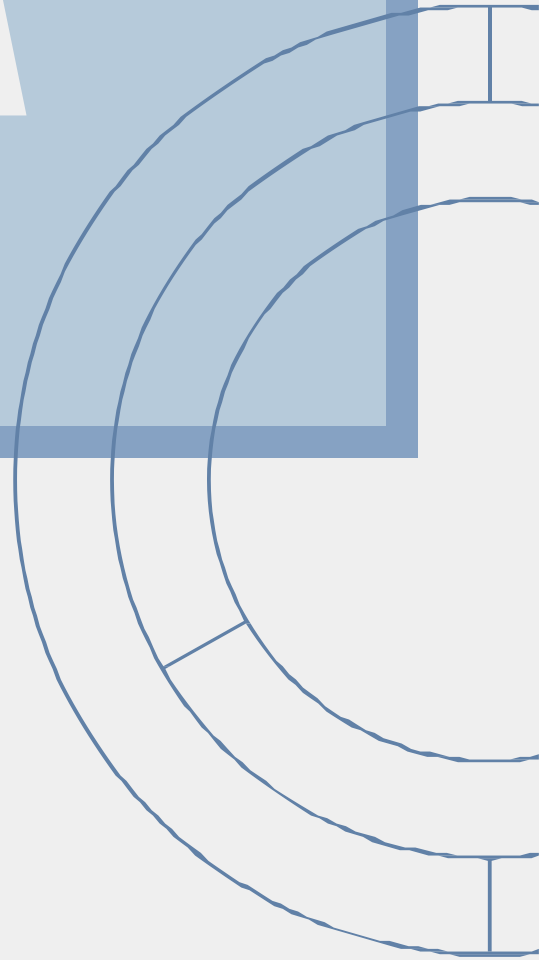


PHASE EQUILIBRIUM





The Nature of Equilibrium

Keseimbangan adalah suatu kondisi di mana tidak terjadi perubahan pada sifat makroskopik dari suatu sistem terisolasi seiring waktu. Pada keadaan setimbang, semua potensial yang dapat menyebabkan perubahan saling menyeimbangkan secara sempurna, sehingga tidak ada gaya penggerak untuk perubahan dalam sistem tersebut.

Sebuah sistem terisolasi yang terdiri dari fasa cair dan uap yang saling bersentuhan secara langsung, pada akhirnya akan mencapai suatu keadaan akhir di mana tidak ada kecenderungan perubahan dalam sistem. Sistem tersebut berada dalam keadaan setimbang.



The Nature of Equilibrium

Namun demikian, pada tingkat mikroskopis, kondisinya tidak statis. Molekul yang menyusun suatu fase pada saat tertentu, bukanlah molekul yang sama, yang kemudian menempati fase yang sama. Molekul secara konstan berpindah dari satu fase ke fase lainnya. Namun, laju rata-rata perpindahan molekul adalah sama di kedua arah, dan tidak ada perpindahan material antarfase yang terjadi.



The Phase Rule. Duhem's Theorem

Hukum Fase untuk tidak bereaksi berdasarkan rumus aljabar. Jadi, jumlah variabel yang dapat ditentukan secara independen dalam sistem pada keadaan setimbang.

Keadaan intensif dari suatu sistem PVT (tekanan, volume, suhu) yang terdiri atas N komponen kimia dan π fase dalam kesetimbangan ditentukan oleh: Suhu (T), Tekanan (P), dan $N-1$ (fraksi mol untuk setiap fase).

Jumlah variabel aturan fase ini adalah $2 + (N-1)(\pi)$.

Massa atau jumlah zat pada masing-masing fase tidak termasuk variabel hukum fase, karena tidak memengaruhi keadaan intensif sistem.



The Phase Rule. Duhem's Theorem

Dalam sistem ini, untuk setiap pasangan fase dan setiap komponen (N), dapat ditulis persamaan kesetimbangan independen yang menghubungkan variabel intensif. Persamaan kesetimbangan fase independen adalah $(\pi - 1)(N)$.

Perbedaan antara jumlah variabel hukum fasa dan jumlah persamaan kesetimbangan yang independen adalah jumlah variabel yang dapat ditentukan secara bebas.

Nilai ini disebut sebagai derajat kebebasan sistem (F), dan dirumuskan sebagai:

$$F = 2 + (N - 1)(\pi) - (\pi - 1)(N)$$

Jika disederhanakan, rumus ini menjadi:

$$F = 2 - \pi + N$$



The Phase Rule. Duhem's Theorem

Teorema Duhem adalah aturan lain yang mirip hukum fase, tetapi berlaku untuk keadaan ekstensif dari sistem tertutup yang dalam kesetimbangan.

Jika keadaan intensif dan ekstensif sistem ditentukan, maka keadaan sistem sepenuhnya telah diketahui.

