



Prediction of Physical Properties



Dr. ABETH NOVRIA SONJAYA, S.T., M.M., M.T., M.T.

Program Studi Teknik Mesin S1
Fakultas Teknologi Industri
Universitas Jayabaya

Density – Liquids

$$\rho_b = \frac{M}{V_m}$$

where ρ_b = density, kg/m^3 ,

M = molecular mass,

V_m = molar volume, m^3/kmol .

Table 8.6. Structural contributions to molar volumes, m^3/kmol (Gambil, 1958)

Molecular volumes						
Air	0.0299	CO_2	0.0340	H_2S	0.0329	NO
Br_2	0.0532	COS	0.0515	I_2	0.0715	N_2O
Cl_2	0.0484	H_2	0.0143	N_2	0.0312	O_2
CO	0.0307	H_2O	0.0189	NH_3	0.0258	SO_2

Atomic volumes						
As	0.0305	F	0.0087	P	0.0270	Sn
Bi	0.0480	Ge	0.0345	Pb	0.0480	Ti
Br	0.0270	H	0.0037	S	0.0256	V
C	0.0148	Hg	0.0190	Sb	0.0342	Zn
Cr	0.0274	I	0.037	Si	0.0320	

Cl, terminal, as in RCI medial, as in $\text{R}-\text{CHCl}-\text{R}$	0.0216 0.0246	in higher esters, ethers in acids	0.0110 0.0120
Nitrogen, double-bonded triply bonded, as in nitriles	0.0156 0.0162	in union with S, P, N three-membered ring	0.0083 -0.0060
in primary amines, RNH_2	0.0105	four-membered ring	-0.0085
in secondary amines, R_2NH	0.012	five-membered ring	-0.0115
in tertiary amines, R_3N	0.0108	six-membered ring as in benzene, cyclohexane, pyridine	-0.0150
Oxygen, except as noted below	0.0074		
in methyl esters	0.0091	Naphthalene ring	-0.0300
in methyl ethers	0.0099	Anthracene ring	-0.0475

Example 8.1

Calculate the density of a mixture of methanol and water at 20°C, composition 40 per cent w/w methanol.

$$\begin{array}{ll} \text{Density of water at } 20^\circ\text{C} & 998.2 \text{ kg/m}^3 \\ \text{Density of methanol at } 20^\circ\text{C} & 791.2 \text{ kg/m}^3 \end{array}$$

Solution

Basis: 1000 kg

$$\text{Volume of water} = \frac{0.6 \times 1000}{998.2} = 0.601 \text{ m}^3$$

$$\text{Volume of methanol} = \frac{0.4 \times 1000}{791.2} = 0.506 \text{ m}^3$$

Total 1.107 m^3

$$\text{Density of mixture} = \frac{1000}{1.107} = \underline{\underline{903.3 \text{ kg/m}^3}}$$

Experimental value = 934.5 kg/m^3

$$\text{Error} = \frac{934.5 - 903.3}{903.3} = 3 \text{ per cent, which would be acceptable for most engineering purposes}$$

If data on the variation of density with temperature cannot be found, they can be approximated for non-polar liquids from Smith's equation for thermal expansion (Smith *et al.*, 1954).

$$\beta = \frac{0.04314}{(T_c - T)^{0.641}} \quad (8.2)$$

where β = coefficient of thermal expansion, K^{-1} ,

T_c = critical temperature, K,

T = temperature, K.

Density – Gas and vapour density (specific volume)

Untuk keperluan teknik umum, seringkali cukup untuk menganggap bahwa gas yang sesungguhnya dan uap berperilaku secara ideal, dan menggunakan hukum gas.

$$PV = nRT$$

where P = absolute pressure N/m² (Pa),

V = volume m³,

n = mols of gas

T = absolute temperature, K,

R = universal gas constant, 8.314 J K⁻¹ mol⁻¹ (or kJ K⁻¹ kmol⁻¹).

$$\text{Specific volume} = \frac{RT}{P}$$

Persamaan-persamaan ini akan cukup akurat hingga tekanan sedang, dalam kondisi di mana nilai tersebut tidak kritis. Jika diperlukan akurasi yang lebih tinggi, metode termudah adalah dengan memodifikasi persamaan di atas dengan memasukkan faktor kompresibilitas z . Faktor kompresibilitas dapat diperkirakan dari grafik kompresibilitas umum, yang memberikan z sebagai fungsi dari tekanan tereduksi dan suhu.

$$PV = znRT$$

Density – Gas and vapour density (specific volume)

