

# Skriblerier om termodynamikk

Vegard G. Jervell

February 2024

## Hva er dette notatet?

Dette notatet er et forsøk på å sammenfatte og forklare noen konsepter som mange ofte sliter med å se sammenhengene mellom. Målet med notatet er å vise hvordan reaksjonslikevekt, faselikevekt, aktiviteter og fugasiteter henger sammen, i tillegg til å oppklare litt rundt tilstandslikninger og fasekonvolutter, og forhåpentligvis overbevise leseren om at veldig mye av det vi driver med i termo koker ned til noen få fundamentale konsepter. Jeg er overbevist om at det er lettere å huske ting man forstår enn ting man ikke forstår, derfor kommer notatet til å inneholde utledninger av en del ting du kanskje "bare husker" fra før av, i et forsøk på å vise hvordan det henger sammen med andre ting.

## Hva er dette notatet ikke?

Dette notatet er *ikke* ment som noen indikasjon på hva som kan eller kan ikke være pensum i et bestemt fag. Hvis du skal ta et termofag må du referere til litteraturen og pensumlisten der for å finne ut hva som kan komme på eksamen. Forhåpentligvis kan dette notatet hjelpe deg med å se litt sammenhenger du kanskje ellers ikke hadde sett, og forstå noen konsepter du kanskje ellers ikke hadde forstått.

Dette notatet her også *ikke* en endelig og bestemt fasit på hvordan ting kan, skal, bør, eller faktisk gjøres i praksis. Utledningene her er gitt for at leseren (forhåpentligvis) skal få en bedre kvalitativ og intuitiv forståelse av hvordan en del konsepter henger sammen, heller enn å være en veileder for hvordan løse konkrete problemer i praksis.

Til slutt: Dette notatet er *ikke* et velkurert, kvalitetssikret og nøye gjennomtenkt stykke høylitteratur. Det bør heller forstås som noen skriblerier jeg har rablet ned i håp om at det kan hjelpe til med å oppklare noen vanlige misforståelser, og kanskje hjelpe folk med å se sammenhenger de ellers ikke hadde tenkt på.

## Innhold

1	Standardtilstander	2
2	Aktivitet og aktivitetskoeffisienter	3
3	Fugasiteter og fugasitetskoeffisienter	3
4	Generell likevekt	4
5	Reaksjonslikevekt	5
6	Énkomponent faselikevket	6

<b>7</b>	<b>Flerkomponent faselikevekt</b>	<b>7</b>
<b>8</b>	<b>Tilstandslikninger: Å beregne en fugasitet</b>	<b>8</b>
8.1	Residuallegenskaper . . . . .	9
8.2	Forskjellen på $TVn$ og $Tpn$ . . . . .	10
<b>9</b>	<b>Excessmodeller: Å beregne en aktivitetskoeffisient</b>	<b>11</b>
9.1	Den regulære blandingsmodellen . . . . .	12
9.2	Debye-Hückel modellen . . . . .	13
<b>10</b>	<b>Å sette ting sammen: <math>\gamma - \phi</math> modeller</b>	<b>13</b>
<b>11</b>	<b>Sammendrag</b>	<b>14</b>
<b>12</b>	<b>Fasekonvolutter</b>	<b>15</b>
12.1	Hele fasekonvolutten . . . . .	15
12.2	TP-projeksjoner . . . . .	15
12.3	Pxy-projeksjoner . . . . .	15
12.4	Txy-projeksjoner . . . . .	15

## 1 Standardtilstander

Millioner av studenter over hele verden plages med å forstå hva en standardtilstand egentlig er, og hva vi egentlig mener når vi skriver  $\mu_i^\circ$ . For å bøte på dette skal jeg forsøke å være krystallklar i dette notatet: Folk som holder på mye med termo er ofte for dårlige til å tydelig spesifisere hva de mener med standardtilstanden, og går ut ifra at folk skjønner det fra kontekst eller noe sånt.

En *standardtilstand* er en eller annen tilstand, enten reell eller hypotetisk, som vi bruker som referansepunkt. I dette skrevet skal jeg bruke notasjonen  $^\circ$  for å indikere *rene forbindelser*, ved 1 bar, hvor forbindelsene er i sin mest stabile tilstand ved de forholdene. Legg merke til at jeg ikke har spesifisert temperatur: Det er fordi standardtilstanden er en funksjon av temperatur, hvis du ikke har hørt om det før er det fordi folk er for dårlige til å eksplisitt forklare hva de mener med en standardtilstand.

Jeg kommer altså til å bruke  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ(T)$  for å indikere det kjemiske potensialet til rent vann, i sin mest stabile tilstand ved 1 bar og temperaturen  $T$ .

En annen notasjon som er veldig vanlig er  $\mu_i^*(T, p)$ . Vi skal bruke denne for å indikere det kjemiske potensialet til en *ren væske*, ved trykket  $p$  og temperaturen  $T$ .

Vi kommer også til å jobbe litt med  $\mu_i^{ig,\circ}(T)$ , som er en strengt hypotetisk standardtilstand, som viser seg å være grusomt praktisk. Vi bruker  $\mu_i^{ig,\circ}(T)$  for å indikere det kjemiske potensialet til ren  $i$ , ved  $T$  og 1 bar, *dersom i hadde vært en ideell gass*. Vi kan altså skrive  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{ig,\circ}(T)$ , for å indikere det kjemiske potensialet som rent vann hadde hatt ved den spesifiserte temperaturen (og 1 bar), *dersom vann hadde vært en ideell gass*.