Total jumlah variabel (intensif + ekstensif):

$$2 + (N - 1)\pi + \pi = 2 + N\pi$$



The Phase Rule. Duhem's Theorem

Untuk sistem tertutup yang terbentuk dari jumlah tertentu dari komponen kimia yang ada, dapat dituliskan persamaan neraca massa sebanyak N buah, yaitu satu untuk setiap komponen kimia. Persamaan-persamaan ini, ditambah dengan $(\pi - 1) \times N$ persamaan kesetimbangan fase, memberikan sejumlah persamaan independen yang sama dengan :

$$(\pi - 1)N + N = \pi N$$

Oleh karena itu, selisih antara jumlah variabel dan jumlah persamaan adalah:

$$2 + N\pi - \pi N = 2$$



The Phase Rule. Duhem's Theorem

Berdasarkan hasil ini, Teorema Duhem dinyatakan sebagai berikut:

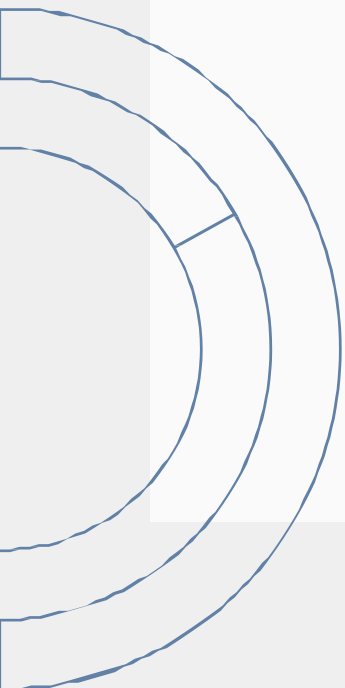
Untuk setiap sistem tertutup yang terbentuk dari jumlah zat kimia tertentu yang telah diketahui, maka keadaan kesetimbangan sistem akan sepenuhnya ditentukan jika dua variabel bebas ditetapkan.



Vapor/Liquid Equilibrium : Qualitative Behavior

Vapor/liquid Equilibrium (VLE) adalah keadaan koeksistensi fase cair dan uap.

VLE terjadi ketika suatu campuran cairan dan uapnya berada dalam keadaan seimbang, yaitu laju penguapan sama dengan laju kondensasi. Kondisi ini tergantung pada tekanan, suhu, dan komposisi zat.





Vapor/Liquid Equilibrium : Qualitative Behavior

- mengingat sistem yang terdiri dari dua spesies kimia ($N=2$) aturan fase menjadi $F = 2 - \pi + N = 2 - \pi + 2 = 4 - \pi$
- karena harus ada setidaknya satu fase $\pi=1$, jumlah maksimum variabel aturan fase = 3. (P, T, and one mole or mass fraction)
- semua keadaan keseimbangan sistem dapat direpresentasikan dalam tiga dimensi (3D) P-T composition space
- dalam ruang ini, keadaan pasangan fase yang hidup berdampingan pada kesetimbangan ($F=4-2=2$) mendefinisikan permukaan



Vapor/Liquid Equilibrium : Qualitative Behavior

- Komposisi permukaan P-T terdapat keadaan kesetimbangan uap jenuh dan cairan untuk species 1 dan 2 dari sistem biner.
- species 1 lebih ringan atau lebih mudah menguap
- Permukaan atas keadaan saturated liquid (P-T- x_1), sementara yang bawah saturated vapor (P-T- y_1).
- Permukaan yang berpotongan sepanjang garis RKAC1 & UHBC = kurva P - T uap species 1 dan 2