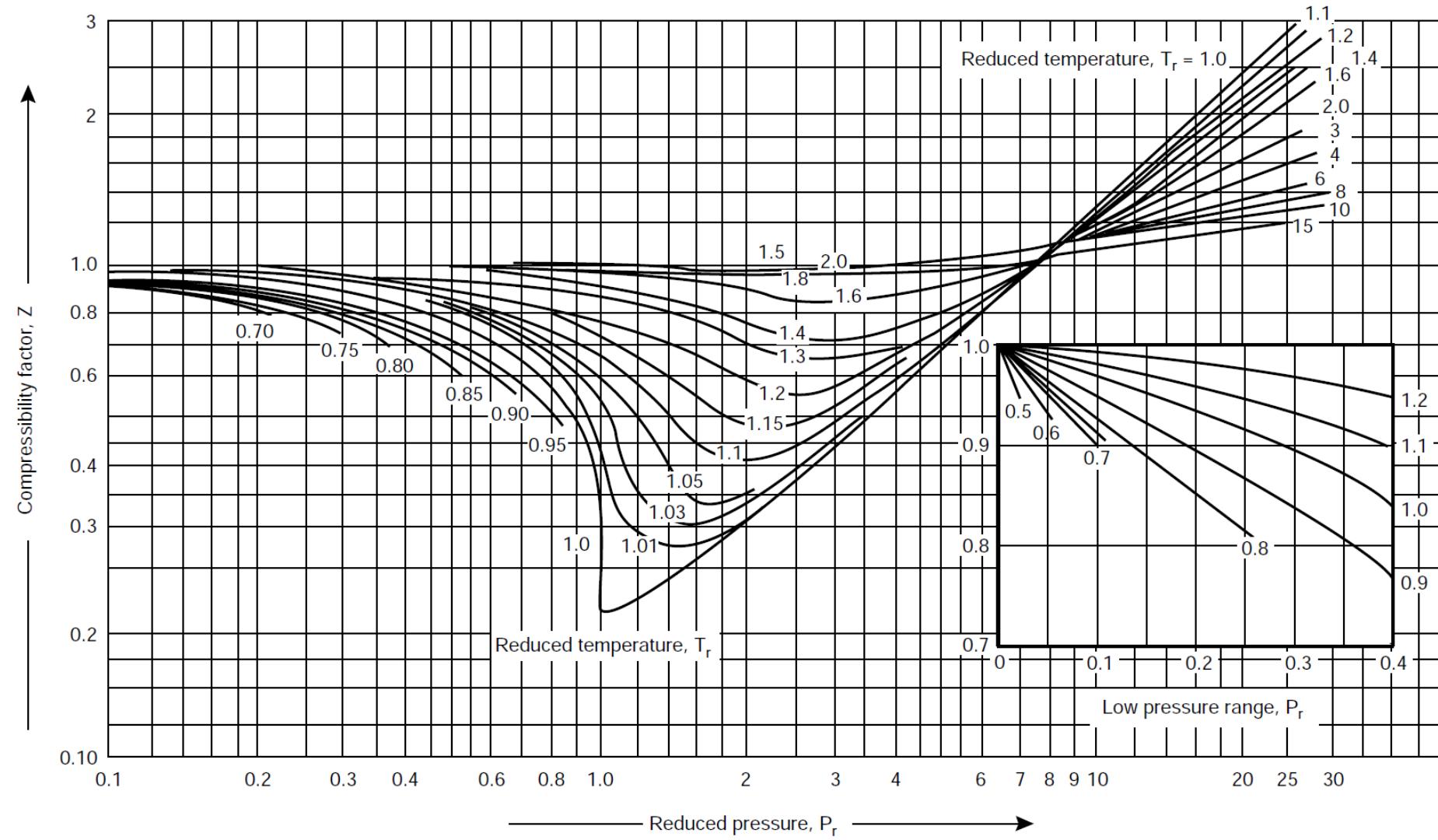


Figure 3.8. Compressibility factors of gases and vapours

Viscosity – Liquids

Nilai viskositas diperlukan untuk perhitungan desain yang melibatkan transportasi fluida atau panas. Nilai untuk zat murni biasanya dapat ditemukan dalam literatur (Yaws. 1993-1994). Perkiraan kasar viskositas suatu cairan murni pada titik didihnya dapat diperoleh dari persamaan Arrhenius yang dimodifikasi.

$$\mu_b = 0.01 \rho_b^{0.5}$$

where μ_b = viscosity, mNs/m²,

ρ_b = density at boiling point, kg/m³.

Nilai yang lebih akurat dapat diperoleh jika nilai densitas yang andal tersedia, atau dapat diperkirakan dengan akurasi yang memadai, menggunakan persamaan Souders, Souders (1938):

$$\log(\log 10\mu) = \frac{I}{M} \rho \times 10^{-3} - 2.9 \quad (8.9)$$

where μ = viscosity, mNs/m²,

M = molecular mass,

I = Souders' index, estimated from the group contributions given in Table 8.1,

ρ = density at the required temperature, kg/m³.

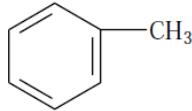
Viscosity – Liquids

Example 8.2

Estimate the viscosity of toluene at 20°C.

Solution

Toluene



Contributions from Table 8.1:

7 carbon atoms	$7 \times 50.2 = 351.4$
8 hydrogen atoms	$8 \times 2.7 = 21.6$
3 double bonds	$3(-15.5) = -46.5$
1 six-membered ring	-21.1
1 side group	-9.0
	Total, $I = 296.4$

Density at 20°C = 866 kg/m³

Molecular weight 92

$$\log(\log 10\mu) = \frac{296.4 \times 866 \times 10^{-3}}{92} - 2.9 = -0.11$$

$$\log 10\mu = 0.776$$

$$\mu = 0.597, \text{ rounded } = 0.6 \text{ mNs/m}^2$$

experimental value, 0.6 cp = 0.6 mNs/m²

Table 8.1. Contributions for calculating the viscosity constant I in Souders' equation

Atom	H	O	C	N	Cl	Br	I
Contribution	+2.7	+29.7	+50.2	+37.0	+60	+79	+110
Contributions of groups and bonds							
Double bond	-15.5						
Five-member ring	-24						
Six-member ring	-21						
Side groups on a six-member ring:							
Molecular weight < 17	-9						
Molecular weight > 16	-17						
<i>Ortho</i> or <i>para</i> position	+3						
<i>Meta</i> position	-1						
							+57.1
							+90
							+104.4
							+80
							+55.6

†X is a negative group.

Hasil penyesuaian yang diperoleh dalam contoh ini cukup kebetulan, akurasi metode ini untuk cairan organik biasanya sekitar 10 persen.

Viscosity – Liquids

Variasinya dengan suhu

Jika viskositas diketahui pada suhu tertentu, nilai pada suhu lain dapat diperkirakan dengan akurasi yang wajar (dalam ± 20 per cent) dengan menggunakan grafik umum Lewis dan Squires (1934), Gambar 8.1. Skala sumbu suhu diperoleh dengan menggambar nilai yang diketahui, seperti yang ditunjukkan pada Contoh 8.3

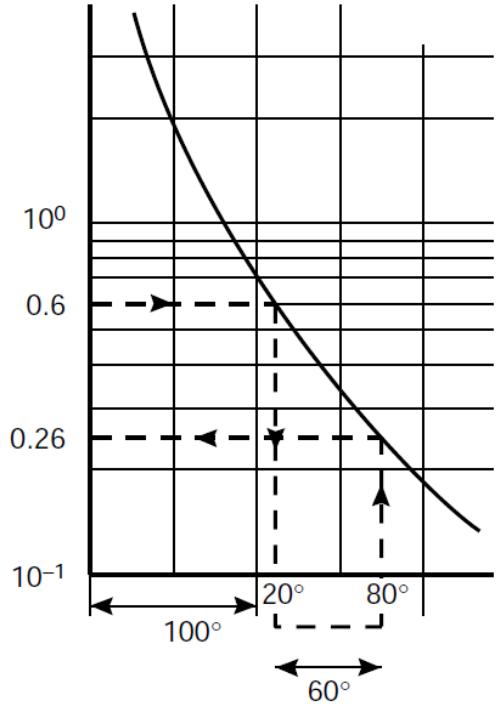


Figure 8.1a.