Til slutt kommer vi til å bruke  $\mu_i^{ig}(T, p, \mathbf{x})$ , for å indikere det kjemiske potensialet til forbindelsen  $i$ , ved  $T$ ,  $p$ ,  $x$ , hvor  $x$  indikerer molfraksjonene i systemet, dersom  $i$  hadde vært en ideell gass.

Det finnes mange andre vanlige standardtilstander der ute. Forskjellen mellom dem er ofte subtile, og det er ofte folk bare går ut ifra at du skjønner ting fra kontekst. Hvis du ser på en likning og ikke skjønner hva standardtilstanden som er brukt er, kan det godt være fornuftig å prøve å finne ut av det. Likeledes er det veldig mange beregninger vi gjør hvor standardtilstandene kansellerer, sånn at resultatet ikke avhenger av standardtilstanden. Det er nok en del av forklaringen på hvorfor det er så vanlig å bare slenge ut  $\mu_i^\circ$ , og ikke bry seg videre om å definere den presist: Ofte har det ikke noe å si, fordi vi vet den kommer til å kansellere til slutt uansett.

## 2 Aktivitet og aktivitetskoeffisienter

Nå som vi har definert standardtilstandene våre på en (forhåpentligvis) tydelig måte, kan vi begynne å definere aktiviteter og fugasiteter. Aktiviteten,  $a_i$ , til en forbindelse  $i$  definerer vi gjennom

$$\mu_i(T, p, \mathbf{x}) \equiv \mu_i^*(T, p) + RT \ln a_i. \quad (1)$$

Du har sikkert hørt fortellinger om at aktiviteten er en slags ”effektiv konsentrasjon”. Det er undertegnede personlige mening at det er mer egnet for å skape forvirring enn noe annet. Koblingen mellom aktivitet og konsentrasjon kommer vi tilbake til, inntil videre vil jeg prøve å oppfordre deg til å tenke på det som et mål på forskjellen mellom det kjemiske potensialet til en væske av ren  $i$  ved temperaturen  $T$  og 1 bar, og den samme forbindelsen i en blanding ved tilstanden  $(T, p, \mathbf{x})$ , altså

$$a_i(T, p, \mathbf{x}) \equiv \exp \left( \frac{\mu_i(T, p, \mathbf{x}) - \mu_i^*(T, p)}{RT} \right) \quad (2)$$

Vi kan definere aktivitetskoeffisienten *enten* som den molfraksjonsbaserte aktivitetskoeffisienten,

$$a_i = \gamma_{x,i} x_i, \quad (3)$$

eller som den konsentrasjonsbaserte aktivitetskoeffisienten,

$$a_i = \frac{\gamma_{c,i} c_i}{c^\circ} \quad (4)$$

hvor  $c_i$  er konsentrasjonen til  $i$ , og  $c^\circ$  er standardkonsentrasjonen, som vi setter til  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Legg merke til at folk som har holdt på med termo lenge ofte bare skriver  $\gamma_i$ , og går ut fra at du forstår fra kontekst hvilken av disse definisjonene det er snakk om. Legg også merke til at ettersom aktiviteten er en funksjon av trykk, temperatur og sammensetning, er aktivitetskoeffisienten generelt også en funksjon av trykk, temperatur og sammensetning. Det er *ikke* en konstant.

Grunnen til at vi er så opptatt av aktivitetskoeffisienter er at de sier oss hvor mye en blanding avviker fra å være ideell. Det går nemlig an å vise at for en ideell blanding er

$$\mu_i^{ib}(T, p, \mathbf{x}) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i, \quad (5)$$

dermed kan vi skrive det kjemiske potensialet til en reell blanding som

$$\begin{aligned} \mu_i &= \mu_i^*(T) + RT \ln a_i \\ &= \mu_i^*(T) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_{x,i} \\ &= \mu_i^{ib}(T, p, \mathbf{x}) + RT \ln \gamma_{x,i}. \end{aligned} \quad (6)$$

Dette kommer til å vise seg å være praktisk senere.

## 3 Fugasiteter og fugasitetskoeffisienter

Fugasiteter er helt ekstremt like på aktiviteter, og på samme måte som du sikkert har hørt at aktivitet er en ”effektiv konsentrasjon”, har du helt sikkert blitt fortalt at fugasitet er et ”effektivt trykk”. Jeg vil innstendig be deg om å legge bort den tanken.<sup>1</sup> Vi definerer fugasiteten  $f_i$  til en forbindelse gjennom

$$\mu_i(T, p, \mathbf{x}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{f_i}{p^\circ}. \quad (7)$$

---

<sup>1</sup>Trykk er trykk. Det er veldefinert, og det kan måles. Fugasitet er så mye mer enn ”effektivt trykk”, og har i praksis svært lite med det målbare trykket til et fluid å gjøre.

den er altså et mål på hvor mye det kjemiske potensialet til en forbindelse ved et gitt trykk, temperatur og sammensetning avviker fra det kjemiske potensialet til den rene forbindelsen ved  $p^\circ = 1$  bar. Legg merke til den subtile forskjellen fra aktivitet: Vi har brukt en annen referansetilstand.