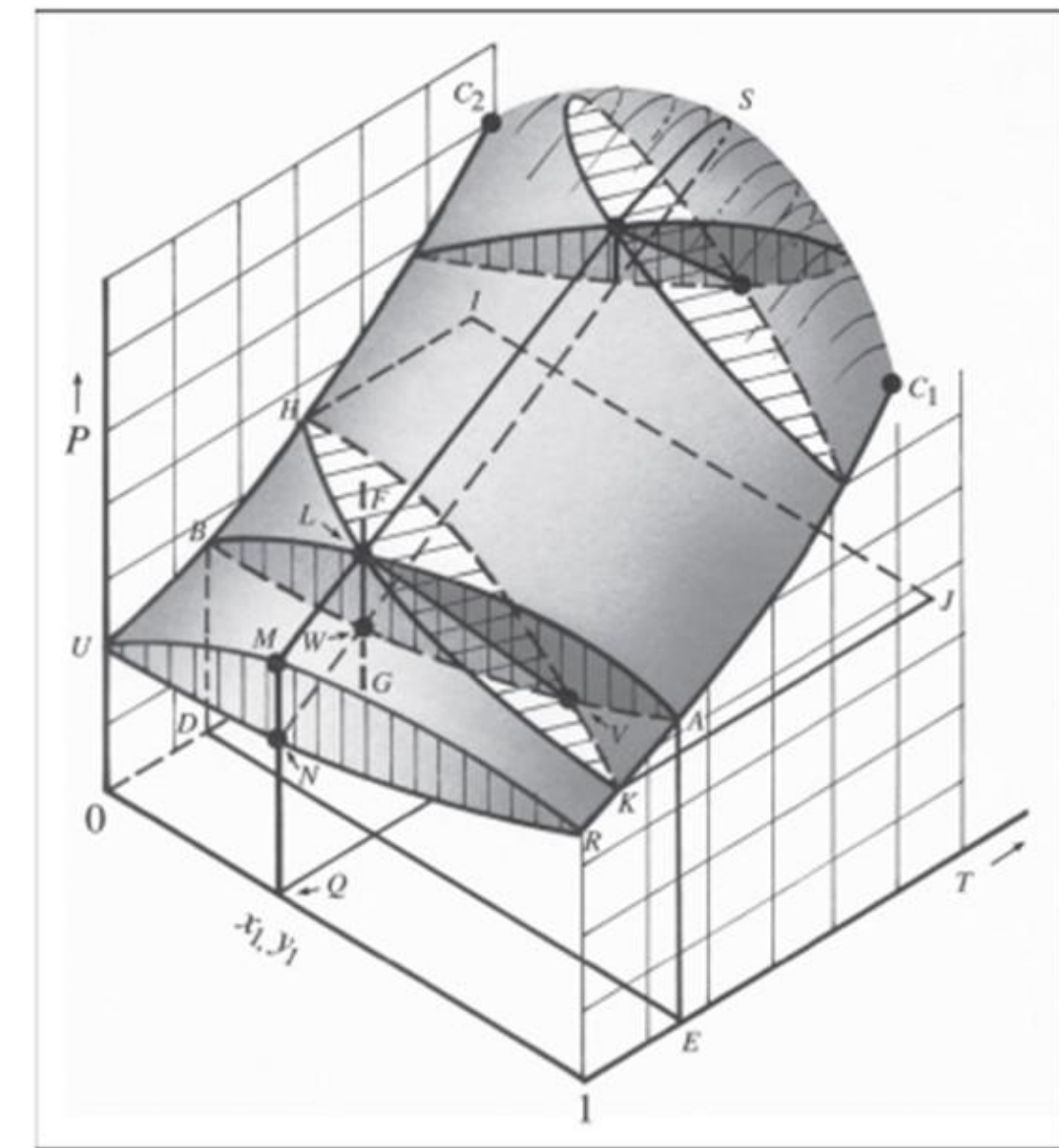


Figure 12.1: $PTxy$ diagram for vapor/liquid equilibrium.



Vapor/Liquid Equilibrium : Qualitative Behavior

- Critical point : terdapat pada T & P tertinggi dimana spesies kimia diamati pada VLE
- daerah subcooled-liquid di atas permukaan atas
- daerah superheated vapor ada di bawah permukaan bawah

