	0.88745	0.89743
10.0	0.79659	0.82117	0.84077	0.85695	0.87061
12.0		0.77310	0.80103	0.82315	0.84134
14.0			0.75506	0.78531	0.80923
15.41			0.71727		

Solution 6.3

Perhitungan HR dan SR pada 360 K dan 15,41 bar dengan menggunakan Persamaan (6.46) dan (6.48) memerlukan evaluasi dua integral:

$$\int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} \quad \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P}$$

Integrasi grafis memerlukan plot sederhana $(\partial Z / \partial T)_P / P$ dan $(Z - 1) / P$ vs. P . Nilai $(Z - 1) / P$ ditemukan dari data faktor kompresibilitas pada 360 K. Kuantitas $(\partial Z / \partial T)_P / P$ memerlukan evaluasi turunan parsial $(\partial Z / \partial T)_P$, yang diberikan oleh kemiringan plot Z vs. T pada tekanan konstan. Untuk tujuan ini, plot terpisah dibuat dari Z vs. T untuk setiap tekanan di mana data faktor kompresibilitas diberikan, dan kemiringan ditentukan pada 360 K untuk setiap kurva (misalnya, dengan membuat garis singgung pada 360 K). Data untuk plot yang diperlukan ditunjukkan pada Tabel 6.2

Solution 6.3

Tabel 6.2 : Nilai Integral yang Diperlukan dalam Contoh 6.3. Nilai dalam tanda kurung diperoleh melalui ekstrapolasi.

$P \text{ bar}$	$[(\partial Z/\partial T)_P/P] \times 10^4 \text{ K}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$	$[-(Z - 1)/P] \times 10^2 \text{ bar}^{-1}$
0.00	(1.780)	(2.590)
0.10	1.700	2.470
0.50	1.514	2.186
2.00	1.293	1.759
4.00	1.290	1.591
6.00	1.395	1.544
8.00	1.560	1.552
10.0	1.777	1.592
12.0	2.073	1.658
14.0	2.432	1.750
15.41	(2.720)	(1.835)

Solution 6.3

Nilai dari dua integral tersebut, sebagaimana ditentukan dari plot, adalah:

$$\int_0^P \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_P \frac{dP}{P} = 26.37 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \quad \int_0^P (Z - 1) \frac{dP}{P} = -0.2596$$

By Eq. (6.46),

$$\frac{H^R}{RT} = -(360)(26.37 \times 10^{-4}) = -0.9493$$

By Eq. (6.48),

$$\frac{S^R}{R} = -0.9493 - (-0.2596) = -0.6897$$

For $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,

$$H^R = (-0.9493)(8.314)(360) = -2841.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S^R = (-0.6897)(8.314) = -5.734 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Nilai integral pada Persamaan (6.50) dan (6.51), dengan parameter dari persamaan yang diberikan untuk C_P^{ig} / R , adalah:

$$8.314 \times \text{ICPH}(300, 360; 1.7765, 33.037 \times 10^{-3}, 0.0, 0.0) = 6324.8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$8.314 \times \text{ICPS}(300, 360; 1.7765, 33.037 \times 10^{-3}, 0.0, 0.0) = 19.174 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Solution 6.3

Substitusi nilai-nilai numerik ke dalam Persamaan (6.50) dan (6.51), diperoleh:

$$H = 18,115.0 + 6324.8 - 2841.3 = -21,598.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S = 295.976 + 19.174 - 8.314 \ln 15.41 - 5.734 = 286.676 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Meskipun perhitungan di sini dilakukan hanya untuk satu keadaan, entalpi dan entropi dapat dihitung untuk sejumlah keadaan apa pun, asalkan data tersedia.

Setelah menyelesaikan serangkaian perhitungan, tidak terikat secara mutlak pada nilai-nilai tertentu dari H_o ig dan S_o ig yang ditetapkan pada awalnya.

Skala nilai baik untuk entalpi maupun entropi dapat digeser dengan menambahkan suatu konstanta ke semua nilai. Dengan cara ini, kita dapat memberikan nilai-nilai kepada H dan S untuk suatu keadaan tertentu sehingga skala-skala tersebut menjadi sesuai untuk tujuan tertentu.

Residual Properties From the Virial Equations of State

- Evaluasi numerik atau grafis dari integral, seperti pada Pers. (6.46) dan (6.48), rumit dan tidak akurat. Alternatifnya adalah evaluasi analitis melalui persamaan keadaan.
- Prosedur ini bergantung pada apakah persamaan keadaan bersifat eksplisit volume, yaitu menyatakan V (atau Z) sebagai fungsi dari P pada suhu konstan T , atau eksplisit tekanan, yaitu menyatakan P (atau Z) sebagai fungsi dari V (atau p) pada T konstan.
- Persamaan (6.46) dan (6.48) hanya dapat diterapkan secara langsung untuk persamaan eksplisit volume, seperti persamaan virial dua suku dalam [Pers. (3.36)].
- Untuk persamaan tekanan eksplisit, seperti ekspansi virial dalam volume [Pers. (3.38)], Pers. (6.46), (6.48), dan (6.49) memerlukan reformulasi
- Sub bab ini menjelaskan perbedaan sifat gas nyata dengan gas ideal. Sifat residual: entalpi (H^R), entropi (S^R), dan energi Gibbs (G^R) dari gas atau fluida yang tidak ideal dengan membandingkannya terhadap kondisi gas ideal.
- Tujuannya untuk mengetahui seberapa besar penyimpangan perilaku gas nyata dari gas ideal. Persamaan virial membantu menghitung sifat residual secara analitis.

Residual Properties From the Virial Equations of State

Persamaan Virial Dua Suku (Volume-Explicit)

Prosedurnya bergantung pada keadaan : bersifat eksplisit terhadap volume, yaitu menyatakan V (atau Z) sebagai fungsi dari P pada suhu tetap T , atau bersifat eksplisit terhadap tekanan, yaitu menyatakan P (atau Z) sebagai fungsi dari V (atau rapatan) pada suhu tetap T

$$Z - 1 = BP/RT$$

Turunan diferensial menghasilkan $(\partial Z/\partial T)_P$. Dengan demikian, kita memperoleh rumus yang diperlukan untuk disubstitusikan ke dalam Persamaan (6.46) dan (6.48). Integrasi langsung menghasilkan H^R/RT dan S^R/R . Cara alternatif adalah menghitung G^R/RT menggunakan Persamaan (6.49):

$$\frac{G^R}{RT} = \frac{BP}{RT} \quad (6.54)$$

Dari hasil ini, H^R/RT diperoleh dari Pers. (6.44), sedangkan S^R/R diberikan oleh Pers. (6.47). diperoleh:

$\frac{H^R}{RT} = \frac{P}{R} \left(\frac{B}{T} - \frac{dB}{dT} \right) \quad (6.55)$	$\frac{S^R}{R} = - \frac{P}{R} \frac{dB}{dT} \quad (6.56)$
--	--

Residual Properties From the Virial Equations of State

Transformasi ke Persamaan Pressure Explicit

Persamaan (6.46), (6.48), dan (6.49) tidak sesuai dengan persamaan keadaan yang secara eksplisit mencantumkan tekanan dan harus diubah sedemikian rupa sehingga P tidak lagi menjadi variabel integrasi. Dalam melakukan transformasi ini, densitas molar ρ merupakan variabel integrasi yang lebih praktis daripada V , karena ρ mendekati nol, bukan tak terhingga, saat P mendekati nol. Oleh karena itu, persamaan $PV = ZRT$ ditulis dalam bentuk alternatif sebagai:

Untuk bentuk $Z - 1 = B\rho + C\rho^2$, variabel diganti dari $P \rightarrow \rho$

◆ Persamaan dasar $P = Z\rho RT$ (6.57)

◆
$$\frac{G^R}{RT} = \int_0^\rho (Z - 1) \frac{d\rho}{\rho} + Z - 1 - \ln Z$$
 (6.58)

◆
$$\frac{H^R}{RT} = -T \int_0^\rho \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_\rho \frac{d\rho}{\rho} + Z - 1$$
 (6.59)

Residual Properties From the Virial Equations of State

Persamaan Virial Tiga Suku

Persamaan virial tiga suku yang eksplisit tekanan:

$$Z - 1 = B\rho + C\rho^2 \quad (3.38)$$

Substitusi nilai tersebut ke dalam Persamaan (6.58) hingga (6.60), diperoleh

$$\frac{G^R}{RT} = 2B\rho + \frac{3}{2}C\rho^2 - \ln Z \quad (6.61)$$

$$\frac{H^R}{RT} = T \left[\left(\frac{B}{T} - \frac{dB}{dT} \right) \rho + \left(\frac{C}{T} - \frac{1}{2} \frac{dC}{dT} \right) \rho^2 \right] \quad (6.62)$$

$$\frac{S^R}{R} = \ln Z - T \left[\left(\frac{B}{T} - \frac{dB}{dT} \right) \rho + \frac{1}{2} \left(\frac{C}{T} + \frac{dC}{dT} \right) \rho^2 \right] \quad (6.63)$$

Penerapan persamaan-persamaan ini, berguna untuk gas pada tekanan rendah hingga sedang, dan memerlukan data untuk koefisien virial kedua dan ketiga.

Generalized Property Correlations for Gases

Korelasi Sifat Umum untuk Gas

- Dalam termodinamika, sifat-sifat fluida seperti tekanan, volume, entalpi, dan entropi sangat penting untuk dianalisis.
- Namun, karena **data eksperimen gas nyata tidak selalu tersedia**, digunakan pendekatan **generalized property correlations**.
- Pendekatan ini memanfaatkan **prinsip keadaan (corresponding states principle)**, yang menyatakan bahwa **semua zat menunjukkan perilaku termodinamika serupa pada reduced properties**
- Persamaan (6.46) dan (6.48) disajikan dalam bentuk umum dengan mensubstitusikan hubungan-hubungan berikut:

$$\begin{aligned}P &= P_c P_r & T &= T_c T_r \\ dP &= P_c dP_r & dT &= T_c dT_r\end{aligned}$$

- Persamaan yang dihasilkan adalah:

$$\frac{H^R}{RT_c} = -T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} \quad (6.64)$$

$$\frac{S^R}{R} = -T_r \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} - \int_0^{P_r} (Z - 1) \frac{dP_r}{P_r} \quad (6.65)$$

Generalized Property Correlations for Gases

Suku-suku di sisi kanan persamaan-persamaan ini hanya bergantung pada batas atas P_r dari integral-integral tersebut dan pada suhu reduksi di mana nilai-nilai tersebut dihitung.

Dengan demikian, nilai-nilai H^R/RT_c dan S^R/R dapat ditentukan secara definitif pada suhu dan tekanan reduksi, berdasarkan data faktor kompresibilitas yang telah digeneralisasikan.