På samme måte som for aktivitetskoeffisienter kan vi definere en fugasitetskoeffisient,  $\phi_i$ , som

$$\phi_i = \frac{f_i}{x_i p}. \quad (8)$$

Denne er praktisk, fordi det kjemiske potensialet til en ideell gass er gitt ved

$$\mu_i^{ig}(T, p, \mathbf{x}) = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{x_i p}{p^\circ}. \quad (9)$$

Dermed kan vi skrive om det kjemiske potensialet til forbindelsen vår som

$$\begin{aligned} \mu_i(T, p, \mathbf{x}) &= \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{f_i}{p^\circ} \\ &= \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{\phi_i x_i p}{p^\circ} \\ &= \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{x_i p}{p^\circ} + RT \ln \phi_i \\ &= \mu_i^{ig}(T, p) + RT \ln \phi_i. \end{aligned} \quad (10)$$

Fugasitetskoeffisienten er altså et mål på forskjellen mellom det faktiske kjemiske potensialet til en forbindelse, og det kjemiske potensialet den *hadde hatt dersom den var en ideell gass*. Legg merke til at vi ikke har sagt noen ting om hvorvidt forbindelsen vår er en gass, væske, plasma, polymersmelt, metallslag, eller krystall: Disse relasjonene gjelder uansett.

På samme måte som for aktiviteten: Legg merke til at fugasiteten og fugasitetskoeffisienten er funksjoner av trykk, temperatur og sammensetning. Det er *ikke* konstanter.

## 4 Generell likevekt

Fra et helt generelt perspektiv er likevektstilstanden til et system den tilstanden som maksimerer systemets entropi. Det er det samme som å si at likevektstilstanden er den mest sannsynlige makrotilstanden til systemet. Med utgangspunkt i dette kan man vise<sup>2</sup> at likevektstilstanden til et system ved et gitt trykk, temperatur, og moltall  $(T, p, \mathbf{n})$ , er tilstanden som *minimerer* systemets Gibbs energi. Tilsvarende kan man vise at for et system med spesifisert  $T, V, \mathbf{n}$  er likevektstilstanden den som minimiserer systemets Helmholtz energi. Vi skal fokusere på førstnevnte, men alt vi skriver her gjelder for begge tilfeller.

Vi kommer til å få mye bruk for det totale differensialet til Gibbs energi:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (11)$$

fordi likevektstilstanden er tilstanden hvor systemets Gibbs energi er ved et minimum, kan vi formulere likevektsbetingelsen vår som

$$dG_{sys} = 0. \quad (12)$$

I dette notatet kommer vi til å se på både reaksjonslikevekt og faselikevekt. Det er i bunn og grunn nøyaktig det samme, men når vi jobber med det i praksis så håndterer vi dem ofte så forskjellig at det er fruktbart å se på dem hver for seg. Prøv likevel å overbevise deg selv om at en fasetransformasjon bare er en reaksjon, hvor det ikke dannes eller forbrukes molekyler av noe slag, men hvor fasene endres. Jeg skal prøve å hjelpe deg med det senere i dette skrevet.

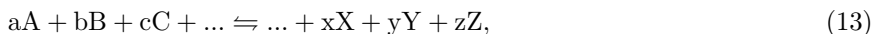
---

<sup>2</sup>Akkurat dette beviset hopper vi over her, vi skal fokusere på konsekvensene.

## 5 Reaksjonslikevekt

Reaksjonslikevekt inneholder en del kompleksiteter som vi slipper unna i faselikevekt, det er likevel det mange studenter er mest kjent med fra tidligere kurs i kjemi, så det er her vi skal begynne. Når vi har etablert konsepter for reaksjonslikevekt kan vi dessuten behandle faselikevekt ved å bare sette opp faselikevekten som en reaksjon.

Vi tar for oss reaksjonen



og skriver den for enkelhets skyld som

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \quad (14)$$

hvor  $\nu_A = -a$ ,  $\nu_b = -b$ , ...,  $\nu_x = x$ ,  $\nu_y = y$ , osv. Vi har altså skrevet reaksjonen slik at produktene har positive støkiometriske koeffisienter, og reaktantene har negative støkiometriske koeffisienter.

Grunnen til at vi gjør dette følger nå: Sammenhengen mellom trykk, temperatur, og moltall når reaksjonen er i likevekt er

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i = 0. \quad (15)$$

Hvis vi ønsker å finne likevektssammensetningen ved et spesifisert trykk og temperatur setter vi  $dT = dp = 0$ . Vi låser altså  $T$  og  $p$ , og finner sammensetningen som minimerer Gibbs energi. Da har vi

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0. \quad (16)$$

$dn_i$  sier oss hvor mye vi tilsetter eller fjerner av de forskjellige molekylene. Legg merke til at disse ikke er uavhengige, men er relatert til hverandre gjennom de støkiometriske koeffisientene. Hvis vi kaller reaksjonsomfanget for reaksjonen vår  $d\xi$ , gir massebalansen for hver spesie  $dn_i = \nu_i d\xi$ , slik at vi får

$$\sum_i \mu_i \nu_i d\xi = 0 \implies \sum_i \mu_i \nu_i = 0. \quad (17)$$

Dette er så langt vi kommer uten å velge en måte å beskrive de kjemiske potensialene på. Jeg velger nå å sette inn