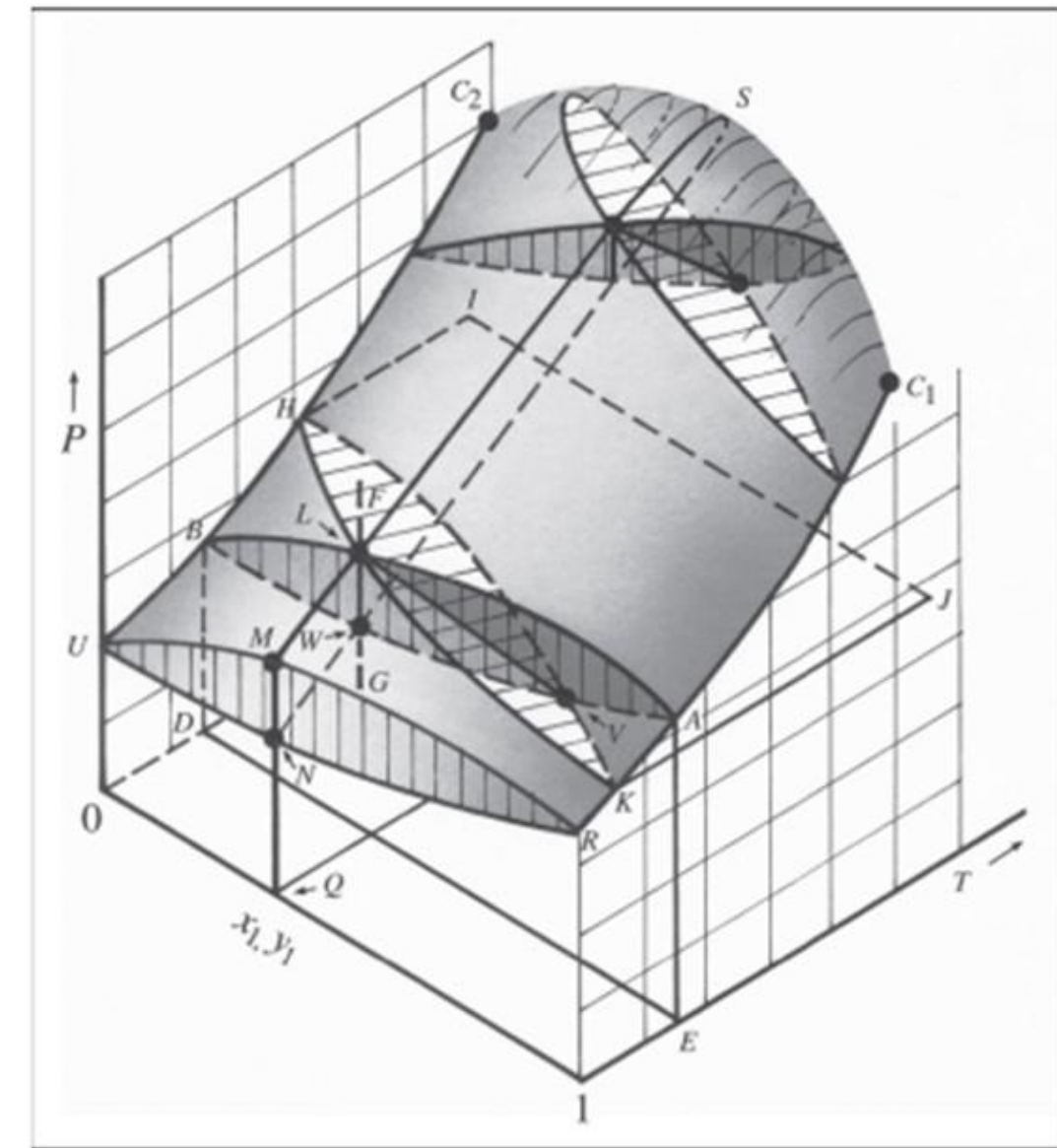


Figure 12.1: $PTxy$ diagram for vapor/liquid equilibrium.



Vapor/Liquid Equilibrium : Qualitative Behavior

- Garis-garis pada bidang ini membentuk diagram fase P - x_1 - y_1 pada suhu T konstan. Jika garis-garis dari beberapa bidang tersebut diproyeksikan pada satu bidang paralel, diagram seperti Gambar 12.2 (a) akan terbentuk. Diagram ini menunjukkan plot P - x_1 - y_1 untuk tiga suhu yang berbeda.