Korelasi untuk Z didasarkan pada Persamaan (3.53): $Z = Z^0 + \omega Z^1$

Hasil diferensiasi
$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T_r} \right)_{P_r} = \left(\frac{\partial Z^0}{\partial T_r} \right)_{P_r} + \omega \left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r} \right)_{P_r}$$

Substitusi untuk Z dan $(\partial Z/\partial T)_P$ dalam Persamaan (6.64) dan (6.65) menghasilkan:

$$\frac{H^R}{RT_c} = -T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z^0}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r} - \omega T_r^2 \int_0^{P_r} \left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r} \right)_{P_r} \frac{dP_r}{P_r}$$
$$\frac{S^R}{R} = - \int_0^{P_r} \left[T_r \left(\frac{\partial Z^0}{\partial T_r} \right)_{P_r} + Z^0 - 1 \right] \frac{dP_r}{P_r} - \omega \int_0^{P_r} \left[T_r \left(\frac{\partial Z^1}{\partial T_r} \right)_{P_r} + Z^1 \right] \frac{dP_r}{P_r}$$

Generalized Property Correlations for Gases

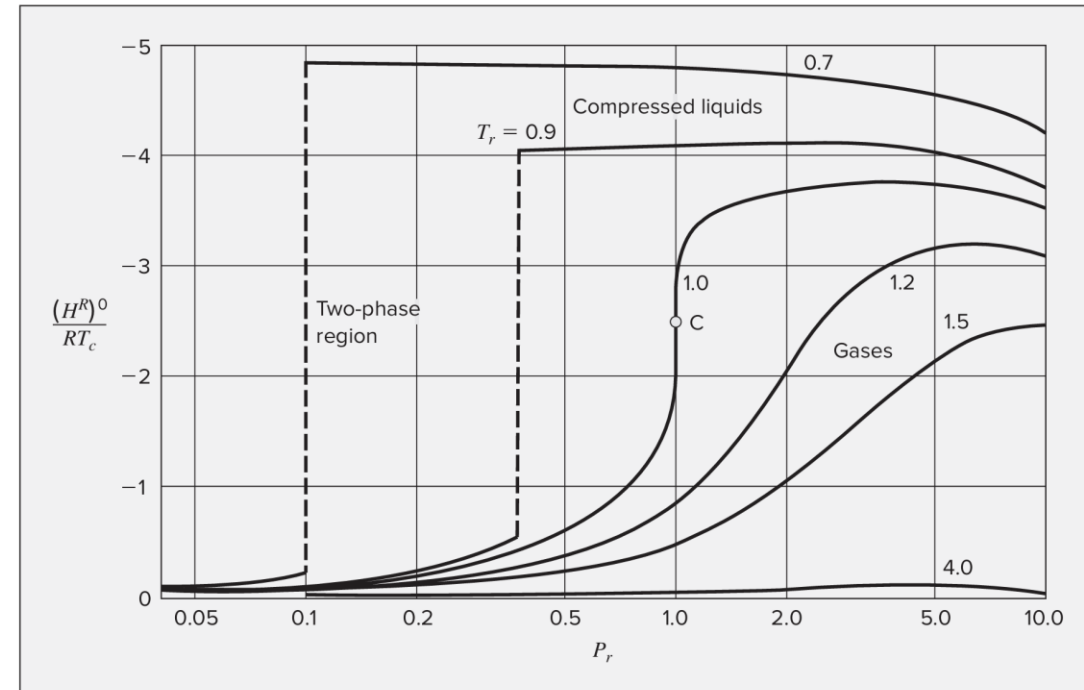
Integral pada persamaan residual entalpi dan entropi dapat dievaluasi secara numerik atau grafik. Data untuk Z₀ diambil dari Tables D.1 dan D.3, sedangkan data untuk Z₁ dari Tables D.2 dan D.4 Hasil Integral ditunjukkan sebagai berikut :

$\frac{H^R}{RT_c} = \frac{(H^R)^0}{RT_c} + \omega \frac{(H^R)^1}{RT_c} \quad (6.66)$	$\frac{S^R}{R} = \frac{(S^R)^0}{R} + \omega \frac{(S^R)^1}{R} \quad (6.67)$
--	---

Lee dan Kesler sudah menghitung integral di persamaan tersebut dalam bentuk tak berdimensi, yaitu (HR)₀, (HR)₁, (SR)₀, dan (SR)₁, sehingga bisa langsung menggunakan hasilnya dari tabel

Generalized Property Correlations for Gases

- Lee dan Kesler mengembangkan pendekatan berbasis 3 parameter :
 - ✓ Tekanan kritis (P_c)
 - ✓ Suhu kritis (T_c)
 - ✓ Faktor asentrik (ω)
- Kombinasi ketiganya dapat memperkirakan sifat gas nyata dengan akurasi tinggi.
- Hasil integral $(H^R)_0$, $(H^R)_1$, $(S^R)_0$, $(S^R)_1$ untuk berbagai T_r dan P_r tersedia di Tables D.5–D.12. Digunakan untuk menghitung residual entalpi (H^R) dan residual entropi (S^R) secara efisien
- Nilai entalpi residual meningkat dengan naiknya tekanan reduksi pada tiap suhu reduksi. Perbedaan zona gas, cair, dan dua fasa



Generalized Property Correlations for Gases

Pada tekanan rendah, korelasi H^R dan S^R dapat diturunkan dari koefisien Virial:

$$\hat{B} = \frac{BP_c}{RT_c} = B^0 + \omega B^1$$

Besaran $\hat{B}$, B^0 , dan B^1 hanya bergantung pada T_r . Oleh karena itu,

$$\frac{d\hat{B}}{dT_r} = \frac{dB^0}{dT_r} + \omega \frac{dB^1}{dT_r}$$

Persamaan (6.55) dan (6.56) dapat ditulis sebagai berikut:

$$\frac{H^R}{RT_c} = P_r \left(\hat{B} - T_r \frac{d\hat{B}}{dT_r} \right) \quad \frac{S^R}{R} = -P_r \frac{d\hat{B}}{dT_r}$$

Dengan menggabungkan masing-masing persamaan ini dengan dua persamaan sebelumnya, diperoleh

$$\frac{H^R}{RT_c} = P_r \left[B^0 - T_r \frac{dB^0}{dT_r} + \omega \left(B^1 - T_r \frac{dB^1}{dT_r} \right) \right] \quad (6.68)$$

$$\frac{S^R}{R} = -P_r \left(\frac{dB^0}{dT_r} + \omega \frac{dB^1}{dT_r} \right) \quad (6.69)$$

Generalized Property Correlations for Gases

B^0 dan B^1 terhadap penurunan suhu ditunjukkan oleh Persamaan (3.61) dan (3.62). Dengan melakukan diferensiasi terhadap persamaan-persamaan tersebut, diperoleh rumus untuk dB^0/dT_r dan dB^1/dT_r . Dengan demikian, persamaan-persamaan yang diperlukan untuk penerapan Persamaan (6.68) dan (6.69) adalah:

$B^0 = 0.083 - \frac{0.422}{T_r^{1.6}} \quad (3.61)$	$B^1 = 0.139 - \frac{0.172}{T_r^{4.2}} \quad (3.62)$
$\frac{dB^0}{dT_r} = \frac{0.675}{T_r^{2.6}} \quad (6.70)$	$\frac{dB^1}{dT_r} = \frac{0.722}{T_r^{5.2}} \quad (6.71)$

Korelasi umum untuk H^R dan S^R , bersama dengan kapasitas panas gas ideal, memungkinkan perhitungan nilai entalpi dan entropi gas pada suhu dan tekanan apa pun dengan menggunakan Persamaan (6.50) dan (6.51). Untuk perubahan dari keadaan 1 ke keadaan 2, gunakan Persamaan (6.50) untuk kedua keadaan tersebut:

$$H_2 = H_0^{ig} + \int_{T_0}^{T_2} C_P^{ig} dT + H_2^R$$

$$H_1 = H_0^{ig} + \int_{T_0}^{T_1} C_P^{ig} dT + H_1^R$$

Generalized Property Correlations for Gases

Perubahan entalpi untuk proses tersebut, $\Delta H = H_2 - H_1$, adalah selisih antara kedua persamaan berikut:

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P^{ig} dT + H_2^R - H_1^R \quad (6.72)$$

Demikian pula, berdasarkan Persamaan (6.51),

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_P^{ig} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1} + S_2^R - S_1^R \quad (6.73)$$

Jika ditulis dalam bentuk alternatif, persamaan-persamaan ini menjadi:

$$\Delta H = \langle C_P^{ig} \rangle_H (T_2 - T_1) + H_2^R - H_1^R \quad (6.74)$$

$$\Delta S = \langle C_P^{ig} \rangle_S \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} + S_2^R - S_1^R \quad (6.75)$$

Generalized Property Correlations for Gases

Fungsi-fungsi yang digunakan dalam perhitungan integral pada Pers. (6.72) dan (6.73) serta kapasitas panas rata-rata pada Pers. (6.74) dan (6.75), kita juga memberi nama pada fungsi-fungsi yang berguna untuk menghitung H^R dan S^R . Persamaan (6.68), (3.61), (6.70), (3.62), dan (6.71) menyediakan fungsi untuk perhitungan H^R/RT_c , yang diberi nama $HRB(T_r, P_r, \text{OMEGA})$

$$\frac{H^R}{RT_c} = HRB(T_r, P_r, \text{OMEGA})$$

Oleh karena itu, nilai numerik HR diwakili oleh

$$RT_c \times HRB(T_r, P_r, \text{OMEGA})$$

Demikian untuk Persamaan (6.69) hingga (6.71) memberikan suatu fungsi untuk menghitung S^R/R , yang dinamakan $SRB(T_r, P_r, \text{OMEGA})$

$$\frac{S^R}{R} = SRB(T_r, P_r, \text{OMEGA})$$

Oleh karena itu, nilai numerik SR dinyatakan sebagai:

$$R \times SRB(T_r, P_r, \text{OMEGA})$$

Generalized Property Correlations for Gases

Suku-suku di sisi kanan Persamaan (6.72) hingga (6.75) dikaitkan dengan langkah-langkah dalam jalur komputasi yang menghubungkan keadaan awal dan keadaan akhir suatu sistem. Oleh karena itu, pada Gambar 6.3, jalur aktual dari keadaan 1 ke keadaan 2 (garis putus-putus) digantikan oleh jalur komputasi tiga langkah:

Langkah 1 → 1^{ig}: Suatu proses hipotetis yang mengubah gas nyata menjadi gas ideal pada suhu T_1 dan tekanan P_1 . Perubahan entalpi dan entropi untuk proses ini adalah:

$$H_1^{ig} - H_1 = -H_1^R \qquad S_1^{ig} - S_1 = -S_1^R$$

Langkah 1^{ig} → 2^{ig}: Perubahan keadaan gas ideal dari (T_1, P_1) ke (T_2, P_2) . Untuk proses ini

$$\Delta H^{ig} = H_2^{ig} - H_1^{ig} = \int_{T_1}^{T_2} C_P^{ig} dT \qquad (6.76)$$