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{f_i}{p^\circ}, \quad (18)$$

for å få

$$\begin{aligned} \sum_i \nu_i \left( \mu_i^\circ + RT \ln \frac{f_i}{p^\circ} \right) &= 0 \\ \sum_i \nu_i \mu_i^\circ &= -RT \sum_i \nu_i \ln \frac{f_i}{p^\circ}. \end{aligned} \quad (19)$$

Legg nå merke til hva som står på venstre side her: Fordi produktene våre har positive støkiometriske koeffisienter, mens reaktantene har negative, står det

$$\sum_{\text{produkter}} \nu_i \mu_i^\circ - \sum_{\text{reaktanter}} \nu_i \mu_i^\circ = \sum_{\text{produkter}} \nu_i G_{m,i}^\circ - \sum_{\text{reaktanter}} \nu_i G_{m,i}^\circ = \Delta_{rx} G_m^\circ \quad (20)$$

hvor nedsenket  $_m$  brukes for å indikere molar Gibbs energi, og vi har brukt at for en ren forbindelse er  $\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = \mu = G_m$ .

Denne utledningen har altså ført fram til det kjente og kjære uttrykket

$$\begin{aligned}\Delta_{rx}G^\circ &= -RT \sum_i \nu_i \ln \frac{f_i}{p^\circ} \\ \Pi_i \left( \frac{f_i}{p^\circ} \right)^{\nu_i} &= \exp \left( -\frac{\Delta_{rx}G^\circ}{RT} \right).\end{aligned}\tag{21}$$

Hvis vi i stedet for å sette inn fugasiteter for å beskrive de kjemiske potensialene hadde satt inn aktiviteter, hadde vi endt opp med det kjente og kjære

$$\Pi_i a_i^{\nu_i} = \exp \left( -\frac{\Delta_{rx}G^\circ}{RT} \right).\tag{22}$$

Disse to uttrykkene er fortsatt helt generelle: Vi har ikke gjort en eneste antakelse om hvorvidt det er snakk om en gass, væske, eller fastfase, eller noe helt annet. Det eneste vi har antatt er at termodynamikkens første og andre lov holder.

Når du regner på dette i praksis kommer antakelsene inn for å komme videre herfra. Du må nemlig regne ut fugasitetene eller aktivitetene på en eller annen måte. Det kommer vi tilbake til senere i dette notatet.

## 6 Ênkomponent faselikevket

Som sagt er faselikevekt i prinsippet bare et spesialtilfelle av reaksjonslikevekt, men likevel forskjellig nok i praksis til at det er fruktbart å behandle det som sitt eget problem. Vi tar for oss reaksjonen



akkurat som før er sammenhengen mellom temperatur, trykk og moltall ved likevekt gitt ved minimum i Gibbs energi,

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i = 0,\tag{24}$$

og hvis vi fikserer trykket og temperaturen, for å finne sammenhengen mellom moltallene ved likevekt har vi  $dT = dp = 0$ , og får

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0.\tag{25}$$

Legg merke til at vi i avsnittet om generell likevekt skrev eksplisitt at likevektskravet var

$$dG_{sys} = 0,\tag{26}$$

det var for å tydelig markere hvilken Gibbs energi vi snakket om: Nemlig Gibbs energi til *hele systemet*. For reaksjonen vi ser på her består nødvendigvis systemet av en gassfase og en væskefase. Fordi Gibbs energi er en ekstensiv variabel får vi da

$$G_{sys} = G_g + G_l\tag{27}$$

altså: Gibbs energi til systemet er summen av Gibbs energi til gassfasen og Gibbs energi til væskefasen. Likevektskriteriet blir da

$$dG_{sys} = dG_g + dG_l = \sum_i \mu_i^g dn_i^g + \sum_i \mu_i^l dn_i^l = 0,\tag{28}$$

hvor  $n_i^g$  og  $n_i^l$  er antall mol av  $i$  i henholdsvis gass- og væskefasen. Akkurat som for reaksjonslikevekt er ikke disse moltallene uavhengige: Hvis vi tar ett mol vann ut av gassfasen må det gå inn i væskefasen, og motsatt. Vi har altså

$$dn_{\text{H}_2\text{O}}^g = -dn_{\text{H}_2\text{O}}^l,\tag{29}$$

som gir

$$\begin{aligned}
\mu_{\text{H}_2\text{O}}^g dn_{\text{H}_2\text{O}}^g + \mu_{\text{H}_2\text{O}}^l dn_{\text{H}_2\text{O}}^l &= 0 \\
\mu_{\text{H}_2\text{O}}^g (-dn_{\text{H}_2\text{O}}^l) + \mu_{\text{H}_2\text{O}}^l dn_{\text{H}_2\text{O}}^l &= 0 \\
(\mu_{\text{H}_2\text{O}}^l - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^g) dn_{\text{H}_2\text{O}}^l &= 0 \\
\mu_{\text{H}_2\text{O}}^l - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^g &= 0 \\
\mu_{\text{H}_2\text{O}}^l &= \mu_{\text{H}_2\text{O}}^g.
\end{aligned} \tag{30}$$

Så langt er dette helt identisk med det vi gjorde for reaksjonslikevekt, vi har bare behandlet  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  og  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  som to forskjellige spesier, og brukt de støkiometriske koeffisientene -1 og 1 fra fordampningsreaksjonen. Her kommer forskjellen som er så vesentlig at vi behandler faselikevekt som et eget problem: Akkurat som for reaksjonslikevekt plugger vi inn et uttrykk for de kjemiske potensialene, jeg velger