Viskositas suatu cairan bergantung pada tekanan dan suhu, tetapi efeknya tidak signifikan kecuali pada tekanan yang sangat tinggi. Peningkatan tekanan sebesar 300 bar kira-kira setara dengan penurunan suhu sebesar 1°C .

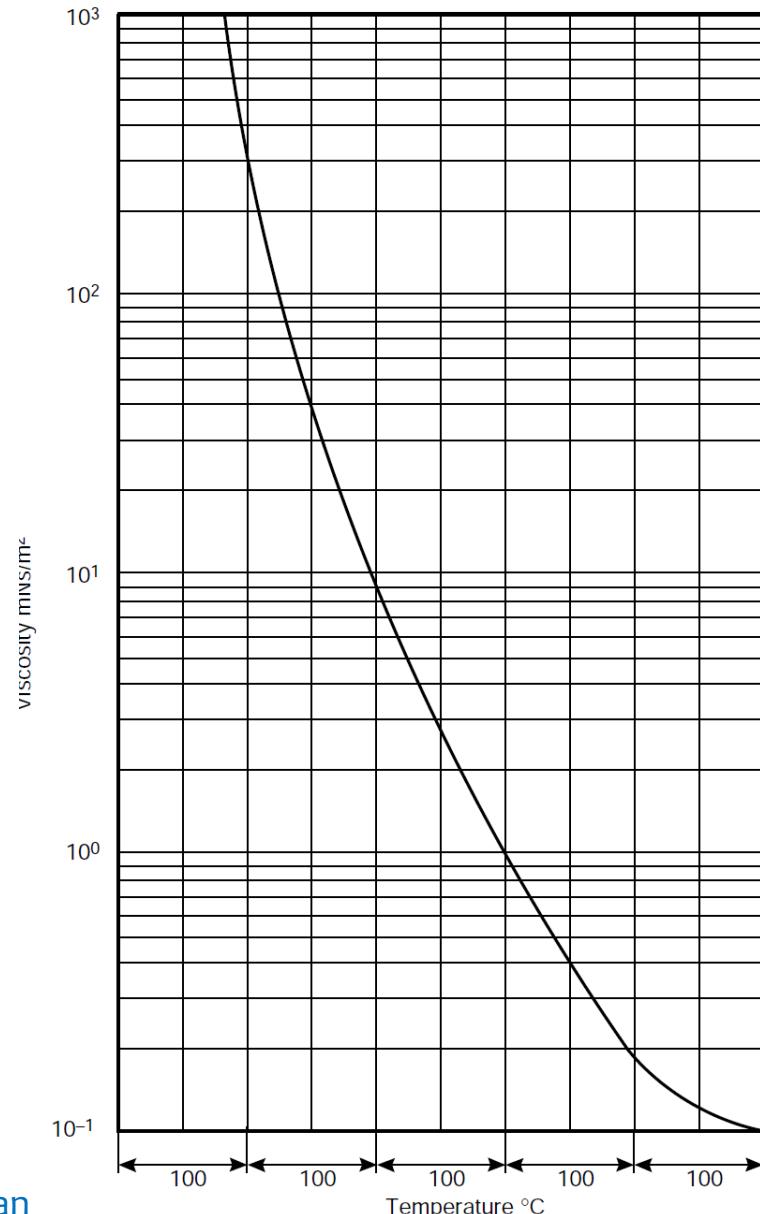


Figure 8.1. Generalised viscosity vs. temperature curve for liquids

Viscosity – Gases

Metode yang andal untuk perkiraan viskositas gas, serta pengaruh suhu dan tekanan, dijelaskan oleh Bretsznajder (1971) dan Reid dkk. (1987). Jika perkiraan viskositas diperlukan untuk menghitung bilangan Prandtl, metode yang dikembangkan untuk perkiraan langsung bilangan Prandtl harus digunakan. Bilangan Prandtl untuk gas hanya sedikit berubah dengan suhu.

Untuk gas pada tekanan rendah, Bromley (1952) telah mengusulkan nilai-nilai berikut:

	Prandtl number
Monatomic gases (e.g. Ar, He)	0.67 ± 5 per cent
Non-polar, linear molecules (e.g. O ₂ , Cl ₂)	0.73 ± 15 per cent
Non-polar, non-linear molecules (e.g. CH ₄ , C ₆ H ₆)	0.79 ± 15 per cent
Strongly polar molecules (e.g. CH ₃ OH, SO ₂ , HCl)	0.86 ± 8 per cent

Thermal Conductivity

Metode eksperimental yang digunakan untuk penentuan konduktivitas termal dijelaskan oleh Tsederberg (1965), yang juga mencantumkan nilai-nilai untuk banyak zat. Buku panduan empat jilid karya Yaws (1995–1999) merupakan sumber yang berguna untuk data konduktivitas termal hidrokarbon dan senyawa anorganik.

Solids

Konduktivitas termal suatu bahan padat ditentukan oleh bentuk, struktur, dan komposisinya.

Liquids

Data yang tersedia dalam literatur hingga tahun 1973 telah ditinjau oleh Jamieson dkk. (1975). Persamaan Weber (Weber, 1880) dapat digunakan untuk membuat perkiraan kasar konduktivitas termal cairan organik, untuk digunakan dalam perhitungan transfer panas.

$$k = 3.56 \times 10^{-5} C_p \left(\frac{\rho^4}{M} \right)^{1/3} \quad (8.12)$$

where k = thermal conductivity, $\text{W}/\text{m}^{\circ}\text{C}$,

M = molecular mass,

C_p = specific heat capacity, $\text{kJ}/\text{kg}^{\circ}\text{C}$,

ρ = density, kg/m^3 .

Thermal Conductivity

Example 8.4

Estimate the thermal conductivity of benzene at 30°C.

Solution

Density at 30°C = 875 kg/m³

Molecular mass = 78

Specific heat capacity = 1.75 kJ/kg°C

$$k = 3.56 \times 10^{-5} \times 1.75 \left(\frac{875^4}{78} \right)^{1/3} = \underline{\underline{0.12 \text{ W/m°C}}} \quad (8.12)$$

Experimental value, 0.16 W/m°C

Thermal Conductivity

Gases

Nilai perkiraan untuk konduktivitas termal gas murni, hingga tekanan sedang, dapat dihitung dari nilai viskositas gas, menggunakan persamaan Eucken, Eucken (1911):

$$k = \mu \left(C_p + \frac{10.4}{M} \right) \quad (8.13)$$

where μ = viscosity, mNs/m^2 ,

C_p = specific heat capacity, $\text{kJ/kg}^\circ\text{C}$,

M = molecular mass.