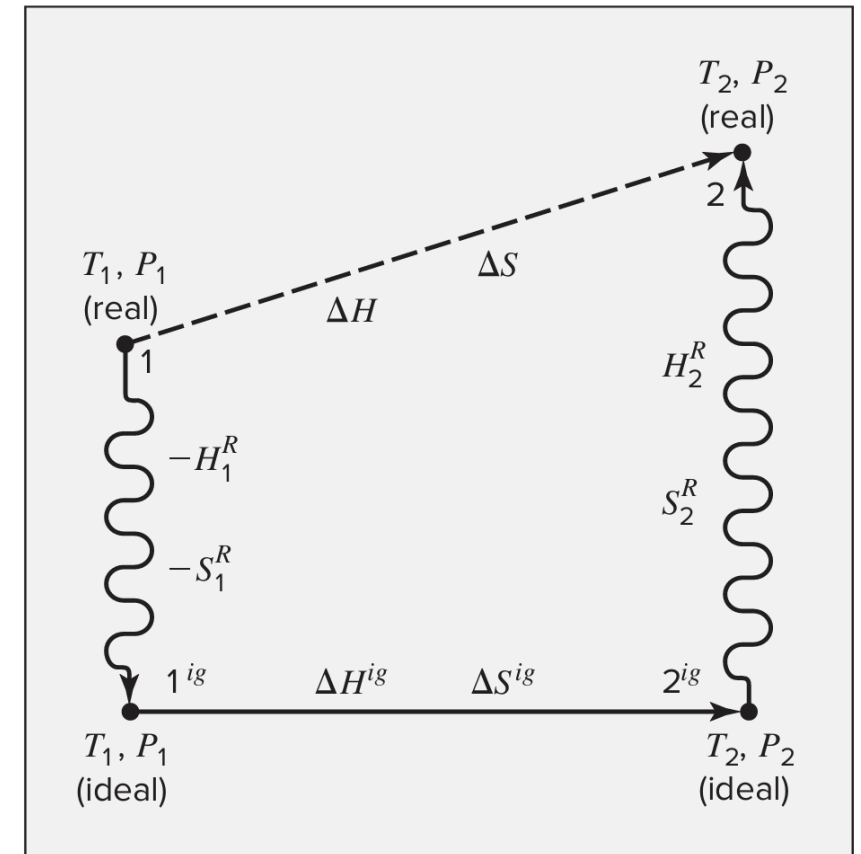
$$\Delta S^{ig} = S_2^{ig} - S_1^{ig} = \int_{T_1}^{T_2} C_P^{ig} \frac{dT}{T} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad (6.77)$$

Generalized Property Correlations for Gases

Langkah 2_{ig} → 2: Proses hipotetis lain yang mengubah gas ideal kembali menjadi gas nyata pada T₂ dan P₂. Di sini

$$H_2 - H_2^{ig} = H_2^R \quad S_2 - S_2^{ig} = S_2^R$$

Persamaan (6.72) dan (6.73) diperoleh dari penjumlahan perubahan entalpi dan entropi pada tiga tahap



Gambar 6.3: Jalur perhitungan untuk perubahan sifat ΔH dan ΔS

Example 6.4

CO₂ superkritis semakin banyak digunakan sebagai pelarut ramah lingkungan untuk berbagai aplikasi pembersihan, mulai dari pencucian kering pakaian, penghilangan lemak pada komponen mesin, hingga photoresist stripping. Salah satu keunggulan utama CO₂ adalah kemudahan pemisahannya dari “kotoran” dan deterjen. Ketika suhu dan tekanannya diturunkan di bawah suhu kritis dan tekanan uap kritis masing-masing, CO₂ akan menguap, meninggalkan zat-zat terlarut di dalamnya. Untuk perubahan wujud CO₂ dari 70°C dan 150 bar menjadi 20°C dan 15 bar, hitunglah perubahan entalpi molar dan entropinya.

Diketahui

Perubahan kondisi CO₂:

Kondisi awal (1)

- $T_1 = 343 \text{ K}$
- $P_1 = 150 \text{ bar}$

Kondisi akhir (2)

- $T_2 = 293 \text{ K}$
- $P_2 = 15 \text{ bar}$

Data kritis CO₂:

- $T_c = 304.2 \text{ K}$
- $P_c = 73.8 \text{ bar}$
- $\omega = 0.224$
- $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Solution 6.4

Reduced properties digunakan untuk menentukan tingkat ketidakidealan gas

Nilai sifat residu yang diperlukan untuk menghitung perubahan pada Langkah 1 dan 3 bergantung pada kondisi reduksi dari keadaan awal dan akhir. Dengan sifat-sifat kritis dari Tabel B.1 pada Lampiran B

	Molar mass	ω	T_c/K	P_c/bar	Z_c	V_c $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	T_n/K
Carbon dioxide	44.010	0.224	304.2	73.83	0.274	94.0	

Kondisi awal: $T_{r1} = \frac{343}{304.2} = 1.128$

$$P_{r1} = \frac{150}{73.8} = 2.032$$

Kondisi akhir: $T_{r2} = \frac{293}{304.2} = 0.964$

$$P_{r2} = \frac{15}{73.8} = 0.203$$

Interpretasi fisik:

Kondisi	T_r	P_r	Karakter
Awal	1.128	2.032	Sangat tidak ideal (superkritis)
Akhir	0.964	0.203	Mendekati gas ideal

Kesimpulan

- State awal → harus pakai Lee–Kesler
- State akhir → pers. virial cukup akurat

Solution 6.4

Hasil dari tersebut kemudian dihitung koreksi gas idealnya dengan melihat Tabel Lee Kesler pada Tabel D.7 ; D.8; D.11; D.12

Table D.7: Values of $(H^R)^0/RT_c$

$P_r =$	1.0000	1.2000	1.5000	2.0000	3.0000	5.0000	7.0000	10.000
T_r								
0.30	-5.987	-5.975	-5.957	-5.927	-5.868	-5.748	-5.628	-5.446
0.35	-5.845	-5.833	-5.814	-5.783	-5.721	-5.595	-5.469	-5.278
0.40	-5.700	-5.687	-5.668	-5.636	-5.572	-5.442	-5.311	-5.113
0.45	-5.551	-5.538	-5.519	-5.486	-5.421	-5.288	-5.154	-4.950
0.50	-5.401	-5.388	-5.369	-5.336	-5.279	-5.135	-4.999	-4.791
0.55	-5.252	-5.239	-5.220	-5.187	-5.121	-4.986	-4.849	-4.638
0.60	-5.104	-5.091	-5.073	-5.041	-4.976	-4.842	-4.794	-4.492
0.65	-4.956	-4.949	-4.927	-4.896	-4.833	-4.702	-4.565	-4.353
0.70	-4.808	-4.797	-4.781	-4.752	-4.693	-4.566	-4.432	-4.221
0.75	-4.655	-4.646	-4.632	-4.607	-4.554	-4.434	-4.393	-4.095
0.80	-4.494	-4.488	-4.478	-4.459	-4.413	-4.303	-4.178	-3.974
0.85	-4.316	-4.316	-4.312	-4.302	-4.269	-4.173	-4.056	-3.857
0.90	-4.108	-4.118	-4.127	-4.132	-4.119	-4.043	-3.935	-3.744
0.93	-3.953	-3.976	-4.000	-4.020	-4.024	-3.963	-3.863	-3.678
0.95	-3.825	-3.865	-3.904	-3.940	-3.958	-3.910	-3.815	-3.634
0.97	-3.658	-3.732	-3.796	-3.853	-3.890	-3.856	-3.767	-3.591
0.98	-3.544	-3.652	-3.736	-3.806	-3.854	-3.829	-3.743	-3.569
0.99	-3.376	-3.558	-3.670	-3.758	-3.818	-3.801	-3.719	-3.548
1.00	-2.584	-3.441	-3.598	-3.706	-3.782	-3.774	-3.695	-3.526
1.01	-1.796	-3.283	-3.516	-3.652	-3.744	-3.746	-3.671	-3.505
1.02	-1.627	-3.039	-3.422	-3.595	-3.705	-3.718	-3.647	-3.484
1.05	-1.359	-2.034	-3.030	-3.398	-3.583	-3.632	-3.575	-3.420
1.10	-1.120	-1.487	-2.203	-2.965	-3.353	-3.484	-3.453	-3.315
1.15	-0.968	-1.239	-1.719	-2.479	-3.091	-3.329	-3.329	-3.211
1.20	-0.857	-1.076	-1.443	-2.079	-2.801	-3.166	-3.202	-3.107

Solution 6.4

Interpolasi dua arah (bilinear interpolation) dari tabel Lee–Kesler (pada T_{r1} , P_{r1}):

$$\left(\frac{H^R}{RT_C}\right)^0 \text{ pada } Tr = 1.128, Pr = 2.032$$

Untuk $Pr = 2.0$

$$\begin{aligned} f(1.128) &= f(1.10) + \frac{1.128 - 1.10}{1.15 - 1.10} [f(1.15) - f(1.10)] \\ &= -2.965 + \frac{0.028}{0.05} [-2.479 - (-2,2965)] \\ &= -2.965 + 0.56[0.486] \\ &= -2.965 + 0.27216 \\ &= -2.69284 \end{aligned}$$

Untuk $Pr = 3.0$

$$\begin{aligned} &= -3.353 + \frac{0.028}{0.05} [-2.479 - (-2,2965)] \\ &= -3.353 + 0.56[0.486] \\ &= -3.353 + 0.27216 \\ &= -3.08084 \end{aligned}$$

Interpolasi terhadap P_r

$$\begin{aligned} f(2.032) &= -2.69284 + \frac{2.032 - 2.0}{3.0 - 2.0} [-3.08084 - (-2.69284)] \\ &= -2.69284 + \frac{0.032}{1} [-0.388] \\ &= -2.69284 + (-0.0124) \\ &= -2.709 \end{aligned}$$

Solution 6.4

Interpolasi dua arah (bilinear interpolation) dari tabel Lee–Kesler (pada T_{r1} , P_{r1}):

Hasil Keseluruhan:

$$\begin{array}{ll}\frac{(H^R)^0}{RT_c} = -2.709 & \frac{(H^R)^1}{RT_c} = -0.921 \\ \frac{(S^R)^0}{R} = -1.846 & \frac{(S^R)^1}{R} = -0.938\end{array}$$

Hitung residual enthalpy awal:

$$\frac{H^R}{RT_c} = \left(\frac{H^R}{RT_c}\right)^0 + \omega \left(\frac{H^R}{RT_c}\right)^1$$

$$H^R = RT_c \left[\left(\frac{H^R}{RT_c}\right)^0 + \omega \left(\frac{H^R}{RT_c}\right)^1 \right]$$

$$H^R = RT_c[(H^R)^0 + \omega(H^R)^1]$$

$$H^R = (8.314)(304.2)[-2.709 + (0.224)(-0.921)]$$

$$H^R = -7372 \text{ J/mol}$$

$$\boxed{\Delta H_1 = +7372 \text{ J/mol}}$$

Solution 6.4

Hitung residual entropy awal:

$$S^R = R[(S^R)^0 + \omega(S^R)^1]$$

$$S^R = (8.314)[-1.846 + (0.224)(-0.938)]$$

$$S^R = -17.09 \text{ J/mol.K}$$

$$\Delta S_1 = +17.09 \text{ J/mol.K}$$

Perubahan Gas Ideal:

- Entalpi ideal gas:

Koefisien C_p^{IG} CO₂ (Tabel C.1): $\frac{C_p}{R} = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$

Dengan:

- $a = 5.547$
- $b = 1.045 \times 10^{-3}$
- $c = 0$
- $d = -1.157 \times 10^5$

Solution 6.4

Persamaan Dasar:

$$\Delta H_2 = \int_{T_1}^{T_2} C_p^{IG}(T) dT$$

Substitusi

$$\Delta H_2 = R \int_{T_1}^{T_2} (a + bT + cT^2 + dT^{-2}) dT$$

$$\int C_p dT = a(T_2 - T_1) + \frac{b}{2}(T_2^2 - T_1^2) + \frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3) - d\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\Delta H_2 = 8.314 \left[5.547(293.15 - 343.15) + \frac{1.045 \times 10^{-3}}{2}(293.15^2 - 343.15^2) - 1.157 \times 10^5 \left(\frac{1}{293.15} - \frac{1}{343.15} \right) \right]$$

$$\boxed{\Delta H_2 = -1978 \text{ J/mol}}$$

Entalpi gas ideal turun, sesuai intuisi termal.