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{f_i}{p^\circ}, \tag{31}$$

og legger merke til at standardtilstanden,  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$ , er den samme for begge forbindelser.  $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ(T)$  er jo det kjemiske potensialet til rent vann i sin mest stabile tilstand ved 1 bar, og temperaturen  $T$ . Dermed har vi

$$\begin{aligned}
\mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + RT \ln \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}^l}{p^\circ} &= \mu_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + RT \ln \frac{f_{\text{H}_2\text{O}}^g}{p^\circ} \\
f_{\text{H}_2\text{O}}^l &= f_{\text{H}_2\text{O}}^g \\
\phi_{\text{H}_2\text{O}}^l &= \phi_{\text{H}_2\text{O}}^g
\end{aligned} \tag{32}$$

Faselikevekten er altså tilstanden hvor fugasiteten til gass- og væskefasen er like. Det er på grunn av dette at jeg ville at du skulle fri deg fra tanken om at fugasitet er det "effektive trykket til en reell gass" eller noe sånt. For det første er fugasitet akkurat like veldefinert for en væske som for en gass, og for det andre ligger den virkelige verdien til konseptet fugasitet i at vi bruker det til å beregne fase- og reaksjonslikevekter. Fugasitet er rett og slett mye tettere knyttet til kjemisk potensial og likevekt enn det er til trykk.

For litt historisk kontekst: Ordet fugasitet kommer fra det latinske ordet for "å flykte", fordi fugasiteten til en forbindelse er et mål på hvor lyst den har til å flykte fra en bestemt fase. Når fugasiteten til en forbindelse er den samme i alle faser er vi ved likevekt, fordi den har like lyst til å flykte fra alle fasene.

For å lese mer om hvordan vi beregner disse fugasitetene og bruker likningen over i praksis, se seksjonen om tilstandslikninger.

## 7 Flerkomponent faselikevekt

Nå som vi har dekket reaksjonslikevekt og enkomponent faselikevekt skal jeg ta flerkomponent faselikevekt relativt kjapt: Du kan nok overbevise deg ved å se på de tidligere utledningene at hvis vi har reaksjonene

$$\begin{aligned}
\text{A}(\alpha) &\rightleftharpoons \text{A}(\beta) \\
\text{B}(\alpha) &\rightleftharpoons \text{B}(\beta) \\
&\vdots
\end{aligned} \tag{33}$$

hvor  $\alpha$  og  $\beta$  er to forskjellige faser (de kan være gass og væske, men trenger ikke være det), blir likevektskriteriet til slutt

$$\sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i = 0, \tag{34}$$

slik at vi får

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad \forall \quad i. \quad (35)$$

På samme måte som for énkomponent faselikevekt kommer standardtilstandene våre til å kansellere. Hvis vi setter inn  $\mu_i(T, p, \mathbf{x}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{f_i(T, p, \mathbf{x})}{p^\circ}$  for alle forbindelsene får vi da likningssettet

$$f_i(T, p, \mathbf{x})^\alpha = f_i(T, p, \mathbf{x})^\beta \quad \forall \quad i. \quad (36)$$

## 8 Tilstandslikninger: Å beregne en fugasitet

I de foregående avsnittene har vi uttrykt likevektsbetingelsene våre gjennom likninger som inneholder fugasiteter eller aktiviteter. Hvis vi skal løse disse likningene for å finne trykk, temperatur, tetthet og/eller sammensetning ved likevekt er vi nødt til å ha en måte å beregne fugasiteter eller aktiviteter.

Her skal jeg umiddelbart prøve å avklare noe: Vi skiller helt tydelig på fugasiteter og aktiviteter. Når vi bruker fugasiteter er vi i tilstandslikningverden, da har vi en likning som for eksempel relaterer trykket til volum, temperatur og moltall, som reduserer til ideell gasslov når volumet blir uendelig stort. Vi må ikke ha en eksplisitt likning for trykk: Vi kan i stedet ha en likning som relaterer Helmholtz energi til volum, temperatur og moltall, som reduserer til Helmholtz energien til en ideell gass når volumet går til uendelig.<sup>3</sup>

La oss først se på den enkleste tenkelige tilstandslikningen: Ideell gasslov

$$p = \frac{nRT}{V}. \quad (37)$$

Inntil videre skal vi nøye oss med å si at "det går an å vise" at det kjemiske potensialet til en ideell gass er gitt ved

$$\mu_i^{ig}(T, p, \mathbf{n}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{x_i p}{p^\circ}, \quad (38)$$

og følgelig,

$$\mu_i^{ig}(T, V, \mathbf{n}) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{x_i nRT}{V p^\circ}, \quad (39)$$

hvor  $\mu_i^\circ(T)$  er det kjemiske potensialet til den rene forbindelsen ved temperaturen  $T$  og trykket  $p^\circ$ , og  $p^\circ$  er et trykk vi velger (vanligvis velger vi 1 bar). Dette er en verdi som indirekte må måles, og som senere slås opp i tabeller (som SI Chemical Data). Poenget med likninger som Shomate-likningen for varmekapasitet er blant annet å beregne denne verdien ved å gjøre en regresjon på en masse målinger, som gir oss koeffisientene i Shomate-likningen.