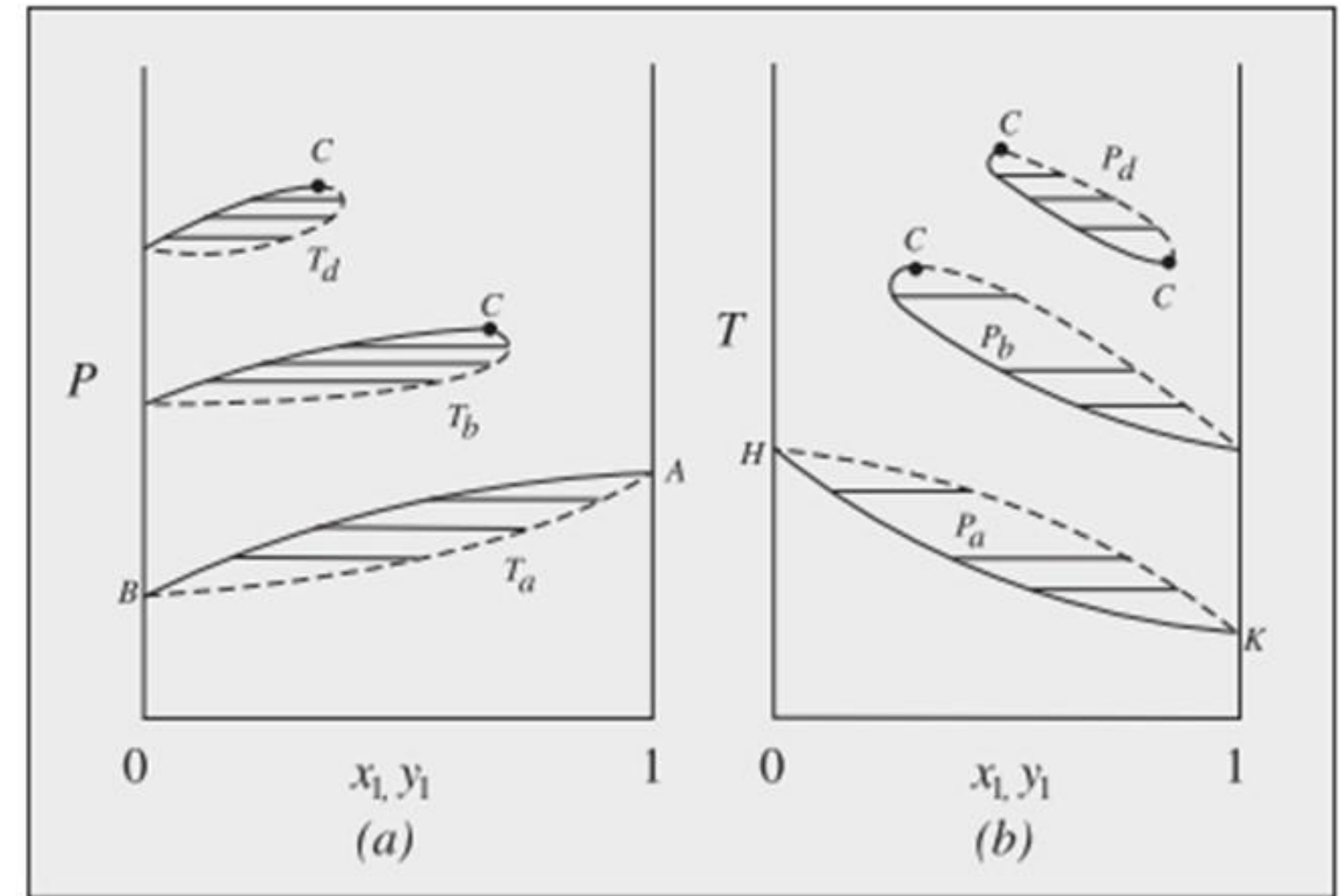


Figure 12.2: (a) Pxy diagram for three temperatures. (b) Txy diagram for three pressures.
— Saturated liquid (bubble line); - - - Saturated vapor (dew line)



Vapor/Liquid Equilibrium : Qualitative Behavior

- Garis-garis horizontal adalah garis penghubung yang menghubungkan komposisi fase dalam kesetimbangan
- Ketiga titik kritis ini dilambangkan dengan huruf C. Masing-masing adalah titik singgung tempat garis horizontal menyentuh kurva