Solution 6.4

Perubahan Gas Ideal:

- Entropi ideal gas:

$$\Delta S_2 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p^{IG}(T)}{T} dT - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

- Substitusi ke rumus:

$$\Delta S_2 = \int \frac{C_p^{ig}}{T} dT - R \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$\Delta S_2 = (-6.067) + 19.144$$

$$\Delta S_2 = +13.08 \text{ J/mol. K}$$

- Integral C_p/T :

$$\int \frac{C_p}{T} dT = a \ln \frac{T_2}{T_1} + b(T_2 - T_1) + \frac{c}{2}(T_2^2 - T_1^2) - \frac{d}{2} \left(\frac{1}{T_2^2} - \frac{1}{T_1^2} \right)$$

- Substitusi tekanan:

$$\begin{aligned} -R \ln \left(\frac{15}{150} \right) &= +8.314 \ln(10) \\ &= +19.144 \text{ J. mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Solution 6.4

Menambahkan Ketidakidealan Akhir
Karena P_{r2} kecil $\rightarrow$ pakai virial correlation:

$$\Delta H_3 = H^R(T_2, P_2)$$

$$\Delta S_3 = S^R(T_2, P_2)$$

Total perubahan entalpi:

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &= 7372 - 1978 - 660 \\ &= +4734 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

Total perubahan entropi:

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \\ &= 17.09 + 13.08 - 1.59 \\ &= +28.6 \text{ J/mol. K}\end{aligned}$$

Mengapa entalpi meningkat walaupun suhu turun?

- Suhu turun $\rightarrow$ energi kinetik molekul turun
- Tetapi pada kondisi awal:
 - Tekanan sangat tinggi
 - Interaksi molekul sangat kuat
- Ketika gas “dilepaskan” dari kondisi superkritis:
 - Energi interaksi intermolekul berkurang besar
 - Kontribusi ini lebih dominan daripada penurunan energi kinetik

Jadi, Untuk gas nyata, entalpi bukan fungsi suhu saja, tetapi juga sangat dipengaruhi tekanan dan interaksi molekul.

Extension to Gas Mixtures

Hasil perkiraan yang masuk akal dan berguna untuk campuran sering kali dapat diperoleh dengan parameter pseudokritis yang dihasilkan dari aturan pencampuran linier sederhana menurut definisi:

$\omega \equiv \sum_i y_i \omega_i \quad (6.78)$	$T_{pc} \equiv \sum_i y_i T_{c_i} \quad (6.79)$	$P_{pc} \equiv \sum_i y_i P_{c_i} \quad (6.80)$
--	---	---

Nilai yang diperoleh adalah campuran ω dan suhu serta tekanan pseudokritis, T_{pc} dan P_{pc} , yang menggantikan T_c dan P_c untuk menentukan parameter pseudoreduced:

$T_{pr} = \frac{T}{T_{pc}} \quad (6.81)$	$P_{pr} = \frac{P}{P_{pc}} \quad (6.82)$
--	--

Hal ini menggantikan T_r dan P_r untuk membaca entri dari tabel App. D, dan mengarah ke nilai Z oleh Persamaan (3.57), H^R/RT_{pc} oleh Persamaan (6.66), dan S^R/R oleh Persamaan (6.67).

Two Phase Systems

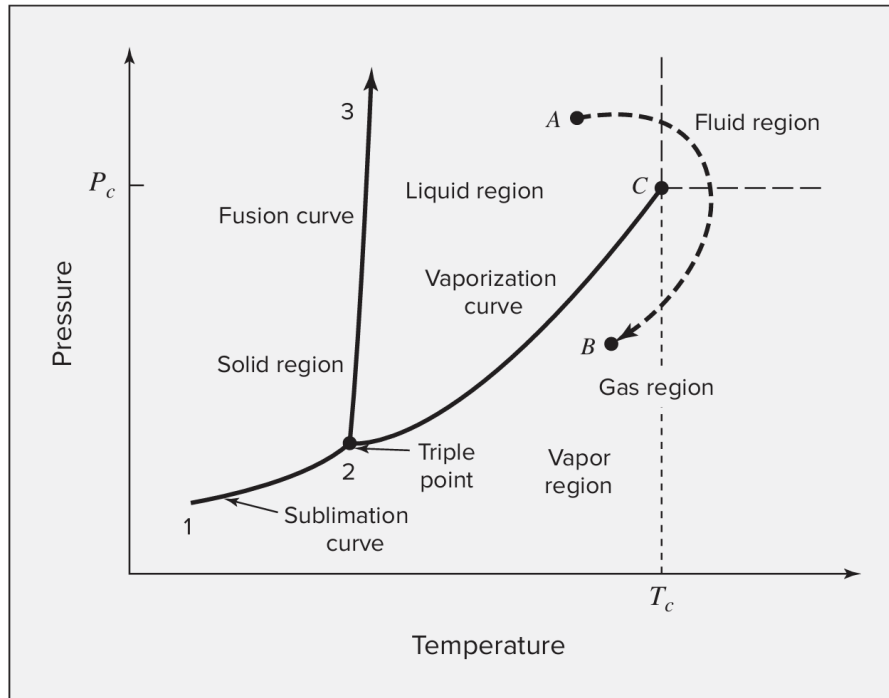


Figure 3.1: *PT* diagram for a pure substance.

1. Daerah Fase

- **Solid region (padat)** → zat berbentuk padat.
 - **Liquid region (cair)** → zat berbentuk cair.
 - **Gas/Vapor region (gas/uap)** → zat berbentuk gas.
- Setiap daerah menunjukkan kondisi tekanan dan suhu tertentu di mana fase tersebut stabil.

2. Kurva Batas Fase

Garis-garis pada diagram memisahkan fase-fase:

- **Sublimation curve (kurva sublimasi);** Batas antara padat dan gas.
→ Contoh: es langsung menjadi uap tanpa melewati cair.
- **Fusion curve (kurva fusi/pelelehan);** Batas antara padat dan cair.
→ Menunjukkan titik leleh pada berbagai tekanan.
- **Vaporization curve (kurva penguapan);** Batas antara cair dan gas.
→ Menunjukkan titik didih pada berbagai tekanan

Two Phase Systems

3. Triple Point (Titik Tripel)

- Titik di mana **tiga fase (padat, cair, gas)** berada dalam keseimbangan sekaligus.
- Pada diagram ditandai titik 2

4. Critical Point (Titik Kritis)

- Titik di ujung kurva penguapan (ditandai **C**).
- Di atas suhu kritis (**T_c**) dan tekanan kritis (**P_c**), tidak ada perbedaan jelas antara cair dan gas.
- Zat berada dalam kondisi **fluida superkritis**.

5. Fluida Superkritis

- Ditunjukkan di area kanan atas (dekat titik A).
- **Fluid region** : daerah di mana zat **tidak lagi bisa dibedakan secara jelas sebagai cair (liquid) atau gas. (fluida superkritis)**
- Fluid region muncul **di atas titik kritis (C)**, yaitu saat: **Temperatur > T_c (temperatur kritis), Tekanan > P_c (tekanan kritis)**
- Pada kondisi ini, **garis batas antara cair dan gas (kurva vaporisasi) sudah berakhir**, jadi tidak ada lagi perubahan fase (tidak ada “mendidih” atau “mengembun”).

6. Perubahan Fase (A → B)

- Jalur putus-putus menunjukkan perubahan fase saat suhu/tekanan berubah.
- Dari **A (cair/fluida)** ke **B (gas)** bisa terjadi tanpa melewati batas jelas jika melewati daerah superkritis.

Two Phase Systems

- Kurva-kurva yang ditunjukkan pada diagram PT pada Gambar 3.1 mewakili batas fasa untuk suatu zat murni. Transisi fasa pada suhu dan tekanan konstan terjadi setiap kali salah satu kurva ini terlewati, dan akibatnya nilai molar atau spesifik dari sifat-sifat termodinamika ekstensif berubah. Oleh karena itu, volume molar atau spesifik cairan jenuh sangat berbeda dari volume molar atau spesifik uap jenuh pada T dan P yang sama. Hal ini juga berlaku untuk energi internal, entalpi, dan entropi. Pengecualiannya adalah energi Gibbs molar atau spesifik, yang untuk zat murni tidak berubah selama transisi fasa seperti peleburan, penguapan, atau sublimasi.
- Cairan murni yang berada dalam kesetimbangan dengan uapnya dan terdapat dalam susunan piston/silinder yang mengalami penguapan diferensial pada suhu T dan tekanan uap P_{sat} . Persamaan (6.7) menjadi $d(nG) = 0$. Karena jumlah mol n konstan, $dG = 0$, dan ini mensyaratkan energi Gibbs molar (atau spesifik) uap harus identik dengan energi Gibbs liquid. Secara umum, untuk dua fase α dan β dari suatu spesies murni dalam kesetimbangan:

$$G^{\alpha} = G^{\beta} \quad (6.83)$$

- G^{α} dan G^{β} adalah energi Gibbs molar atau spesifik dari masing-masing fasa.

Two Phase Systems

Persamaan Clapeyron, dapat dilihat pada Pers. (4.12), dapat disimpulkan, jika suhu sistem dua fasa berubah, maka tekanan juga harus berubah sesuai dengan hubungan antara tekanan uap dan suhu, asalkan kedua fasa tersebut tetap berada dalam keadaan kesetimbangan. Sehingga pers. (6.83) berlaku:

$$dG^{\alpha} = dG^{\beta}$$

Substitusikan dG^{α} dan dG^{β} sebagaimana diberikan oleh Pers. (6.11), diperoleh

$$V^{\alpha} dP^{\text{sat}} - S^{\alpha} dT = V^{\beta} dP^{\text{sat}} - S^{\beta} dT$$

disusun menjadi

$$\frac{dP^{\text{sat}}}{dT} = \frac{S^{\beta} - S^{\alpha}}{V^{\beta} - V^{\alpha}} = \frac{\Delta S^{\alpha\beta}}{\Delta V^{\alpha\beta}}$$

Perubahan entropi $\Delta S^{\alpha\beta}$ dan perubahan volume $\Delta V^{\alpha\beta}$ adalah perubahan yang terjadi ketika suatu jumlah satuan dari suatu zat kimia murni dipindahkan dari fase α ke fase β pada suhu dan tekanan kesetimbangan. Integrasi Persamaan (6.9) untuk perubahan ini menghasilkan kalor laten transisi fase:

$$\Delta H^{\alpha\beta} = T \Delta S^{\alpha\beta} \quad (6.84)$$

Two Phase Systems

Dengan demikian, $\Delta S^{\alpha\beta} = \Delta H^{\alpha\beta}/T$, dan dengan memasukkan nilai tersebut ke dalam persamaan sebelumnya, diperoleh:

Persamaan Clapeyron
$$\frac{dP^{\text{sat}}}{dT} = \frac{\Delta H^{\alpha\beta}}{T\Delta V^{\alpha\beta}} \quad (6.85)$$

Untuk kasus mengenai transisi fasa dari cairan l ke uap v, Persamaan (6.85) ditulis sebagai berikut:

$$\frac{dP^{\text{sat}}}{dT} = \frac{\Delta H^{lv}}{T\Delta V^{lv}} \quad (6.86)$$

$$\Delta V^{lv} = V^v - V^l = \frac{RT}{P^{\text{sat}}}(Z^v - Z^l) = \frac{RT}{P^{\text{sat}}}\Delta Z^{lv}$$

Jika kedua persamaan terakhir digabungkan dan disusun ulang, diperoleh:

atau
$$\frac{d \ln P^{\text{sat}}}{dT} = \frac{\Delta H^{lv}}{RT^2 \Delta Z^{lv}} \quad (6.87)$$

$$\frac{d \ln P^{\text{sat}}}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^{lv}}{R\Delta Z^{lv}} \quad (6.88)$$

Persamaan (6.86) hingga (6.88) merupakan bentuk-bentuk yang setara dari persamaan Clapeyron untuk penguapan zat murni

Example 6.6

Persamaan Clapeyron untuk penguapan pada tekanan rendah sering disederhanakan, yaitu bahwa fase vapor adalah gas ideal dan volume molar liquid diabaikan dibandingkan dengan volume molar vapor. Bagaimana asumsi-asumsi ini mengubah persamaan Clapeyron?