Videre skal vi si at "det er mulig å vise" at entropien til en ideell gass kan beregnes som

$$S^{ig}(T, p, \mathbf{n}) = \sum_i n_i S_i^\circ + n_i C_{p,i}^{ig} \ln \frac{T}{T^\circ} - n_i R \ln \frac{p}{p^\circ} - n_i R \ln x_i, \quad (40)$$

og følgelig

$$S^{ig}(T, V, \mathbf{n}) = \sum_i n_i S_i^\circ + n_i C_{p,i}^{ig} \ln \frac{T}{T^\circ} + n_i R \ln \frac{p^\circ V}{nRT} - n_i R \ln x_i, \quad (41)$$

hvor  $S_i^\circ$  er den molare entropien til de rene forbindelsene ved  $(T^\circ, p^\circ)$ , som også må (indirekte) måles.  $C_{p,i}^{ig}$  er det vi kaller ideell-gass varmekapasiteten til forbindelsen, og er varmekapasiteten man måler hvis man måler ved veldig, veldig lavt trykk. Det er typisk denne varmekapasiteten vi beregner ved å bruke varmekapasitetspolynomer, som er tilpasset eksperimentell data.

<sup>3</sup>Sistnevnte er mye vanligere når man utvikler moderne, prediktive tilstandslikninger. Førstnevnte er vanligere for klassiske, (semi-)empiriske tilstandslikninger.



Til slutt nevner vi at for en ideell gass er

$$H^{ig}(T, V, \mathbf{n}) = \sum_i n_i H_i^\circ + n_i \int_{T^\circ}^T C_{p,i}(T') dT', \quad (42)$$

hvor  $H_i^\circ$  er den molare entalpien til forbindelsen ved  $T^\circ$  (verdien du slår opp i SI chemical data).

Noe lenger enn dette skal vi ikke gå med en ideell gass. For å gjøre noe mer spennende er vi nødt til å introdusere et nytt konsept.

## 8.1 Residual egenskaper

Når vi skal regne på ekte fluider (gasser eller væsker) med en tilstandslikning (som van der Waals) viser det seg at det er grusomt praktisk å skrive egenskapene til gassen som

$$X = X^{ig} + X^{res}, \quad (43)$$

hvor  $X$  kan være en hvilken som helst tilstandsvariabel (trykk, volum, entropi, osv.) Vi kaller  $X^{ig}$  for ideell-gass bidraget til egenskapen, og den tar verdien som egenskapen *ville hatt dersom forbindelsen var en ideell gass*.  $X^{res}$  kaller vi *residualbidraget*, og det er rett og slett definert som

$$X^{res} \equiv X - X^{ig}, \quad (44)$$

altså differansen mellom den faktiske verdien og ideell-gass verdien. Alle fysikalsk fornuftige tilstandslikninger har den egenskapen at de reduserer til ideell gasslov hvis volumet går til uendelig. For en vilkårlig tilstandslikning har vi altså

$$\lim_{V \rightarrow \infty} p(T, V, \mathbf{n}) = \frac{nRT}{V}. \quad (45)$$

Fordi alle fluider blir en ideell gass ved uendelig fortynning ( $V \rightarrow \infty$ ), kan vi overbevise oss om at  $\lim_{V \rightarrow \infty} X^{res}(T, V, \mathbf{n}) = 0$  for alle egenskaper  $X$ . Det viser seg at den kanskje aller mest interessante residual egenskapen er residuell Helmholtz energi, det er fordi Helmholtz energi har totalt differensial

$$dA = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (46)$$

og følgelig har residuell Helmholtz energi totalt differensial

$$dA^{res} = -S^{res}dT - p^{res}dV + \sum_i \mu_i^{res}dn_i. \quad (47)$$

Vi tenker oss nå at for å beregne Helmholtz energien til et reelt fluid i tilstanden  $T', V', \mathbf{n}$ , begynner vi ved tilstanden  $T = T^\circ$ ,  $V = \infty$ , deretter går vi til  $T = T'$ ,  $V = \infty$ , hvor residuell Helmholtz energi fortsatt er null, og til slutt går vi til  $T = T'$ ,  $V = V'$ . Endringen i Helmholtz energi i dette siste steget beregner vi som

$$\begin{aligned} A^{res}(T', V', \mathbf{n}) - \underbrace{A^{res}(T', V = \infty, \mathbf{n})}_{=0} &= \int_{\infty}^{V'} -p^{res}dV \\ A^{res}(T', V', \mathbf{n}) &= \int_{\infty}^{V'} -(p(T', V, \mathbf{n}) - p^{id})dV \\ A^{res}(T', V', \mathbf{n}) &= \int_{\infty}^{V'} \left( \frac{nRT}{V} - p(T', V, \mathbf{n}) \right) dV. \end{aligned} \quad (48)$$

Du kan kanskje overbevise deg om at hvis du plugger inn van der Waals tilstandslikning i dette integralet for  $p(T', V, \mathbf{n})$  er dette et integral du kan evaluere. Du er i såfall i stand til å beregne residuell Helmholtz energi i en vilkårlig tilstand.