Example 8.5

Estimate the thermal conductivity of ethane at 1 bar and 450°C .

Solution

Viscosity = 0.0134 mNs/m^2

Specific heat capacity = $2.47 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$

$$k = 0.0134 \left(2.47 + \frac{10.4}{30} \right) = 0.038 \text{ W/m}^\circ\text{C}$$

Experimental value, $0.043 \text{ W/m}^\circ\text{C}$, error 12 per cent.

Specific Heat Capacity

Solids and liquids

Nilai perkiraan dapat dihitung untuk zat padat dan cair dengan menggunakan bentuk modifikasi dari Hukum Kopp, yang diberikan oleh Werner (1941). Kapasitas panas suatu senyawa dianggap sebagai jumlah kapasitas panas unsur-unsur penyusunnya. Nilai yang diberikan untuk setiap unsur, baik untuk zat cair maupun padat, pada suhu kamar, tercantum dalam Tabel 8.2; metode yang diilustrasikan dalam Contoh 8.6.

Example 8.6

Estimate the specific heat capacity of urea, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$.

Solution

Element	mol. mass	Heat capacity
C	12	7.5 = 7.5
H	4	$4 \times 9.6 = 38.4$
N	28	$2 \times 26.0 = 52.0$
O	16	$16.7 = 16.7$
	60	<u>114.6</u> J/mol°C

$$\text{Specific heat capacity} = \frac{114.6}{60} = \underline{\underline{1.91 \text{ J/g°C}}} \text{ (kJ/kg°C)}$$

Table 8.2. Heat capacities of the elements, J/mol°C

Element	Solids	Liquids
C	7.5	11.7
H	9.6	18.0
B	11.3	19.7
Si	15.9	24.3
O	16.7	25.1
F	20.9	29.3
P and S	22.6	31.0
all others	26.0	33.5

Specific Heat Capacity

Nilai eksperimental 1,34 kJ/kg°C.

Aturan Kopp tidak memperhitungkan susunan atom dalam molekul, dan pada akhirnya hanya memberikan nilai perkiraan yang sangat kasar, “ball-park”. Untuk cairan organik, metode kontribusi kelompok yang diusulkan oleh Chueh dan Swanson (1973a,b) akan memberikan perkiraan yang akurat. Kontribusi yang harus diberikan kepada setiap kelompok molekul tercantum dalam Tabel 8.3, dan metode ini diilustrasikan dalam Contoh 8.7 dan 8.8. Kapasitas panas spesifik cairan tidak banyak berubah dengan suhu, pada suhu jauh di bawah suhu kritis (suhu tereduksi $<0,7$). Kapasitas panas spesifik campuran cairan dapat diperkirakan dengan akurasi yang memadai untuk sebagian besar perhitungan teknis dengan mengambil kapasitas panas komponen sebagai penjumlahan. Untuk larutan air yang encer, biasanya cukup mengambil kapasitas panas larutan sebagai kapasitas panas air.

Table 8.3. Group contributions for liquid heat capacities at 20°C, kJ/kmol°C (Chueh and Swanson, 1973a, b)

Group	Value	Group	Value
		Alkane	
$-\text{CH}_3$	36.84	$-\text{C}=\text{O}-$	60.71
$-\text{CH}_2-$	30.40	$-\text{CH}_2\text{OH}$	73.27
$-\text{CH}-$	20.93	$-\text{CHOH}$	76.20
$-\text{C}-$	7.37	$-\text{COH}$	111.37
		Olefin	
$=\text{CH}_2$	21.77	$-\text{OH}$	44.80
$=\text{C}-\text{H}$	21.35	$-\text{ONO}_2$	119.32
$=\text{C}-$	15.91		
		Alkyne	
$-\text{C}\equiv\text{H}$	24.70	$-\text{Cl}$ (first or second on a carbon)	36.01
$-\text{C}\equiv$	24.70	$-\text{Cl}$ (third or fourth on a carbon)	25.12
		$-\text{Br}$	37.68
		$-\text{F}$	16.75
		$-\text{I}$	36.01
		Nitrogen	
$-\text{CH}=$	18.42	$\text{H}-\text{N}-$	58.62
$-\text{C}=\text{}$ or $-\text{C}-$	12.14	$\text{H}-\text{N}-$	43.96
$-\text{C}=\text{}$	22.19	$\text{H}-\text{N}-$	31.40
$-\text{CH}_2-$	25.96	$-\text{N}=\text{(in a ring)}$	18.84
		$-\text{C}\equiv\text{N}$	58.70
		Oxygen	
$-\text{O}-$	35.17		
$\text{C}=\text{O}$	53.00	$-\text{SH}$	44.80
$-\text{C}-\text{O}$	53.00	$-\text{S}-$	33.49
O \parallel $-\text{C}-\text{OH}$	79.97		
		Hydrogen	
		$\text{H}-$ (for formic acid, formates, hydrogen cyanide, etc.)	14.65

Add 18.84 for any carbon group which fulfils the following criterion: a carbon group which is joined by a single bond to a carbon group connected by a double or triple bond with a third carbon group. In some cases a carbon group fulfils the above criterion in more ways than one; 18.84 should be added each time the group fulfils the criterion.

Exceptions to the above 18.84 rule:

1. No such extra 18.84 additions for $-\text{CH}_3$ groups.
2. For a $-\text{CH}_2-$ group fulfilling the 18.84 addition criterion add 10.47 instead of 18.84. However, when the $-\text{CH}_2-$ group fulfils the addition criterion in more ways than one, the addition should be 10.47 the first time and 18.84 for each subsequent addition.
3. No such extra addition for any carbon group in a ring.

Specific Heat Capacity

Example 8.7

Using Chueh and Swanson's method, estimate the specific heat capacity of ethyl bromide at 20°C.

Solution

Ethyl bromide $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$

Group	Contribution	No. of	
$-\text{CH}_3$	36.84	1	= 36.84
$-\text{CH}_2-$	30.40	1	= 30.40
$-\text{Br}$	37.68	1	= 37.68
<u>Total</u>		104.92	$\text{kJ}/\text{kmol}^\circ\text{C}$

mol. wt. = 109

$$\text{Specific heat capacity} = \frac{104.92}{109} = \underline{\underline{0.96 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}}}$$

Experimental value 0.90 $\text{kJ/kg}^\circ\text{C}$

Example 8.8

Estimate the specific heat capacity of chlorobutadiene at 20°C, using Chueh and Swanson's method.