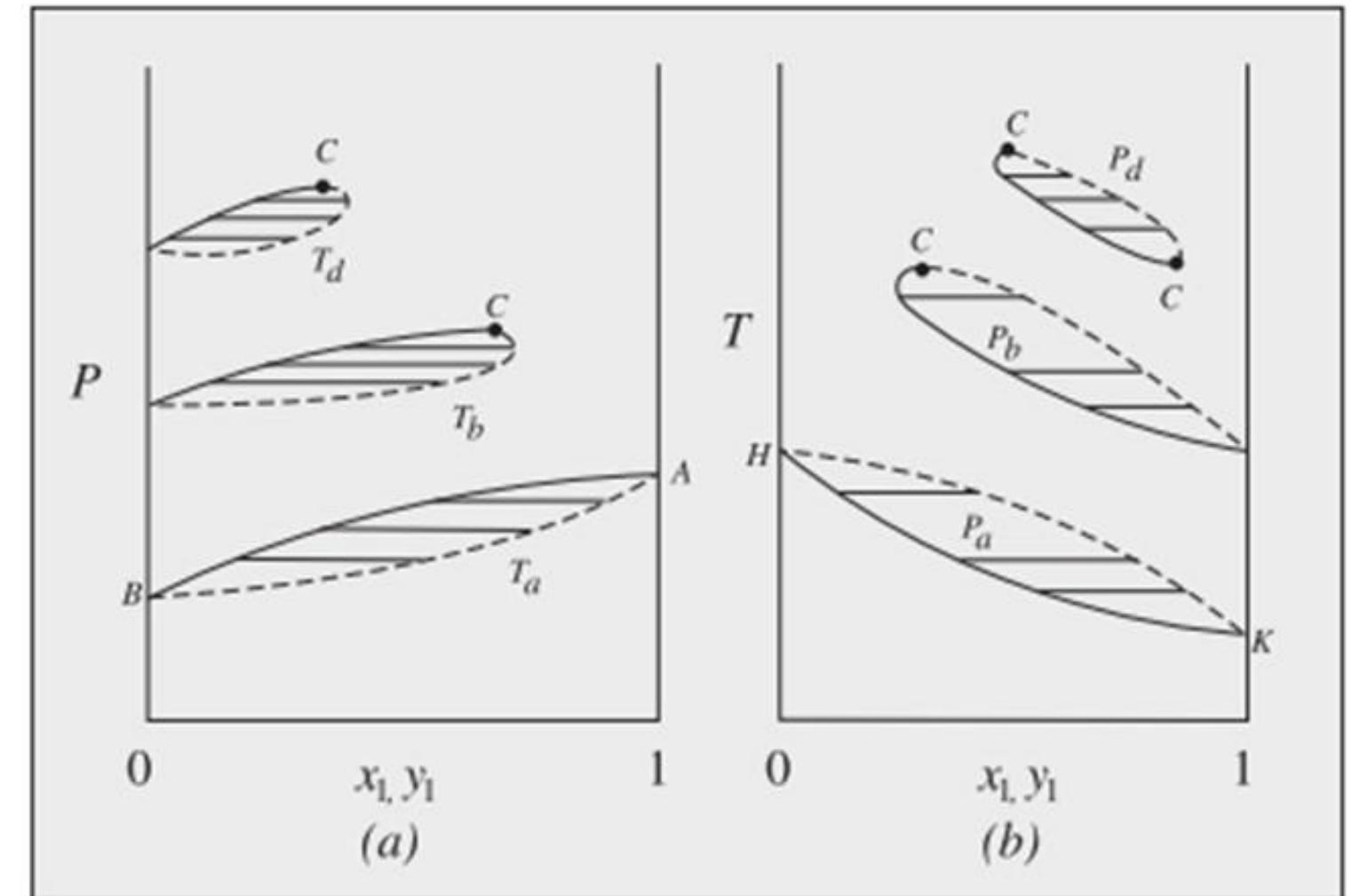


Figure 12.2: (a) Pxy diagram for three temperatures. (b) Txy diagram for three pressures.
— Saturated liquid (bubble line); - - - Saturated vapor (dew line)



Vapor/Liquid Equilibrium : Qualitative Behavior

- Pada poin A & B, garis saturated vapor dan liquid berpotongan : saturated liquid