## Tilbake til fugasitet

Målet med denne seksjonen var jo å beregne kjemiske potensial, og nå kommer det: Vi ser på det residuelle kjemiske potensialet

$$\mu_i^{res} = \mu_i - \mu_i^{ig}, \quad (49)$$

så plugges vi inn for definisjonen av fugasitetskoeffisienten, og det kjemiske potensialet til en ideell gass

$$\begin{aligned} \mu_i^{res}(T, p, \mathbf{n}) &= (\mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{x_i \phi_i p}{p^\circ}) - (\mu_i^\circ(T) + RT \ln \frac{x_i p}{p^\circ}) \\ &= RT \ln \phi_i(T, p, \mathbf{n}) \end{aligned} \quad (50)$$

så husker vi definisjonen av kjemisk potensial,

$$\mu_i^{res} \equiv \left( \frac{\partial A^{res}}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} \implies RT \ln \phi_i(T, p, \mathbf{n}) = \left( \frac{\partial A^{res}}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}}. \quad (51)$$

Fugasitetskoeffisienten er altså den deriverte av residuell Helmholtz energi, som vi kan beregne for en hvilken som helst tilstandslikning ved å evaluere et integral!

Litt av nøkkelen her, det du kanskje bør prøve å huske eller skjønne, er at for å beregne fugasitetskoeffisienten er vi avhengig av å ha en tilstandslikning som reduserer til ideell gasslov ved uendelig fortykning. Konseptet fugasitet er altså tett knyttet til tilstandslikninger. Om det er en ting jeg håper du får ut av å lese denne seksjonen, er det at hvis man har en tilstandslikning, er man i stand til å beregne fugasitetskoeffisienter, og dermed i stand til å løse likevektsproblem. For faselikevekt holder det med en tilstandslikning, og ingenting annet, fordi standardtilstandene kansellerer (gass- og væskefasen har samme standardtilstand) mens for reaksjonslikevekt trenger vi også informasjon om standardtilstandene, som vi typisk er nødt til å måle.

Likevel, før du går ut i verden med din nyvunnede innsikt vil jeg demonstrere en subtil men viktig ting som angår residualgenskaper og fugasitetskoeffisienter.

## 8.2 Forskjellen på $TV\mathbf{n}$ og $Tp\mathbf{n}$

La oss si at vi har et fluid i en reell tilstand,  $(T, V, p, \mathbf{n})$ . Denne tilstanden oppfyller for eksempel van der Waals tilstandslikning. Det eneste som er viktig for argumentet som følger er at den *ikke* oppfyller ideell gasslov.

Vi kan føle oss trygge på at for denne reelle tilstanden er  $\mu_i(T, V, \mathbf{n}) = \mu_i(T, p, \mathbf{n})$ , altså det reelle kjemiske potensialet til fluidet må være det samme, uavhengig om vi beregner det som funksjon av  $(T, V, \mathbf{n})$  eller  $(T, p, \mathbf{n})$ , fordi kjemisk potensial er en tilstandsfunksjon. La oss nå beregne residuell kjemisk potensial som funksjon av de to variabelsettene<sup>4</sup>

$$\begin{aligned} RT \ln \phi(T, p, \mathbf{n}) &= \mu_i(T, p, \mathbf{n}) - \mu_i^{ig}(T, p, \mathbf{n}) \\ &= \mu_i(T, p, \mathbf{n}) - \left( \mu_i^\circ + RT \ln \frac{x_i p}{p^\circ} \right) \\ RT \ln \phi(T, V, \mathbf{n}) &= \mu_i(T, V, \mathbf{n}) - \mu_i^{ig}(T, V, \mathbf{n}) \\ &= \mu_i(T, V, \mathbf{n}) - \left( \mu_i^\circ + RT \ln \frac{x_i n RT}{V p^\circ} \right) \end{aligned} \quad (52)$$

så trekker vi de to fra hverandre

$$\begin{aligned} RT \ln \phi(T, V, \mathbf{n}) - RT \ln \phi(T, p, \mathbf{n}) &= -RT \ln \frac{x_i n RT}{V p^\circ} + RT \ln \frac{x_i p}{p^\circ} \\ \ln \frac{\phi(T, V, \mathbf{n})}{\phi(T, p, \mathbf{n})} &= \ln \frac{pV}{nRT} = \ln Z \neq 0 \end{aligned} \quad (53)$$

---

<sup>4</sup>Husk fra forrige seksjon at  $\mu_i^{res} = RT \ln \phi_i$ .

hvor  $Z$  er kompresjonsfaktoren (den vi brukte til å lage en virialutvikling), som kun er lik én for en ideell gass.

Legg merke til at selv om det totale, reelle, kjemiske potensialet er det samme som funksjon av  $(T, V, \mathbf{n})$  og  $(T, p, \mathbf{n})$ , er generelt ideell-gass bidraget og residualbidraget avhengig av hvilket variabelsett vi velger. Grunnen til at det er viktig, er at vi i stad (seksjonen om faselikevekt) viste at likevektskriteriet for to faser kunne skrives som

$$x_i^\alpha \phi_i^\alpha(T, p, \mathbf{n}) = x_i^\beta \phi_i^\beta(T, p, \mathbf{n}), \quad (54)$$

hvor vi har implisert  $T = T^\alpha = T^\beta$ , og  $p = p^\alpha = p^\beta$ . Hvis vi derimot beregner fugasitetskoeffisienten som funksjon av  $(T, V, \mathbf{n})$ , er generelt tettheten, og kompresjonsfaktoren forskjellig i de to fasene. Likevektskriteriet blir da