Solution:

Langkah 1: Menentukan ΔZ^{lv}

$$\Delta Z^{lv} = Z^v - Z^l = \frac{P^{\text{sat}} V^v}{RT} - \frac{P^{\text{sat}} V^l}{RT} = 1 - 0 = 1$$

Penjelasan:

- Untuk gas ideal: $Z^v = 1$
- Volume molar liquid sangat kecil dibanding vapor: $V^l \approx 0$, sehingga $Z^l \approx 0$

Example 6.6

Langkah 2: Substitusi ke Persamaan (6.87)

Dari persamaan Clapeyron (6.87)

$$\frac{d \ln P^{\text{sat}}}{dT} = \frac{\Delta H^{\text{lv}}}{RT^2 \Delta Z^{\text{lv}}}$$

Dengan $\Delta Z^{\text{lv}} = 1$:

$$\Delta H^{\text{lv}} = -R \frac{d \ln P^{\text{sat}}}{d(1/T)}$$

Hasil Akhir: Ini adalah Persamaan Clausius/Clapeyron, yang menghubungkan kalor laten penguapan secara langsung dengan kurva tekanan uap.

Interpretasi Hasil:

Makna Fisik:

- Persamaan menunjukkan proporsionalitas langsung antara ΔH^{lv} dengan kemiringan plot $\ln P^{\text{sat}}$ vs. $1/T$
- Jika plot ini dibuat, kemiringannya = $-\Delta H^{\text{lv}}/R$
- Persamaan ini menyiratkan bahwa ΔH^{lv} praktis tidak bergantung pada temperatur

Validitas Eksperimental:

- Pada kenyataannya, ΔH^{lv} menurun dengan peningkatan temperatur dari titik tripel ke titik kritis
- Di titik kritis, ΔH^{lv} menjadi nol
- Plot $\ln P^{\text{sat}}$ vs. $1/T$ menghasilkan garis yang mendekati lurus untuk banyak zat

Temperature Dependence of the Vapor Pressure of Liquids

Ketergantungan Suhu terhadap Tekanan Uap Cairan

- Persamaan Clapeyron [Pers. (6.85)] merupakan hubungan termodinamika, yang menjembatani hubungan antara sifat-sifat berbagai fase. Persamaan Clapeyron menjelaskan **bagaimana tekanan berubah terhadap suhu saat zat berubah fase**.
- Ketika diterapkan pada perhitungan panas laten penguapan, penggunaannya tentang hubungan tekanan uap terhadap suhu.
- Termodinamika tidak menetapkan model perilaku bahan, baik secara umum maupun untuk spesies tertentu, hubungan-hubungan tersebut bersifat empiris. Sebagaimana disebutkan dalam Contoh 6.6, grafik $\ln P^{\text{sat}}$ terhadap $1/T$ umumnya menghasilkan garis yang hampir lurus:

$$\ln P^{\text{sat}} = A - \frac{B}{T} \quad (6.89)$$

- Dimana A dan B adalah konstanta untuk suatu zat tertentu.
- Persamaan ini memberikan hubungan tekanan uap untuk seluruh rentang suhu mulai dari titik triple hingga titik kritis. Selain itu, persamaan ini menjadi dasar untuk interpolasi antara nilai-nilai T yang berjarak wajar.

Temperature Dependence of the Vapor Pressure of Liquids

- Persamaan Antoine secara umum :

$$\ln P^{\text{sat}} = A - \frac{B}{T + C} \quad (6.90)$$

- Dimana A, B, dan C adalah konstanta untuk spesies tertentu.
- Salah satu keunggulan utama persamaan ini adalah nilai-nilai konstanta A, B, dan C sudah tersedia untuk sejumlah besar spesies.
- Setiap konstanta berlaku untuk rentang suhu tertentu, dan sebaiknya tidak digunakan di luar rentang tersebut.
- Persamaan Antoine terkadang ditulis dalam bentuk logaritma basis 10, dan nilai numerik konstanta A, B, dan C bergantung pada satuan yang dipilih untuk T dan P. Oleh karena itu, perlu berhati-hati saat menggunakan koefisien dari sumber yang berbeda untuk memastikan bahwa bentuk persamaan dan satuan jelas serta konsisten.
- Nilai konstanta Antoine untuk zat-zat terpilih disajikan dalam Tabel B.2 pada Lampiran B.

Temperature Dependence of the Vapor Pressure of Liquids

- Data tekanan uap pada rentang suhu yang luas memerlukan persamaan yang lebih kompleks.
- Persamaan Wagner adalah salah satu yang terbaik yang tersedia; persamaan ini menyajikan tekanan uap tereduksi sebagai fungsi dari suhu tereduksi:

$$\ln P_r^{\text{sat}} = \frac{A\tau + B\tau^{1.5} + C\tau^3 + D\tau^6}{1 - \tau} \quad (6.91)$$

$$\tau \equiv 1 - T_r$$

- Dimana A, B, C, serta D adalah konstanta. Nilai-nilai konstanta untuk persamaan ini maupun untuk persamaan Antoine telah ditentukan oleh Prausnitz, Poling, dan O'Connell⁹ untuk banyak senyawa.

Corresponding-States Correlations for Vapor Pressure

Tersedia sejumlah persamaan korelasi keadaan-keadaan yang sesuai untuk tekanan uap cairan nonpolar, yaitu persamaan Lee dan Kesler. Persamaan ini merupakan persamaan korelasi tipe Pitzer, dengan bentuk:

$$\ln P_r^{\text{sat}}(T_r) = \ln P_r^0(T_r) + \omega \ln P_r^1(T_r) \quad (6.92)$$

$$\ln P_r^0(T_r) = 5.92714 - \frac{6.09648}{T_r} - 1.28862 \ln T_r + 0.169347 T_r^6 \quad (6.93)$$

$$\ln P_r^1(T_r) = 15.2518 - \frac{15.6875}{T_r} - 13.4721 \ln T_r + 0.43577 T_r^6 \quad (6.94)$$

Lee dan Kesler menyarankan agar nilai ω yang digunakan dalam Pers. (6.92) ditentukan dari korelasi tersebut dengan syarat bahwa nilai tersebut harus menghasilkan titik didih normal. Dengan kata lain, nilai ω untuk suatu zat tertentu ditentukan dari Pers. (6.92) yang diselesaikan untuk ω :

$$\omega = \frac{\ln P_{r_n}^{\text{sat}} - \ln P_r^0(T_{r_n})}{\ln P_r^1(T_{r_n})} \quad (6.95)$$

Dimana T_{r_n} adalah suhu titik didih normal yang disesuaikan dan P_{r_n} saturated adalah tekanan uap yang disesuaikan yang setara dengan 1 atmosfer standar (1,01325 bar).

Example 6.7

Tentukan tekanan uap (dalam kPa) untuk n-heksana cair pada suhu 0, 30, 60, dan 90°C:

- a) Dengan menggunakan konstanta dari Lampiran B.2.
- b) Berdasarkan korelasi Lee/Kesler untuk Pr saturated

Solution 6.7

- a) Dengan menggunakan konstanta dari Lampiran B.2, persamaan Antoine untuk n-heksana adalah

$$\ln P^{\text{sat}}/\text{kPa} = 13.8193 - \frac{2696.04}{t/^{\circ}\text{C} + 224.317}$$

Dengan memasukkan nilai-nilai suhu tersebut, diperoleh nilai-nilai Psat di bawah kolom “Antoine” pada tabel di bawah ini. Nilai-nilai ini dianggap setara dengan nilai-nilai eksperimental yang akurat

- b) menentukan ω berdasarkan korelasi Lee/Kesler. Pada titik didih normal n-heksana (Tabel B.1),

$$T_{r_n} = \frac{341.9}{507.6} = 0.6736 \quad \text{and} \quad P_{r_n}^{\text{sat}} = \frac{1.01325}{30.25} = 0.03350$$

Example 6.7

Dengan menerapkan Persamaan (6.94), diperoleh nilai ω untuk digunakan dalam korelasi Lee/Kesler: $\omega = 0,298$. Dengan nilai ini, korelasi tersebut menghasilkan nilai-nilai P_{sat} yang ditunjukkan dalam tabel. Perbedaan rata-rata dari nilai-nilai Antoine adalah sekitar 1,5%

t °C	P^{sat} kPa (Antoine)	P^{sat} kPa (Lee/Kesler)	t °C	P^{sat} kPa (Antoine)	P^{sat} kPa (Lee/Kesler)
0	6.052	5.835	30	24.98	24.49
60	76.46	76.12	90	189.0	190.0

Example 6.8

Estimate V , U , H , and S for 1-butene vapor at 200°C and 70 bar if H and S are set equal to zero for saturated liquid at 0°C . Assume that only data available are:

$$T_c = 420\text{K} \quad P_c = 40.43\text{ bar} \quad \omega = 0.191 \quad T_n = 266.9\text{K (normal boiling pt.)}$$

$$C_p^{ig} / R = 1.967 + 31.630 \times 10^{-3} T - 9.837 \times 10^{-6} T^2$$

$$T_r = 1.127 \quad P_r = 1.731$$

$$\begin{aligned} Z &= Z^0 + \omega Z^1 \\ &= 0.485 + (0.191)(0.142) \\ &= 0.512 \end{aligned}$$

$$V = \frac{ZRT}{P} = 287.8 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Assuming four steps:

- (a) Vaporization at T_1 and $P_1 = P^{\text{sat}}$
- (b) Transition to the ideal-gas state at (T_1, P_1)
- (c) Change to (T_2, P_2) in the ideal-gas state
- (d) Transition to the actual final state at (T_2, P_2)