Solution

Structural formula $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$, mol. wt. 88.5

Group	Contribution	No. of	Addition rule	Total
$=\text{CH}_2$	21.77	2	—	43.54
$=\text{C}(\text{Cl})-$	15.91	1	18.84	34.75
$=\text{CH}$	21.35	1	18.84	40.19
$-\text{Cl}$	36.01	1	—	36.01
				<u><u>154.49 $\text{kJ}/\text{kmol}^\circ\text{C}$</u></u>

$$\text{Specific heat capacity} = \frac{154.49}{88.5} = \underline{\underline{1.75 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}}}$$

Specific Heat Capacity

Gases

Ketergantungan kalor spesifik gas terhadap suhu dibahas dalam Bab 3, Bagian 3.5. Untuk gas dalam keadaan ideal, kalor spesifik pada tekanan konstan diberikan oleh:

$$C_p^\circ = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (\text{equation 3.19})$$

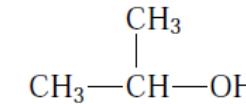
Nilai konstanta dalam persamaan ini untuk gas-gas yang lebih umum dapat ditemukan dalam referensi. Beberapa metode kontribusi kelompok telah dikembangkan untuk perkiraan konstanta, seperti yang dikemukakan oleh Rihani dan Doraiswamy (1965) untuk senyawa organik. Nilai-nilai untuk setiap kelompok molekul diberikan dalam Tabel 8.4, dan metode tersebut diilustrasikan dalam Contoh 8.9. Nilai-nilai tersebut tidak boleh digunakan untuk senyawa asetilenik. Koreksi kapasitas panas gas ideal untuk memperhitungkan kondisi suhu dan tekanan yang sebenarnya dibahas dalam Bab 3, Bagian 3.7.

Example 8.9

Estimate the specific heat capacity of isopropyl alcohol at 500 K.

Solution

Structural formula



Group	No. of	a	$b \times 10^2$	$c \times 10^4$	$d \times 10^6$
$-\text{CH}_3$	2	5.0970	17.9480	-0.7134	0.0095
$-\overset{ }{\text{CH}}$	1	-14.7516	14.3020	-1.1791	0.03356
$-\text{OH}$	1	27.2691	-0.5640	0.1733	-0.0068
Total		17.6145	31.6860	-1.7190	0.0363

$$C_p^\circ = 17.6145 + 31.6860 \times 10^{-2}T - 1.7192 \times 10^{-4}T^2 + 0.0363 \times 10^{-6}T^3.$$

At 500 K, substitution gives:

$$C_p = \underline{\underline{137.6 \text{ kJ/kmol}^\circ\text{C}}}$$

Experimental value, $31.78 \text{ cal/mol}^\circ\text{C} = 132.8 \text{ kJ/kmol}^\circ\text{C}$, error 4 per cent.

Specific Heat Capacity

Table 8.4. Group contributions to ideal gas heat capacities, kJ/kmol°C (Rihani and Doraiswamy, 1965)

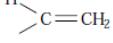
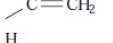
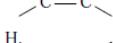
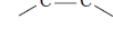
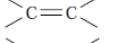
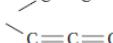
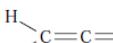
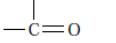
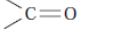
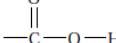
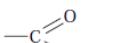
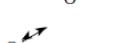
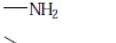
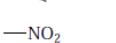
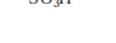
Group	<i>a</i>	<i>b</i> × 10 ²	<i>c</i> × 10 ⁴	<i>d</i> × 10 ⁶
Aliphatic hydrocarbon groups				
—CH ₃	2.5485	8.9740	−0.3567	0.004752
—CH ₂	1.6518	8.9447	−0.5012	0.0187
=CH ₂	2.2048	7.6857	−0.3994	0.008264
—C—H	−14.7516	14.3020	−1.1791	0.03356
—C—	−24.4131	18.6493	−1.7619	0.05288
	1.1610	14.4786	−0.8031	0.01792
	−1.7472	16.2694	−1.1652	0.03083
	−13.0676	15.9356	−0.9877	0.02305
	3.9261	12.5208	−0.7323	0.01641
	−6.161	14.1696	−0.9927	0.02594
	1.9829	14.7304	−1.3188	0.03854
	9.3784	17.9597	−1.07433	0.02474
	11.0146	17.4414	−1.1912	0.03047
	−13.0833	20.8878	−1.8018	0.05447
Aromatic hydrocarbon groups				
	−6.1010	8.0165	−0.5162	0.01250
	−5.8125	6.3468	−0.4476	0.01113
	0.5104	5.0953	−0.3580	0.00888
Contributions due to ring formation				
Three-membered ring	−14.7878	−0.1256	0.3129	−0.02309
Four-membered ring	−36.2368	4.5134	0.1779	−0.00105
Five-membered ring:				
Pentane	−51.4348	7.7913	−0.4342	0.00898
Pentene	−28.8106	3.2732	−0.1445	0.00247
Six-membered ring:				
Hexane	−56.0709	8.9564	−0.1796	−0.00781
Hexene	−33.5941	9.3110	−0.80118	0.02291

Table 8.4. (continued)

Group	<i>a</i>	<i>b</i> × 10 ²	<i>c</i> × 10 ⁴	<i>d</i> × 10 ⁶
Oxygen-containing groups				
—OH	27.2691	−0.5640	0.1733	−0.00680
—O—	11.9161	−0.04187	0.1901	−0.01142
	14.7308	3.9511	0.2571	−0.02922
	4.1935	8.6931	−0.6850	0.01882
	5.8846	14.4997	−1.0706	0.02883
	11.4509	4.5012	0.2793	−0.03864
	−15.6352	5.7472	−0.5296	0.01586
Nitrogen-containing groups				
—C≡N	18.8841	2.2864	0.1126	−0.01587
—N≡C	21.2941	1.4620	0.1084	−0.01020
—NH ₂	17.4937	3.0890	0.2843	−0.03061
	−5.2461	9.1825	−0.6716	0.01774
	−14.5186	12.3230	−1.1191	0.03277
	10.2401	1.4386	0.07159	−0.01138
	4.5638	11.0536	−0.7834	0.01989
Sulphur-containing groups				
—SH	10.7170	5.5881	−0.4978	0.01599
—S—	17.6917	0.4719	−0.0109	−0.00030
	17.0922	−0.1260	0.3061	−0.02546
	28.9802	10.3561	0.7436	−0.09397
Halogen-containing groups				
—F	6.0215	1.4453	−0.0444	−0.00014
—Cl	12.8373	0.8885	−0.0536	0.00116
—Br	11.5577	1.9808	−0.1905	0.0060
—I	13.6703	2.0520	−0.2257	0.00746

Enthalpy Of Vaporisation (Latent Heat)

Perkiraan kasar dapat diperoleh dari Aturan Trouton (Trouton, 1884), salah satu metode perkiraan tertua.

$$\frac{L_v}{T_b} = \text{constant}$$

where L_v = latent heat of vaporisation, kJ/kmol,
 T_b = normal boiling point, K.