memiliki komposisi P & T yang sama dan 2 fase berbeda dalam kesetimbangan
- critical point dari campuran biner terjadi ketika ujung loop bersinggungan dengan kurva : critical locus
- pada kondisi tertentu, proses kondensasi terjadi akibat penurunan pressure

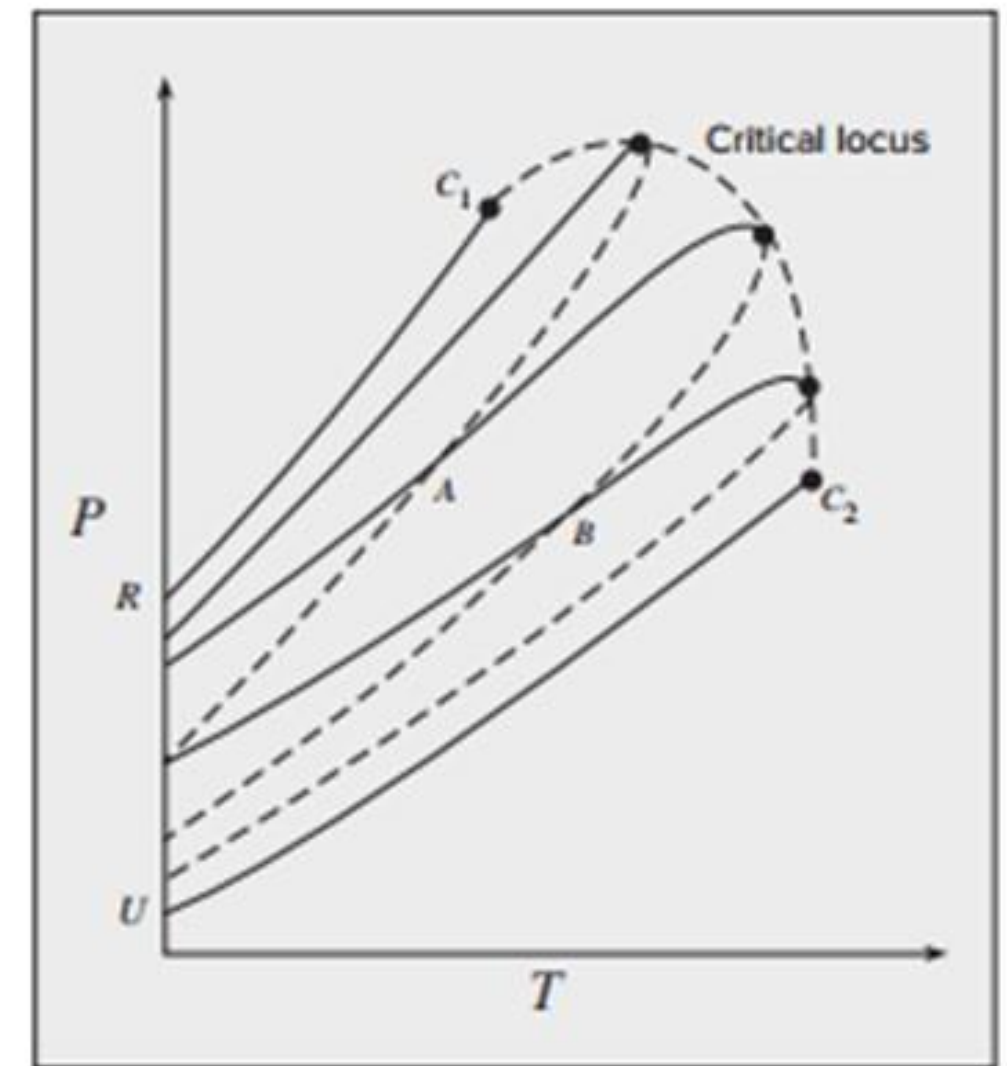
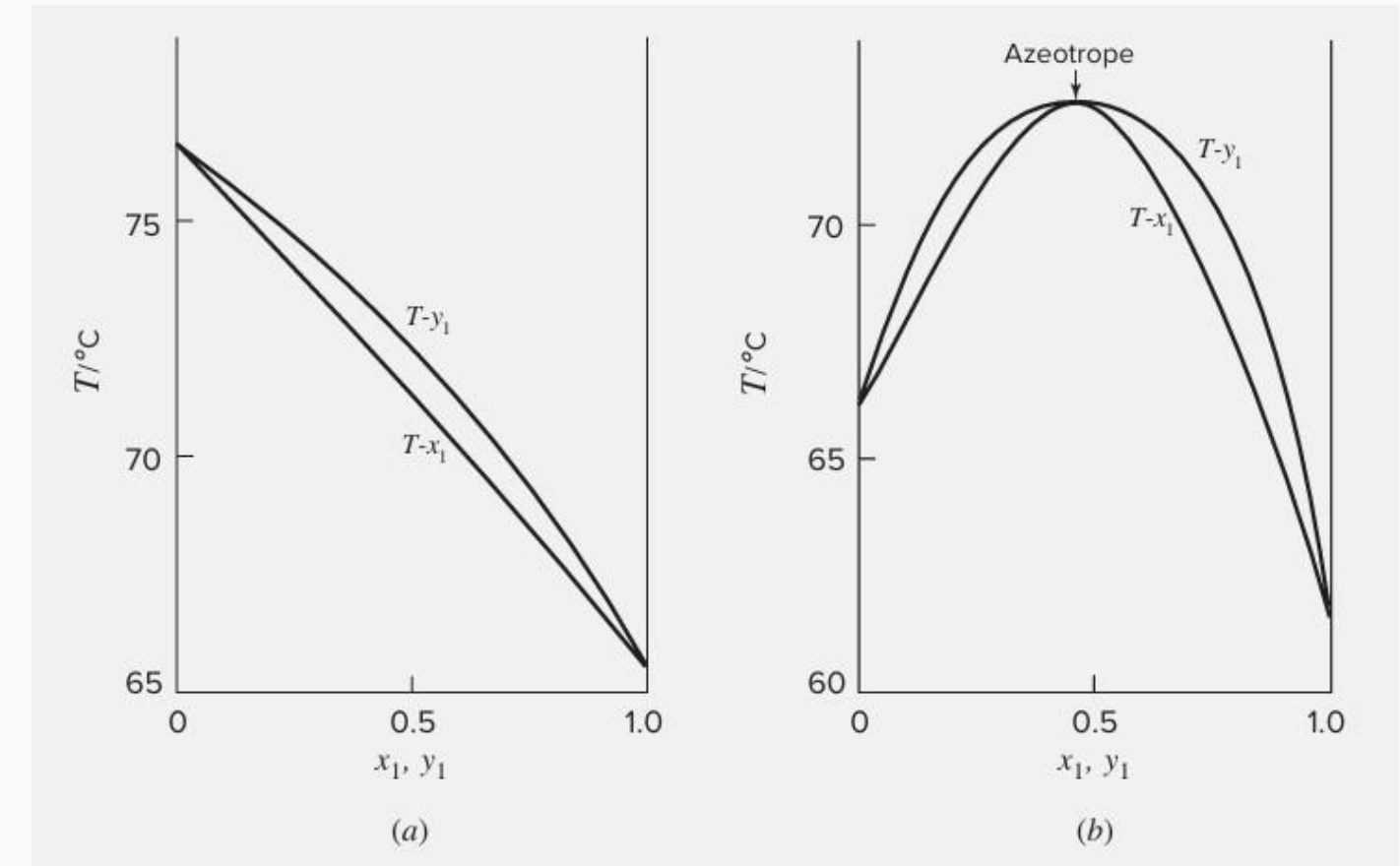