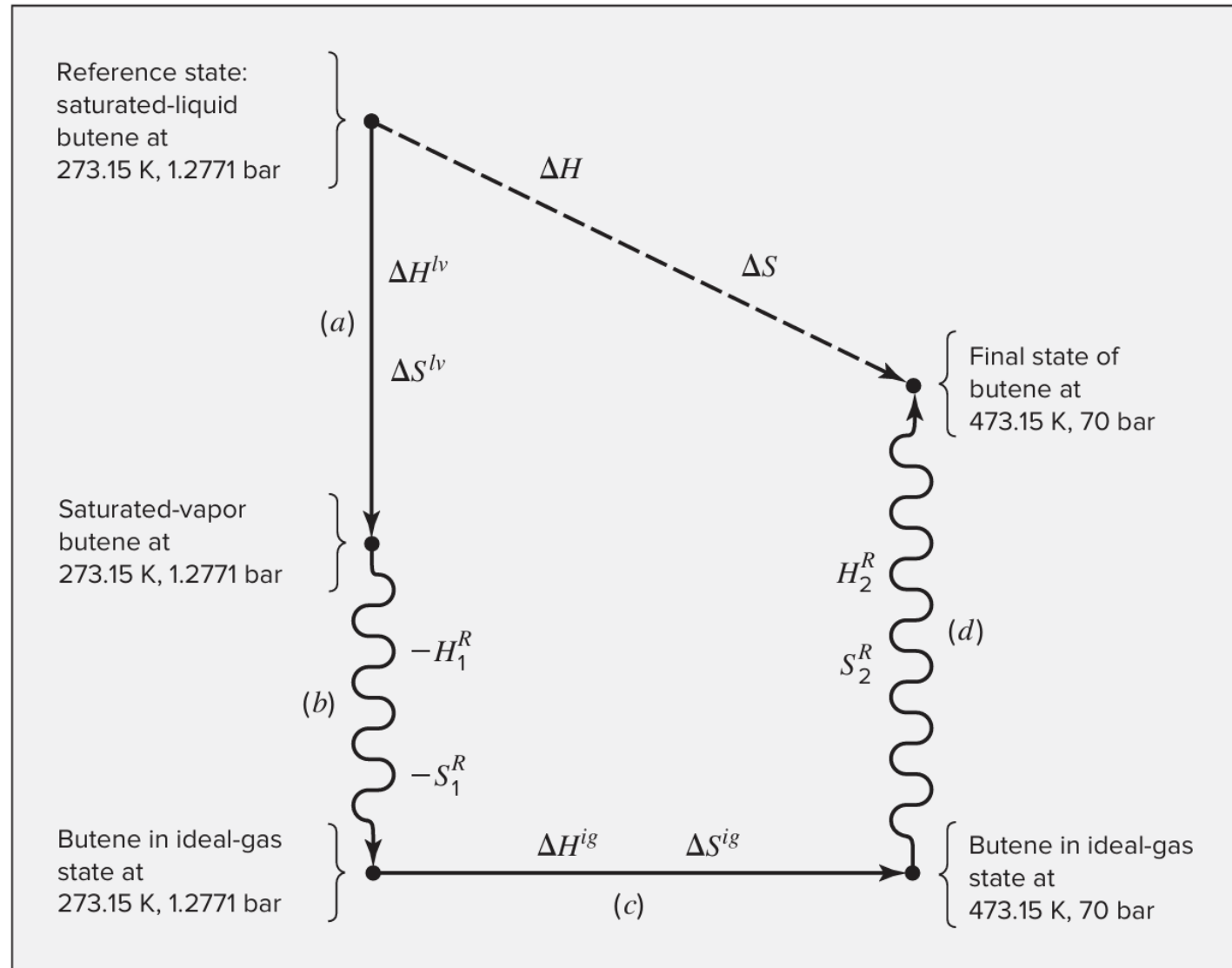


Figure 6.4: Computational path for Ex. 6.8.

Step (a)

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{T} \quad \left\{ \begin{array}{l} \ln 1.0133 = A - \frac{B}{266.9} \\ \ln 40.43 = A - \frac{B}{420} \end{array} \right. \quad \left. \begin{array}{l} \text{For } T = 273.15 \text{ K,} \\ P^{sat} = 1.2771 \text{ bar} \end{array} \right.$$

The latent heat at normal boiling point:

$$\frac{\Delta H_n^{lv}}{RT_n} = \frac{1.092(\ln P_c - 1.013)}{0.930 - T_{r_n}} = 9.979$$

The latent heat at 273.15 K:

$$\frac{\Delta H^{lv}}{\Delta H_n^{lv}} = \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{r_n}} \right)^{0.38}$$

$$\Delta S^{lv} = 79.84 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad \xleftarrow{\Delta H^{\alpha\beta} = T \Delta S^{\alpha\beta}} \quad \Delta H^{lv} = 21810 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Step (b)

$$T_r = 0.650 \quad P_r = 0.0316$$

$$\frac{H^R}{RT_c} = \left[\frac{(H^R)^0}{RT_c} + \omega \frac{(H^R)^1}{RT_c} \right] = \text{HRB}(TR, PR, \text{OMEGA}) = -0.0985 \quad -H_1^R = 344 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

$$\frac{S^R}{R} = \left[\frac{(S^R)^0}{R} + \omega \frac{(S^R)^1}{R} \right] = \text{SRB}(TR, PR, \text{OMEGA}) = -0.1063 \quad -S_1^R = 0.88 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Step (c)

$$\Delta H^{ig} = 8.314 \times ICPH(273.15, 473.15; 1.967, 31.630E-3, -9.837E-6, 0.0) = 20564 \frac{J}{mol}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^{ig} &= 8.314 \times ICPS(273.15, 473.15; 1.967, 31.630E-3, -9.837E-6, 0.0) - 8.314 \ln \frac{70}{1.2771} \\ &= 22.18 \frac{J}{mol \cdot K} \end{aligned}$$

Step (d)

$$T_r = 1.127$$

$$P_r = 1.731$$

$$\frac{H^R}{RT_c} = \left[\frac{(H^R)^0}{RT_c} + \omega \frac{(H^R)^1}{RT_c} \right] = -2.430$$

$$H_2^R = -8485 \frac{J}{mol}$$

$$\frac{S^R}{R} = \left[\frac{(S^R)^0}{R} + \omega \frac{(S^R)^1}{R} \right] = -1.705$$

$$S_2^R = -14.18 \frac{J}{mol \cdot K}$$

Total

$$H = \Delta H = 21810 - (-344) + 20564 - 8485 = 34233 \frac{J}{mol}$$

$$S = \Delta S = 79.84 - (-0.88) + 22.18 - 14.18 = 88.72 \frac{J}{mol \cdot K}$$

$$U = H - PV = 34233 - (70)(287.8)/10 = 32218 \frac{J}{mol}$$

Two-Phase Liquid / Vapor Systems

Apabila suatu sistem terdiri dari fase cair jenuh dan uap jenuh yang berada dalam keseimbangan, maka nilai total dari setiap sifat ekstensif sistem dua fase tersebut merupakan penjumlahan dari nilai total sifat-sifat masing-masing fase. Jika dituliskan untuk volume, hubungan ini adalah:

$$nV = n^l V^l + n^v V^v$$

di mana V adalah volume molar untuk suatu sistem yang jumlah mol total $n = n^l + n^v$.

Jika dibagi dengan n , hasilnya adalah:

$$V = x^l V^l + x^v V^v$$

di mana x^l dan x^v mewakili fraksi massa dari sistem keseluruhan yang berbentuk cair dan uap.

Dengan $x^l = 1 - x^v$,

$$V = (1 - x^v)V^l + x^v V^v$$

Dalam persamaan ini, besaran V , V^l , dan V^v dapat berupa nilai molar atau nilai per satuan massa. Fraksi massa atau fraksi molar dari sistem yang berbentuk uap (x^v) disebut sebagai “kualitas”, terutama jika cairan yang dimaksud adalah air. Persamaan serupa dapat dituliskan untuk sifat-sifat termodinamika ekstensif lainnya. Semua hubungan ini diwakili oleh persamaan umum

$$M = (1 - x^v)M^l + x^v M^v \quad (6.96a)$$

di mana M mewakili V , U , H , S , dan sebagainya, bentuk alternatif :

$$M = M^l + x^v \Delta M^{lv} \quad (6.96b)$$

Thermodynamic Diagrams

Pengertian Diagram Termodinamika

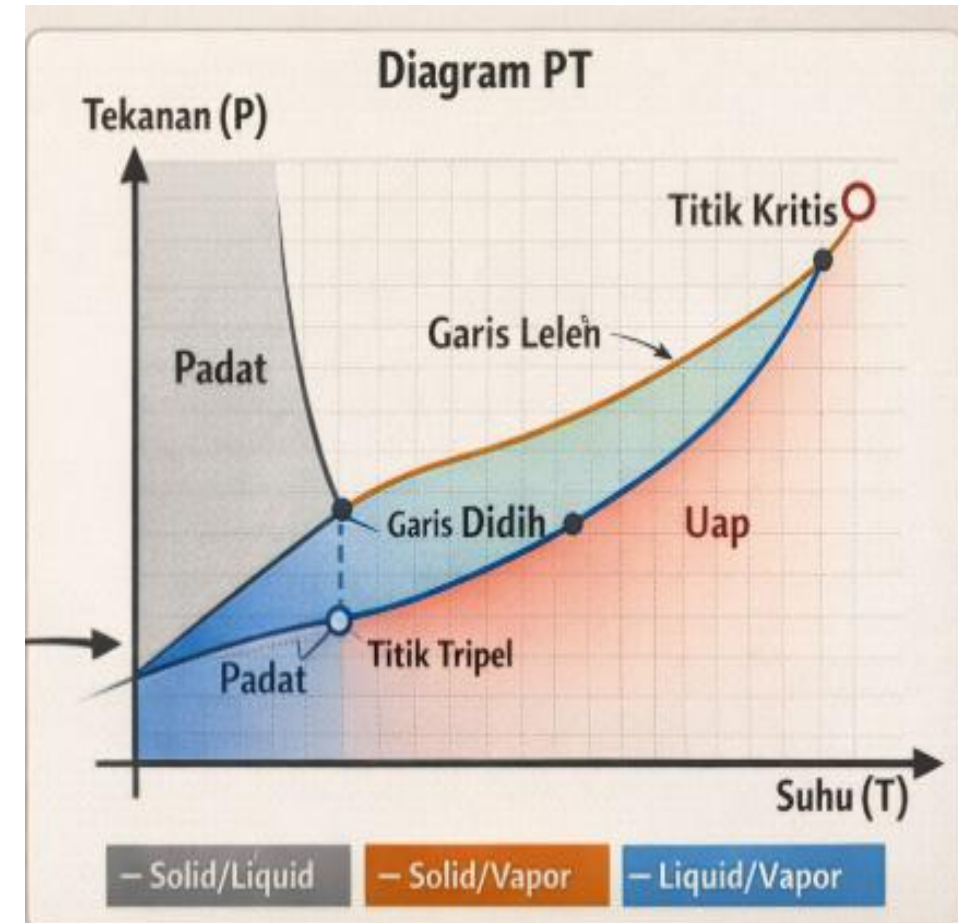
- Definisi: Diagram termodinamika adalah representasi grafis dari sifat-sifat termodinamika suatu zat, menunjukkan hubungan antara berbagai variabel keadaan.