Untuk cairan organik, konstanta dapat diambil sebagai 100.

Perkiraan yang lebih akurat, yang cocok untuk kebanyakan tujuan teknik, dapat dibuat berdasarkan pengetahuan tentang hubungan tekanan uap-suhu untuk zat tersebut. Beberapa korelasi telah diusulkan; lihat Reid dkk. (1987). Persamaan yang disajikan di sini, yang dikemukakan oleh Haggenmacher (1946), didasarkan pada persamaan tekanan uap Antoine.

$$L_v = \frac{8.32 BT^2 \Delta z}{(T + C)^2} \quad (8.16)$$

where L_v = latent heat at the required temperature, kJ/kmol,
 T = temperature, K,
 B, C = coefficients in the Antoine equation (equation 8.20),
 $\Delta z = z_{\text{gas}} - z_{\text{liquid}}$ (where z is the compressibility constant), calculated from the equation:

$$\Delta z = \left[1 - \frac{P_r}{T_r^3} \right]^{0.5} \quad (8.17)$$

P_r = reduced pressure,
 T_r = reduced temperature.

If an experimental value of the latent heat at the boiling point is known, the Watson equation (Watson, 1943), can be used to estimate the latent heat at other temperatures.

$$L_v = L_{v,b} \left[\frac{T_c - T}{T_c - T_b} \right]^{0.38} \quad (8.18)$$

where L_v = latent heat at temperature T , kJ/kmol,
 $L_{v,b}$ = latent heat at the normal boiling point, kJ/kmol,
 T_b = boiling point, K,
 T_c = critical temperature, K,
 T = temperature, K.

Over a limited range of temperature, up to 100°C, the variation of latent heat with temperature can usually be taken as linear.

Enthalpy Of Vaporisation (Latent Heat)

Example 8.10

Estimate the latent heat of vaporisation of acetic anhydride, $C_4H_6O_3$, at its boiling point, 139.6°C (412.7 K), and at 200°C (473 K).

Solution

For acetic anhydride $T_c = 569.1$ K, $P_c = 46$ bar,

$$\text{Antoine constants } A = 16.3982$$

$$B = 3287.56$$

$$C = -75.11$$

Experimental value at the boiling point 41,242 kJ/kmol.

From Trouton's rule:

$$L_{v,b} = 100 \times 412.7 = \underline{\underline{41,270 \text{ kJ/kmol}}}$$

Note: the close approximation to the experimental value is fortuitous, the rule normally gives only a very approximate estimate.

From Haggenmacher's equation:

$$\text{at the b.p. } P_r = \frac{1}{46} = 0.02124$$

$$T_r = \frac{412.7}{569.1} = 0.7252$$

$$\Delta z = \left[1 - \frac{0.02124}{0.7252^3} \right]^{0.5} = 0.972$$

$$L_{v,b} = \frac{8.32 \times 3287.6 \times (412.7)^2 \times 0.972}{(412.7 - 75.11)^2} = \underline{\underline{39,733 \text{ kJ/mol}}}$$

At 200°C, the vapour pressure must first be estimated, from the Antoine equation:

$$\ln P = A - \frac{B}{T + C}$$

$$\ln P = 16.3982 - \frac{3287.56}{473 - 75.11} = 8.14$$

$$P = 3421.35 \text{ mmHg} = 4.5 \text{ bar}$$

$$P_c = \frac{4.5}{46} = 0.098$$

$$T_c = \frac{473}{569.1} = 0.831$$

$$\Delta z = \left[1 - \frac{0.098}{0.831^3} \right]^{0.5} = 0.911$$

$$L_v = \frac{8.32 \times 3287.6 \times (473)^2 \times 0.911}{(473 - 75.11)^2} = \underline{\underline{35,211 \text{ kJ/kmol}}}$$

Using Watson's equation and the experimental value at the b.p.

$$L_v = 41,242 \left[\frac{569.1 - 473}{569.1 - 412.7} \right]^{0.38} = \underline{\underline{34,260 \text{ kJ/kmol}}}$$

Vapour Pressure

Jika titik didih normal (tekanan uap = 1 atm) dan suhu kritis serta tekanan kritis diketahui, maka garis lurus yang ditarik melalui dua titik tersebut pada grafik logaritma tekanan terhadap suhu absolut kebalikan dapat digunakan untuk membuat perkiraan kasar tekanan uap pada suhu-suhu antara. Beberapa persamaan telah dikembangkan untuk mengekspresikan tekanan uap sebagai fungsi suhu. Salah satu yang paling sering digunakan adalah the three-term Antoine equation, Antoine (1888):

$$\ln P = A - \frac{B}{T + C} \quad (8.20)$$

where P = vapour pressure, mmHg,
 A, B, C = the Antoine coefficients,
 T = temperature, K.

Data tekanan uap, dalam bentuk konstanta dalam persamaan Antoine, diberikan dalam beberapa referensi; kompilasi oleh Ohe (1976), Dreisbach (1952), Hala dkk. (1968), dan Hirata dkk. (1975) memberikan nilai untuk ribuan senyawa. Koefisien tekanan uap Antoine untuk unsur-unsur diberikan oleh Nesmeyanov (1963). Perhatian harus diberikan saat menggunakan koefisien Antoine yang diambil dari literatur dalam persamaan 8.20, karena persamaan tersebut sering ditulis dalam bentuk yang berbeda dan ambigu; logaritma tekanan mungkin menggunakan basis 10, bukan logaritma alami, dan suhu mungkin dalam derajat Celsius, bukan suhu mutlak. Selain itu, kadang-kadang tanda minus yang ditunjukkan dalam persamaan 8.20 termasuk dalam konstanta B dan persamaan ditulis dengan tanda plus. Tekanan juga dapat dalam satuan selain mm Hg. Selalu periksa bentuk sebenarnya dari persamaan yang digunakan dalam referensi tertentu. Konstanta Antoine untuk digunakan dalam persamaan 8.20 diberikan dalam Lampiran C. Data tekanan uap untuk hidrokarbon dapat ditemukan dalam handbook empat jilid oleh Yaws (1994 1995).