Figure 12.3: *PT* diagram for several compositions.



Vapor/Liquid Equilibrium : Qualitative Behavior

- Pada gambar ini, menunjukkan data untuk tetrahidrofur(1)/karbon tetraklorida(2) pada suhu 30°C. Ketika fase cair berperilaku sebagai larutan ideal, fase uap berperilaku sebagai campuran keadaan gas ideal, maka sistem tersebut dikatakan mengikuti hukum Raoult.
- Untuk sistem yang mematuhi hukum Raoult, kurva P-x₁ atau kurva titik gelembung adalah garis lurus yang menghubungkan tekanan uap spesies murni
- Pada Gambar (a), kurva titik gelembung terletak di bawah karakteristik hubungan linier P-x₁ dari perilaku hukum Raoult. Ketika penyimpangan negatif tersebut dari linearitas menjadi cukup besar, relatif terhadap perbedaan antara dua tekanan uap spesies murni, kurva P-x₁ menunjukkan minimum, seperti yang diilustrasikan dalam Gambar (b) untuk sistem kloroform(1)/tetrahidrofur(2) pada suhu 30°C. Gambar ini menunjukkan bahwa kurva P-y₁ juga memiliki minimum pada titik yang sama.

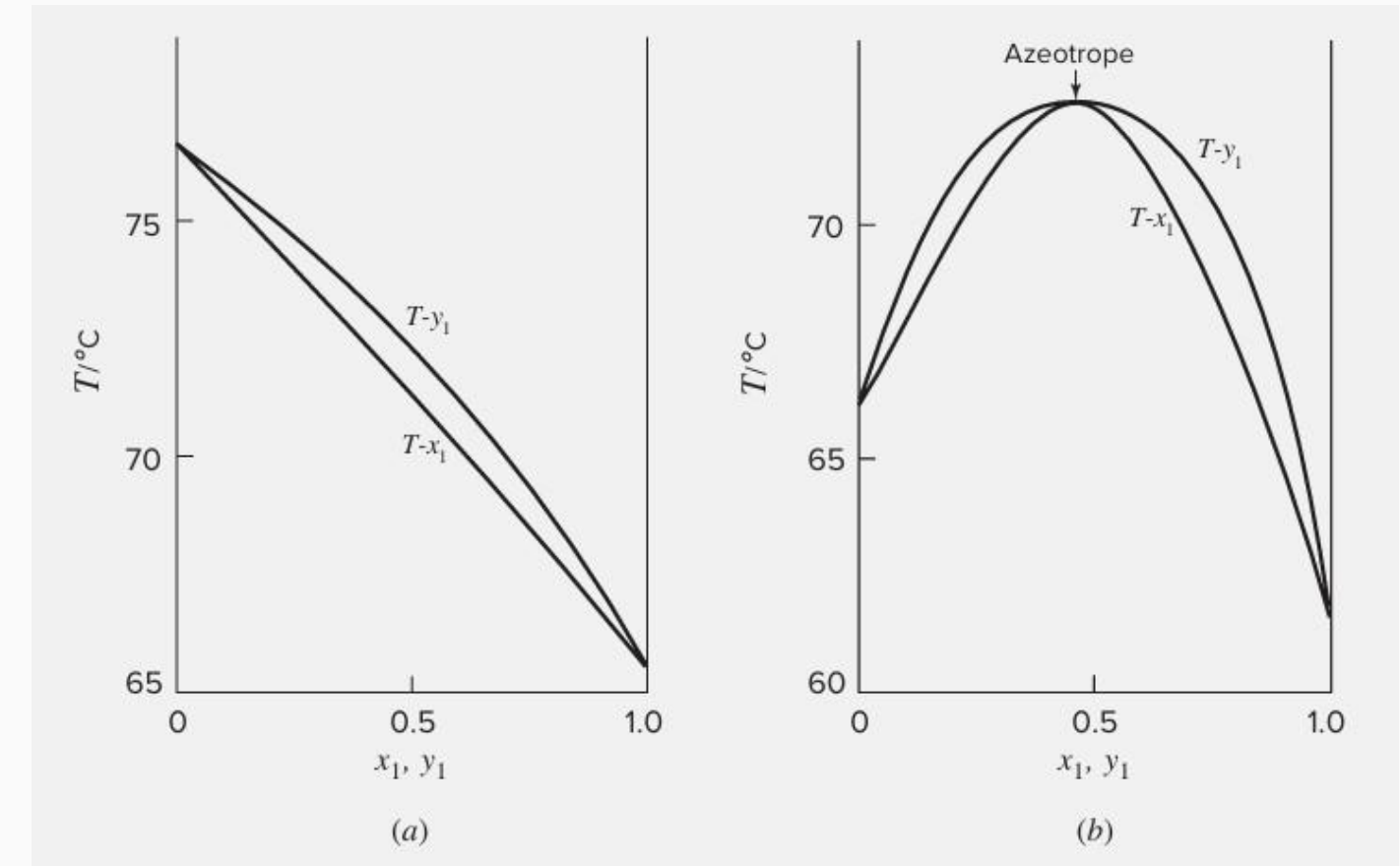


Pxy diagrams at constant T: (a) tetrahydrofuran(1)/carbon tetrachloride(2) at 30°C; (b) chloroform(1)/tetrahydrofuran(2) at 30°C. Dashed lines: P_x relation for Raoult's law.



Vapor/Liquid Equilibrium : Qualitative Behavior

- Jadi pada titik ini di mana $x_1 = y_1$ kurva titik embun dan titik gelembung bersinggungan dengan garis horizontal yang sama.
- Cairan mendidih dengan komposisi ini menghasilkan uap dengan komposisi yang persis sama, dan cairan tersebut karenanya tidak berubah komposisi saat menguap. Tidak ada pemisahan larutan dengan titik didih konstan seperti itu yang mungkin dilakukan dengan distilasi. Istilah azeotrop digunakan untuk menggambarkan keadaan ini.



Pxy diagrams at constant T: (a) tetrahydrofuran(1)/carbon tetrachloride(2) at 30°C; (b) chloroform(1)/tetrahydrofuran(2) at 30°C. Dashed lines: P_x relation for Raoult's law.



Terima Kasih