Jenis Diagram Umum:

- TS diagram (Temperature-Entropy)
- PH diagram (Pressure-Enthalpy, biasanya P vs. H)
- HS diagram (Enthalpy-Entropy, disebut Mollier diagram)

Karakteristik Umum Diagram PT

- Tiga garis fase bertemu pada titik tripel
- Titik kritis berada di ujung atas kurva liquid/vapor
- Garis mewakili kesetimbangan dua fase:
 - ✓ Solid/Liquid
 - ✓ Solid/Vapor
 - ✓ Liquid/Vapor



Thermodynamic Diagrams

Diagram PH (Pressure-Enthalpy)

Struktur Diagram (Gambar 6.5):

- Sumbu horizontal: Entalpi (H)
- Sumbu vertikal: Tekanan (log P)

Fitur Penting:

- Daerah solid, liquid, vapor terpisah jelas
- Garis konstan T (isoterm)
- Garis konstan V (isokhor)
- Garis konstan S (isentrop)
- Kurva liquid/vapor membentuk "kubah"
- Titik tripel di dasar kubah
- Garis horizontal dalam daerah liquid/vapor menunjukkan penguapan pada T dan P konstan

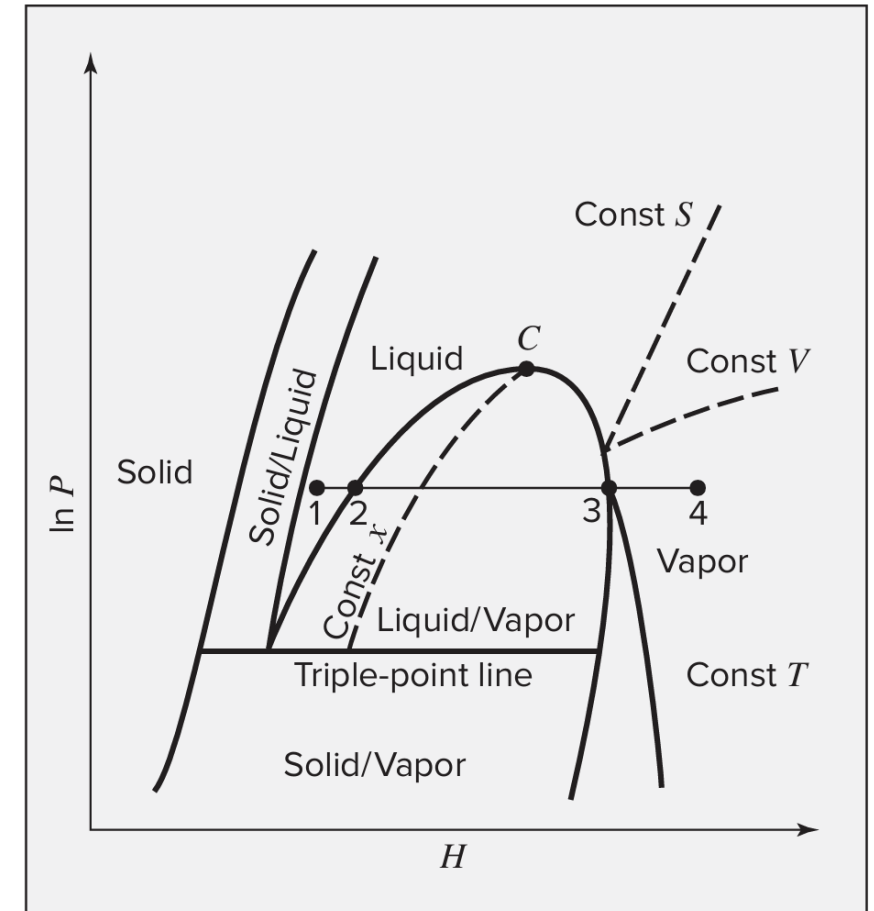


Figure 6.5: Simplified PH diagram representing the general features of such charts.

Thermodynamic Diagrams

Diagram TS (Temperature-Entropy)

Struktur Diagram (Gambar 6.6):

- Sumbu horizontal: Entropi (S)
- Sumbu vertikal: Temperatur (T)

Fitur Penting:

- Titik kritis C di puncak kurva liquid/vapor
- Garis konstan P (isobar)
- Garis konstan H (isobar)
- Garis konstan V (isokhor)
- Kurva liquid jenuh dan vapor jenuh bertemu di titik kritis
- Kompresi liquid menghasilkan perubahan entropi yang sangat kecil

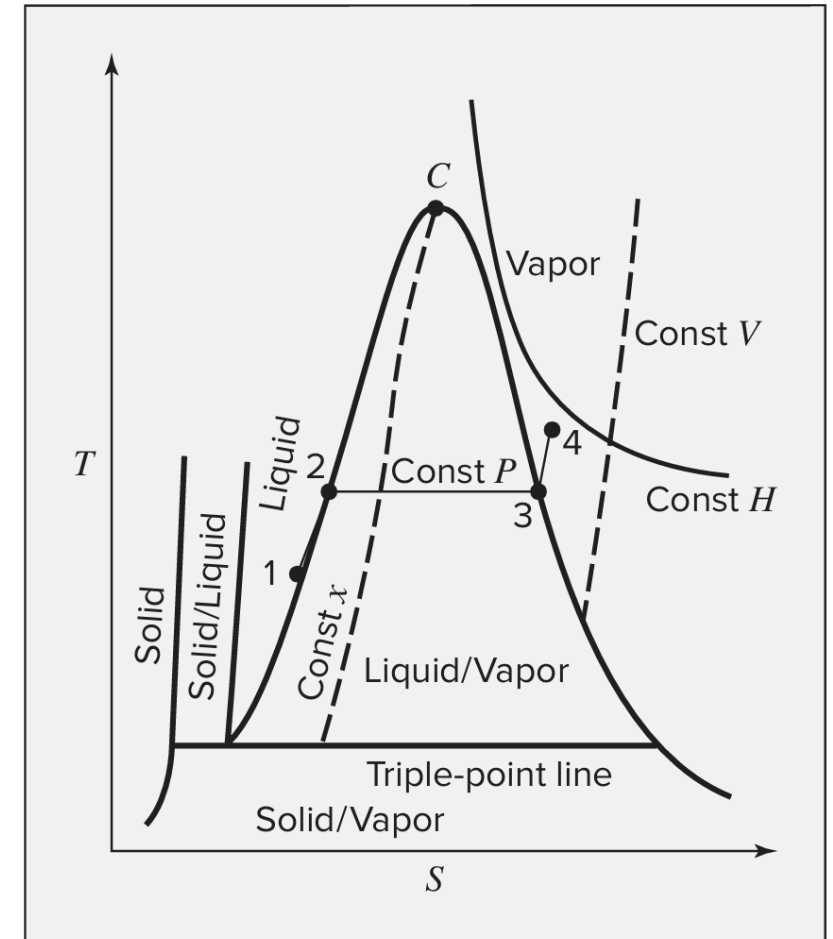


Figure 6.6: Simplified TS diagram representing the general features of such charts.

Thermodynamic Diagrams

Diagram Mollier (HS)

Struktur Diagram (Gambar 6.7):

- Sumbu horizontal: Entropi (S)
- Sumbu vertikal: Entalpi (H)

Keunggulan:

- Sangat berguna untuk analisis siklus tenaga
- Path isentropik dalam turbin atau kompresor reversibel adiabatik muncul sebagai garis vertikal
- Mudah untuk menentukan perubahan entalpi

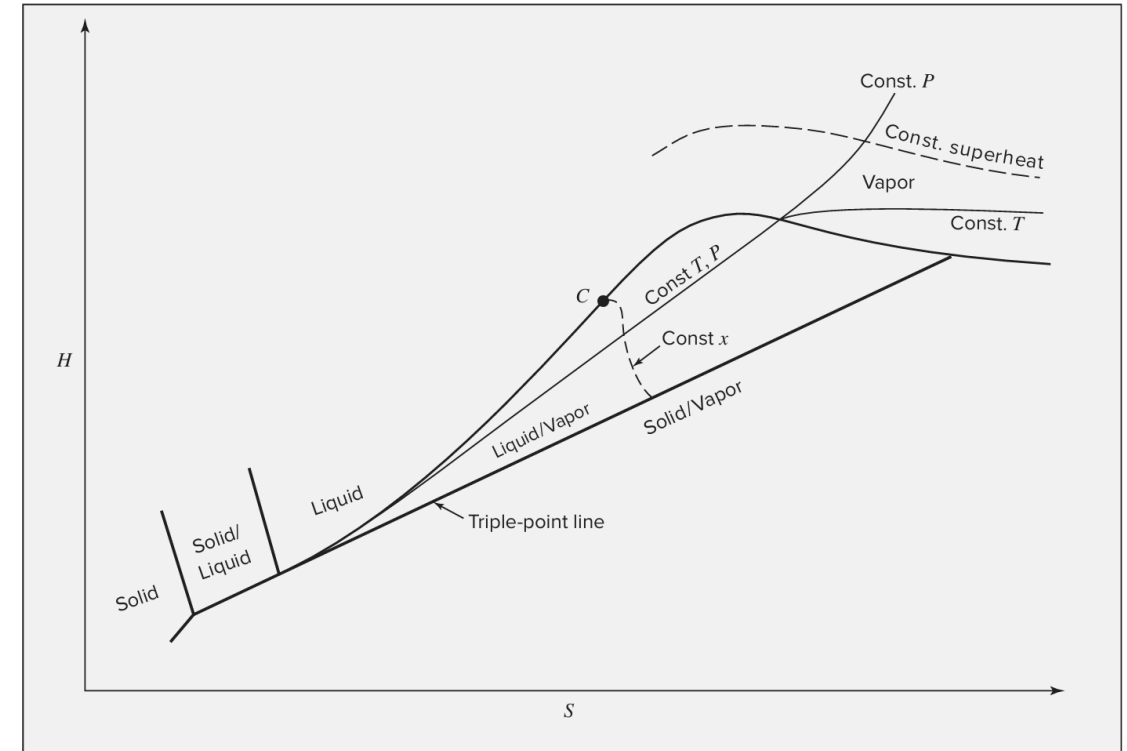


Figure 6.7: Simplified Mollier diagram illustrating the general features of such charts.

Thermodynamic Diagrams

Analisis Siklus Termodinamika:

- Menentukan kerja dan kalor dalam proses
- Menganalisis efisiensi siklus tenaga dan refrigerasi
- Mengidentifikasi kondisi operasi optimal

Penentuan Sifat:

- Membaca sifat termodinamika pada kondisi tertentu
- Interpolasi antara garis konstan
- Menentukan quality (fraksi vapor) dalam daerah dua fase

Kelebihan Diagram:

- Visualisasi intuitif dari proses termodinamika
- Kemudahan dalam analisis kualitatif
- Identifikasi cepat daerah operasi (subcooled, saturated, superheated)

Table of Thermodynamic Properties

Mengapa Sifat Termodinamika Ditabelkan?

- Sifat termodinamika tidak mudah dihitung secara analitik
- Data eksperimen disajikan dalam bentuk tabel supaya:
 - Lebih akurat
 - Mudah digunakan dalam perhitungan teknik
- Diagram memang ada, tetapi kurang presisi dibanding tabel

Jadi, Dalam perhitungan teknik kimia, tabel sifat termodinamika adalah sumber utama data.

Jenis Tabel Sifat Termodinamika

Jenis Tabel	Kegunaan
Tabel cair jenuh	Fluida tepat sebelum mendidih
Tabel uap jenuh	Fluida tepat setelah mendidih
Tabel superheated	Uap pada $T > T_{sat}$
Tabel compressed liquid	Cairan pada P tinggi

- Nilai entalpi (H), entropi (S), energi dalam (U) ditentukan relatif
- Titik acuan: cair jenuh pada triple point $\rightarrow H = 0, S = 0$

Mengapa perlu interpolasi?