Diffusion Coefficients (Diffusivities)

Koefisien difusi diperlukan dalam perancangan proses transfer massa; seperti penyerapan gas, distilasi, dan ekstraksi cair-cair.

Gases

Persamaan yang dikembangkan oleh Fuller dkk. (1966) mudah diterapkan dan memberikan perkiraan yang dapat diandalkan:

$$D_v = \frac{1.013 \times 10^{-7} T^{1.75} \left(\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b} \right)^{1/2}}{P \left[\left(\sum_a v_i \right)^{1/3} + \left(\sum_b v_i \right)^{1/3} \right]^2} \quad (8.21)$$

where D_v = diffusivity, m^2/s ,

T = temperature, K,

M_a, M_b = molecular masses of components a and b ,

P = total pressure, bar,

$\sum_a v_i, \sum_b v_i$ = the summation of the special diffusion volume coefficients for components a and b , given in Table 8.5.

Table 8.5. Special atomic diffusion volumes (Fuller *et al.*, 1966)

Atomic and structural diffusion volume increments			
C	16.5	Cl	19.5*
H	1.98	S	17.0*
O	5.48	Aromatic or heterocyclic rings	-20.0
N	5.69*		

Diffusion volumes of simple molecules

H_2	7.07	CO	18.9
D_2	6.70	CO_2	26.9
He	2.88	N_2O	35.9
N_2	17.9	NH_3	14.9
O_2	16.6	H_2	12.7
Air	20.1	CCL_2F_2	114.8*
Ne	5.59	SF_6	69.7*
Ar	16.1	Cl_2	37.7*
Kr	22.8	Br_2	67.2*
Xe	37.9*	SO_2	41.1*

*Value based on only a few data points

Diffusion Coefficients (Diffusivities)

Liquids

Persamaan yang dikembangkan oleh Wilke dan Chang (1955), yang tercantum di bawah ini, dapat digunakan untuk memprediksi difusivitas cairan.

$$D_L = \frac{1.173 \times 10^{-13}(\phi M)^{0.5}T}{\mu V_m^{0.6}} \quad (8.22)$$

where D_L = liquid diffusivity, m^2/s ,

ϕ = an association factor for the solvent,

= 2.6 for water (some workers recommend 2.26),

= 1.9 for methanol,

= 1.5 for ethanol,

= 1.0 for unassociated solvents,

M = molecular mass of solvent,

μ = viscosity of solvent, mN s/m^2 ,

T = temperature, K,

V_m = molar volume of the solute at its boiling point, m^3/kmol . This can be estimated from the group contributions given in Table 8.6.

Metode ini dijelaskan dalam Contoh 8.12.

Korelasi Wilke-Chang ditampilkan secara grafis pada Gambar 8.2. Gambar ini dapat digunakan untuk menentukan konstanta asosiasi untuk pelarut berdasarkan nilai eksperimental D_L dalam pelarut tersebut.

Persamaan Wilke-Chang memberikan perkiraan yang memuaskan untuk difusivitas senyawa organik dalam air, tetapi tidak untuk air dalam pelarut organik.

Diffusion Coefficients (Diffusivities)

Example 8.11

Estimate the diffusivity of methanol in air at atmospheric pressure and 25°C.

Solution

Diffusion volumes from Table 8.5; methanol:

Element	v_i	No. of	
C	16.50	×	1 = 16.50
H	1.98	×	4 = 7.92
O	5.48	×	1 = 5.48
		$\sum_a v_i$	<u>29.90</u>

Diffusion volume for air = 20.1.

1 standard atmosphere = 1.013 bar.

molecular mass CH_3OH = 32, air = 29.

$$D_v = \frac{1.013 \times 10^{-7} \times 298^{1.75} (1/32 + 1/29)^{1/2}}{1.013[(29.90)^{1/3} + (20.1)^{1/3}]^2} = 16.2 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s} \quad (8.21)$$

Experimental value, $15.9 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

Example 8.12

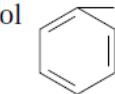
Estimate the diffusivity of phenol in ethanol at 20°C (293 K).

Solution

Viscosity of ethanol at 20°C, 1.2 mNs/m².

Molecular mass, 46.

Molar volume of phenol  from Table 8.6:



Atom	Vol.	No. of	
C	0.0148	×	6 = 0.0888
H	0.0037	×	6 = 0.0222
O	0.0074	×	1 = 0.0074
ring	-0.015	×	1 = -0.015
			<u>0.1034</u> $\text{m}^3/\text{k mol}$

$$D_L = \frac{1.173 \times 10^{-13} (1.5 \times 46)^{0.5} 293}{1.2 \times 0.1034^{0.6}} = \underline{\underline{9.28 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}}} \quad (8.22)$$

Experimental value, $8 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$

Diffusion Coefficients (Diffusivities)

Table 8.6. Structural contributions to molar volumes, m^3/kmol (Gambil, 1958)

Molecular volumes						
Air	0.0299	CO_2	0.0340	H_2S	0.0329	NO
Br_2	0.0532	COS	0.0515	I_2	0.0715	N_2O
Cl_2	0.0484	H_2	0.0143	N_2	0.0312	O_2
CO	0.0307	H_2O	0.0189	NH_3	0.0258	SO_2
Atomic volumes						
As	0.0305	F	0.0087	P	0.0270	Sn
Bi	0.0480	Ge	0.0345	Pb	0.0480	Ti
Br	0.0270	H	0.0037	S	0.0256	V
C	0.0148	Hg	0.0190	Sb	0.0342	Zn
Cr	0.0274	I	0.037	Si	0.0320	

Cl, terminal, as in RCl	0.0216	in higher esters, ethers	0.0110
medial, as in $\text{R}-\text{CHCl}-\text{R}$	0.0246	in acids	0.0120
Nitrogen, double-bonded	0.0156	in union with S, P, N	0.0083
triply bonded, as in nitriles	0.0162	three-membered ring	-0.0060
in primary amines, RNH_2	0.0105	four-membered ring	-0.0085
in secondary amines, R_2NH	0.012	five-membered ring	-0.0115
in tertiary amines, R_3N	0.0108	six-membered ring as in benzene, cyclohexane, pyridine	-0.0150
Oxygen, except as noted below	0.0074		
in methyl esters	0.0091	Naphthalene ring	-0.0300
in methyl ethers	0.0099	Anthracene ring	-0.0475

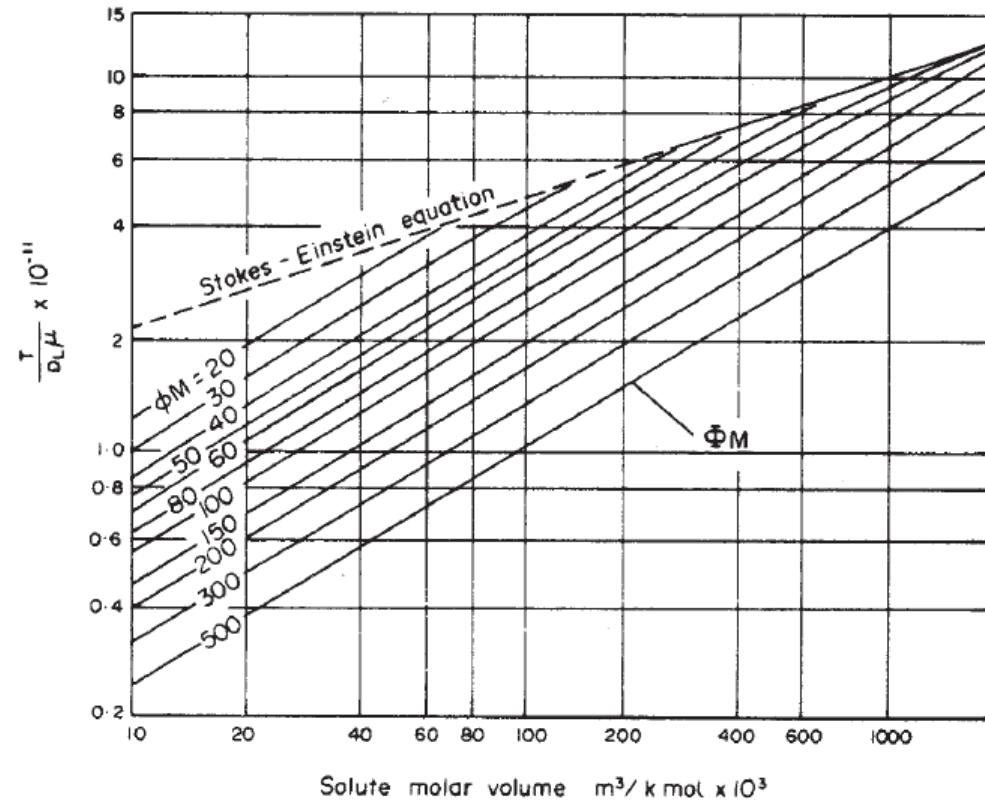


Figure 8.2. The Wilke-Chang correlation

Surface Tension

Biasanya sulit untuk menemukan nilai eksperimental tegangan permukaan untuk cairan selain yang lebih umum digunakan. Kumpulan nilai eksperimental yang berguna adalah karya Jasper (1972), yang mencakup lebih dari 2000 cairan murni. Othmer dkk. (1968) memberikan nomogram yang mencakup sekitar 100 senyawa.

Jika nilai-nilai yang dapat diandalkan untuk densitas cairan dan uap tersedia, tegangan permukaan dapat diperkirakan dari parachor Sugden; yang dapat diperkirakan dengan metode kontribusi kelompok, Sugden (1924).

$$\sigma = \left[\frac{P_{ch}(\rho_L - \rho_v)}{M} \right]^4 \times 10^{-12} \quad (8.23)$$

where σ = surface tension, mJ/m^2 (dyne/cm),

P_{ch} = Sugden's parachor,

ρ_L = liquid density, kg/m^3 ,

ρ_v = density of the saturated vapour, kg/m^3 ,

M = molecular mass.

σ , ρ_L , ρ_v evaluated at the system temperature.

Kepadatan uap dapat diabaikan jika nilainya kecil dibandingkan dengan kepadatan cairan. Parachor dapat dihitung menggunakan kontribusi kelompok yang tercantum dalam Tabel 8.7. Metode ini dijelaskan dalam Contoh 8.13.

Table 8.7. Contribution to Sugden's parachor for organic compounds (Sugden, 1924)

Atom, group or bond	Contribution	Atom, group or bond	Contribution
C	4.8	Si	25.0
H	17.1	Al	38.6
H in (OH)	11.3	Sn	57.9
O	20.0	As	50.1
O ₂ in esters, acids	60.0	Double bond: terminal	
N	12.5	2,3-position	23.2
S	48.2	3,4-position	
P	37.7	Triple bond	46.6
F	25.7	Rings	
Cl	54.3	3-membered	16.7
Br	68.0	4-membered	11.6
I	91.0	5-membered	8.5
Se	62.5	6-membered	6.1

Surface Tension

Example 8.13

Estimate the surface tension of pure methanol at 20°C, density 791.7 kg/m³, molecular weight 32.04.

Solution

Calculation of parachor, CH₃OH, Table 8.7.

Group	Contribution	No.	
C	4.8	×	1 = 4.8
H–O	11.3	×	1 = 11.3
H–C	17.1	×	3 = 51.3
O	20.0	×	1 = <u>20.0</u>
			<u>87.4</u>

$$\sigma = \left[\frac{87.4 \times 791.7}{32.04} \right]^4 \times 10^{-12} = \underline{\underline{21.8 \text{ mJ/m}^2}} \quad (8.23)$$

Experimental value 22.5 mJ/m².

Terima Kasih

Dr. Abeth Novria Sonjaya, S.T., M.M., M.T., M.T.

Scopus/ Web of Science ID	:	57764834500
ORCID ID	:	https://orcid.org/0000-0002-8049-7111
Publons/ Web of Science Researcher	:	GLN-3549-2022
Sinta ID	:	6716394
Google Scholar ID	:	uxCTVYIAAAAJ
Garuda ID	:	3338887
LinkedIn public profile & URL	:	www.linkedin.com/in/abeth-sonjaya-47a6591b6