- Kondisi proses jarang tepat sama dengan nilai di tabel
- Solusi: interpolasi linier

Contoh kondisi yang sering diinterpolasi

- Tekanan di antara dua nilai tabel
- Temperatur di antara dua nilai tabel

Versi digital tabel $\rightarrow$ mengurangi kesalahan interpolasi manual

Table of Thermodynamic Properties

1. Thermodynamic properties of wet fluids

Fluids	T_{sat} (°C)	Specific heat (kJ/kg K)			Thermal conductivity (W/mK)			Density (kg/m ³)			Enthalpy (kJ/kg)		
		L	V	A	L	V	A	L	V	A	L	V	Δh
R717	10	4.673	2.831	3.752	0.5294	0.0243	0.2768	624.8	4.885	314.8	246.4	1,472.0	1,225.6
	15	4.705	2.920	3.813	0.5147	0.0249	0.2698	617.6	5.744	311.7	269.9	1,476.0	1,206.1
	20	4.741	3.016	3.879	0.5001	0.0255	0.2628	610.3	6.719	308.5	293.6	1,480.0	1,186.4
R744	10	2.997	2.457	2.727	0.0987	0.0232	0.0609	861.1	135.200	498.2	-281.0	-83.9	197.1
	15	3.432	3.047	3.240	0.0919	0.0255	0.0587	821.2	160.700	491.0	-266.8	-90.1	176.7
	20	4.236	4.110	4.173	0.0845	0.0285	0.0565	773.4	194.200	483.8	-250.9	-98.9	152.0
R290	10	2.591	1.883	2.237	0.1026	0.0169	0.0597	514.5	13.780	264.1	225.7	585.6	359.9
	15	2.636	1.939	2.288	0.0999	0.0175	0.0587	507.2	15.810	261.5	238.7	590.8	352.1
	20	2.684	1.999	2.342	0.0997	0.0182	0.0140	499.8	18.080	258.9	252.0	595.9	343.9
R410A	10	1.575	1.227	1.401	0.0981	0.0136	0.0558	1,133.0	41.940	587.5	74.2	283.9	209.7
	15	1.604	1.292	1.448	0.0949	0.0142	0.0545	1,111.0	48.840	579.9	82.3	284.9	202.6
	20	1.637	1.365	1.501	0.0916	0.0148	0.0532	1,087.0	56.750	571.9	90.5	285.7	195.2
R404A	10	1.422	1.034	1.228	0.0731	0.0136	0.0433	1,109.0	41.600	575.3	67.2	223.2	156.0
	15	1.446	1.072	1.259	0.0714	0.0142	0.0428	1,088.0	48.360	568.2	74.5	225.4	150.9
	20	1.472	1.115	1.294	0.0698	0.0148	0.0423	1,066.0	56.080	561.0	81.9	227.5	145.6
R1270	10	2.520	1.743	2.132	0.1203	0.0158	0.0680	529.3	16.410	272.9	-411.0	-49.3	361.7
	15	2.563	1.799	2.181	0.1177	0.0649	0.0913	521.3	18.800	270.1	-398.3	-45.1	353.2
	20	2.610	1.860	2.235	0.1151	0.0171	0.0661	513.1	21.470	267.3	-385.4	-41.2	344.2

Pada tabel ini ditampilkan sifat-sifat termodinamika dari *wet fluids*, yaitu fluida yang berada dalam kondisi campuran antara cair dan uap.

Parameter-parameter penting ditampilkan yang meliputi tekanan, suhu, volume spesifik, entalpi, dan entropi pada kondisi jenuh—baik untuk fase cair maupun fase uap. Tabel ini berguna dalam analisis sistem termodinamika seperti turbin uap atau kondensor, di mana fluida sering berada dalam fase campuran.

Table of Thermodynamic Properties

2. Thermodynamic properties of dry fluids

Fluids	T _{sat} (°C)	Specific heat (kJ/kg K)			Thermal conductivity (W/mK)			Density (kg/m ³)			Enthalpy (kJ/kg)		
		L	V	A	L	V	A	L	V	A	L	V	Δh
R22	10	1.204	0.791	0.997	0.09023	0.01065	0.05044	1,238.0	28.630	633.3	213.2	408.8	195.6
	15	1.221	0.816	1.018	0.08800	0.01106	0.04953	1,220.0	33.140	626.6	219.3	410.4	191.1
	20	1.239	0.843	1.041	0.08576	0.01148	0.04862	1,201.0	38.220	619.6	225.4	411.9	186.5
R600a	10	2.486	1.714	2.100	0.11200	0.01505	0.06353	569.1	5.939	287.5	350.4	690.6	340.2
	15	2.504	1.751	2.128	0.11440	0.01557	0.06499	563.2	6.912	285.1	362.9	697.2	334.3
	20	2.520	1.790	2.155	0.10880	0.01610	0.06245	557.1	8.003	282.6	375.6	703.9	328.3
R227ea	10	1.103	0.847	0.975	0.06413	0.01236	0.03825	1,453.0	22.270	737.6	29.3	150.5	121.2
	15	1.118	0.865	0.991	0.06324	0.01278	0.03801	1,443.0	26.210	734.6	35.1	153.7	118.6
	20	1.134	0.883	1.008	0.06187	0.01321	0.03754	1,413.0	30.650	721.8	40.9	156.9	116.0

Tabel berikut menunjukkan sifat termodinamika dari *dry fluids* atau uap kering, yaitu fluida dalam bentuk gas jenuh tanpa kandungan cairan. Informasi seperti tekanan, suhu, volume spesifik, entalpi, dan entropi digunakan untuk perhitungan efisiensi dan performa komponen seperti kompresor, turbin, dan pipa aliran dalam sistem tenaga uap. Data ini menjadi dasar dalam penerapan Hukum Termodinamika dalam sistem terbuka dan tertutup.

Table of Thermodynamic Properties

3. Thermodynamic properties of fluid components

Component	$\Delta H_f^\circ, \text{ J}$	$S_f^\circ, \text{ J/mol K}$	$\Delta G_f^\circ, \text{ J}$	Reference
COS	-141700.0	231.644	-168909.0	Landolt
COS	-142088.6	231.459	-169246.79*	S&S
COS	-138410.0	231.57	-165568.19*	NIST
COS	-138406.72	231.572	-165602.72	Zubkov
COS	-140151 ± 2019	231.56 ± 0.076	-167332 ± 2021	Mean
COS	-138410	231.57	-165602.72	Accepted
CS ₂	116700.0	237.882	66610.8	Landolt
CS ₂	116942.8	237.978	66814.30	Zubkov
CS ₂	116940.0	237.980	66811.44*	NIST
CS ₂	116860.9 ± 139.4	237.95 ± 0.056	66745.5 ± 116	Mean
CS ₂	116940.0	237.98	66610.8	Accepted
S ₂ (g)	128600 ± 0.30	228.167 ± 0.010	79300	webelements
S ₂ (g)	128365.12	228.070	79479.85*	S&S
S ₂ (g)	128600.0	228.19	79453**	Accepted
SO ₂	-296829.70	248.11	-300081*	S&S
SO ₂	-296840	248.21	-300121*	NIST
SO ₂	-296829.70	248.11	-300170**	Accepted
CO	-110530	197.66	-137167.9*	NIST
CO	-110524.5	197.56	-137171**	Accepted
CO ₂	-393520	213.79	-394384.0*	NIST
CO ₂	-393509	213.63	-394375**	Accepted

Bagian ini menyajikan properti dasar dari berbagai jenis fluida kerja, seperti air, amonia, dan refrigeran. Tabel mencakup titik didih, tekanan kritis, suhu kritis, dan sifat fisik lainnya yang penting untuk desain sistem termal.

Data ini membantu kita memilih fluida kerja yang sesuai berdasarkan kebutuhan, apakah untuk pembangkit tenaga, sistem pendingin, atau pemanas.

Example 6.9

Uap superpanas yang semula berada pada tekanan P_1 dan suhu T_1 mengembang melalui sebuah nosel hingga mencapai tekanan buang P_2 . Dengan asumsi proses ini reversibel dan adiabatik, tentukan keadaan uap akhir, ΔH untuk $P_1 = 1000 \text{ kPa}$, $t_1 = 250^\circ\text{C}$, dan $P_2 = 200 \text{ kPa}$

Solution 6.9

Karena proses ini bersifat reversibel dan adiabatik, tidak terjadi perubahan entropi uap. Untuk suhu awal 250°C pada tekanan 1000 kPa , tidak ada data yang tercantum dalam tabel untuk uap superheated. Interpolasi antara nilai-nilai pada 240°C dan 260°C menghasilkan, pada tekanan 1000 kPa ,

$$H_1 = 2942.9 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$S_1 = 6.9252 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Untuk kondisi akhir pada 200 kPa :

$$S_2 = S_1 = 6.9252 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

Solution 6.9

Karena entropi uap jenuh pada 200 kPa lebih besar daripada S_2 , keadaan akhir harus berada di wilayah dua fasa cair/uap. Dengan demikian, t_2 adalah suhu jenuh pada 200 kPa, yang tercantum dalam tabel superheat sebagai $t_2 = 120,23^\circ\text{C}$. Persamaan (6.96a) yang diterapkan pada entropi menjadi:

$$S_2 = (1 - x_2^v)S_2^l + x_2^v S_2^v$$

$$6.9252 = 1.5301(1 - x_2^v) + 7.1268x_2^v$$

di mana nilai 1,5301 dan 7,1268 merupakan entropi cairan jenuh dan uap jenuh pada tekanan 200 kPa, shg: $x_2^v = 0.9640$

Campuran tersebut terdiri dari 96,40% uap dan 3,60% cairan. Entalpinya diperoleh dari Persamaan (6.96a) sebagai berikut:

$$H_2 = (0.0360)(504.7) + (0.9640)(2706.3) = 2627.0 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

$$\Delta H = H_2 - H_1 = 2627.0 - 2942.9 = -315.9 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$$

Untuk nosel, berdasarkan asumsi yang disebutkan, persamaan keseimbangan energi aliran stasioner, Pers. (2.31), menjadi

$$\Delta H + \frac{1}{2}\Delta u^2 = 0$$

Penurunan entalpi diimbangi oleh peningkatan energi kinetik cairan tersebut (kecepatan cairan meningkat saat mengalir melalui nosel)

Sinopsis

Setelah mempelajari bab ini :

- Menuliskan dan menerapkan hubungan sifat dasar untuk energi dalam, entalpi, energi Gibbs, dan energi Helmholtz dalam bentuk umum yang berlaku untuk sistem PVT tertutup ; [Pers. (6.1), (6.5), (6.6), dan (6.7)], maupun dalam bentuk yang berlaku untuk satu mol zat homogen [Pers. (6.8)–(6.11)]
- Menulis hubungan Maxwell [Pers. (6.14)–(6.17)], dan menerapkannya untuk menggantikan turunan parsial yang tidak dapat diukur yang melibatkan entropi dengan turunan parsial yang dapat ditentukan dari data PVT
- Termodinamika sebagai fungsi dari variabel kanoniknya [$U(S, V)$, $H(S, P)$, $A(T, V)$, atau $G(T, P)$] secara implisit memberikan informasi sifat yang lengkap
- Sifat termodinamika dari G/RT sebagai fungsi dari T dan P
- Menulis fungsi termodinamika dalam istilah variabel alternatif non-kanonik, termasuk $H(T, P)$, $S(T, P)$, $U(T, V)$, dan $S(T, V)$, serta menerapkan bentuk khusus dari fungsi-fungsi ini untuk cairan, menggunakan kompresibilitas isothermal dan ekspansivitas volume
- Mendefinisikan dan menerapkan sifat residual, serta hubungan sifat sisa fundamental)
- Memahami Sifat residual dengan:
 - ✓ Persamaan keadaan virial dua-term yang eksplisit volume, Pers. (6.54)–(6.56)
 - ✓ Persamaan keadaan virial tiga-term yang eksplisit tekanan, Pers. (6.61)–(6.63)
 - ✓ Korelasi Lee/Kesler lengkap, Pers.

Sinopsis

- Menjelaskan asal-usul persamaan Clapeyron dan menerapkan untuk memperkirakan perubahan tekanan transisi fasa seiring suhu berdasarkan data kalor laten, dan sebaliknya
- Mengenali kesetaraan antara energi Gibbs, suhu, dan tekanan sebagai kriteria kesetimbangan fasa suatu zat murni
- Membaca diagram termodinamika umum dan menelusuri jalur proses di dalamnya
- Menerapkan persamaan Antoine dan persamaan serupa untuk menentukan tekanan uap pada suhu tertentu dan entalpi penguapan, melalui persamaan Clapeyron
- Menghitung perubahan sifat untuk perubahan keadaan suatu zat murni, dengan memanfaatkan data atau korelasi untuk sifat residual, kapasitas panas, dan kalor laten

TERIMA KASIH

FOR YOUR ATTENTION

Chemical Engineering Thermodynamics