$$\begin{aligned} x_i^\alpha \phi_i^\alpha(T, p, \mathbf{n}) &= x_i^\beta \phi_i^\beta(T, p, \mathbf{n}) \\ \ln x_i^\alpha + \ln \phi_i^\alpha(T, p, \mathbf{n}) &= \ln x_i^\beta + \ln \phi_i^\beta(T, p, \mathbf{n}) \\ \ln x_i^\alpha + \ln \phi_i^\alpha(T, V, \mathbf{n}) - \ln Z^\alpha &= \ln x_i^\beta + \ln \phi_i^\beta(T, V, \mathbf{n}) - \ln Z^\beta \\ \ln x_i^\alpha + \ln \phi_i^\alpha(T, V, \mathbf{n}) - \ln \frac{pV_m^\alpha}{RT} &= \ln x_i^\beta + \ln \phi_i^\beta(T, V, \mathbf{n}) - \ln \frac{pV_m^\beta}{RT} \\ \ln x_i^\alpha + \ln \phi_i^\alpha(T, V, \mathbf{n}) - \ln V_m^\alpha &= \ln x_i^\beta + \ln \phi_i^\beta(T, V, \mathbf{n}) - \ln V_m^\beta. \end{aligned} \quad (55)$$

Vi er altså nødt til å holde tunga rett i munnen vedrørende om vi jobber i  $(T, V, \mathbf{n})$  eller  $(T, p, \mathbf{n})$ .

## 9 Excessmodeller: Å beregne en aktivitetskoeffisient

Frem til nå har du antakelig komfortabelt tenkt at aktivitets- og fugasitetskoeffisienter er sånn ca. det samme. I praksis er de også ofte det, men det er noen essensielle forskjeller. Denne seksjonen skal forsøke å overbevise deg om at aktivitetskoeffisienter er vesentlig forskjellige fra fugasitetskoeffisienter fordi de *ikke har noe med en tilstandsligning å gjøre*. Det kommer av at når vi jobber med aktivitetskoeffisienter bruker vi typisk en annen standardtilstand enn når vi bruker fugasiteter.

La oss definere aktivitetskoeffisienten til en forbindelse gjennom

$$\mu_i(T, p, \mathbf{x}) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i \gamma_i, \quad (56)$$

hvis du er våken legger du kanskje merke til at standardtilstanden  $\mu_i^*(T, p)$  er en funksjon av *både* trykk og temperatur. Dette er typisk det kjemiske potensialet til den rene forbindelsen *i væskefase* ved et gitt trykk og temperatur.

Dette er en fornuftig standardtilstand å bruke når vi skal regne på veldig ikke-ideelle *blandinger* som er langt fra å være i gassfase. Vi kan bruke tilstandsligninger og fugasiteter til dette også, men det viser seg å være veldig vanskelig å lage gode tilstandsligninger for ting som elektrolyttløsninger, metallsmelter, slaggfaser, polymersmelter og fastfaseblandinger (legeringer).

Utgangspunktet vårt nå er altså en ideell blanding, som har kjemisk potensial

$$\mu_i^{ib}(T, p, \mathbf{x}) = \mu_i^*(T, p) + RT \ln x_i. \quad (57)$$

I praksis behandler vi ofte ting som modelleres med aktivitetskoeffisienter som inkompressible, slik at

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{x}} \stackrel{\text{inkompressibel}}{=} 0, \quad (58)$$

og så sløyfer vi trykk som variabel.

Forskjellen på det reelle kjemiske potensialet og det kjemiske potensialet til en ideell blanding kaller vi *ekscess* kjemisk potensial, for å tydelig skille det fra *residuell* kjemisk potensial fra forrige seksjon. Vi skriver da

$$\mu_i - (\mu_i^* + RT \ln x_i) = RT \ln \gamma_i = \mu_i^E, \quad (59)$$

og på samme måte som vi kan beregne residualbidraget til entropi, Helmholtz energi osv. kan vi beregne ekscess entropi, Helmholtz energi, og alle andre tilstandsvariabler.

Mens alle fugasiteter som noen gang har blitt beregnet har kommet fra en tilstandslikning, kommer aktivitetskoeffisienter fra en rekke forskjellige modeller. Sammen kalles disse *aktivitetskoeffisientmodeller*. Den enklest tenkelige aktivitetskoeffisientmodellen, er den ideelle blandingsmodellen, som bare sier  $\gamma_i = 1$ , litt som ideell gasslov i tilstandslikningverden.

I det som følger skal vi introdusere et par vanlige aktivitetskoeffisientmodeller.

## 9.1 Den regulære blandingsmodellen

En annen ganske vanlig modell er den *regulære blandingsmodellen*. Den baserer seg på å skrive blandingsentalpien<sup>5</sup> som

$$\Delta_{mix}H = n \sum_i \sum_{j>i} \Omega_{ij} x_i x_j, \quad (60)$$

som for en binær blanding kanskje er mer gjenkjennelig som

$$\Delta_{mix}H = n\Omega_{12}x_1x_2. \quad (61)$$

Samtidig sier den regulære blandingsmodellen at blandingsentropien er ideell, altså

$$\Delta_{mix}S = -nR \sum_i x_i \ln x_i. \quad (62)$$

Da har vi til sammen

$$\begin{aligned} H &= \sum_i H_i^* + \Delta_{mix}H \\ S &= \sum_i S_i^* + \Delta_{mix}S, \end{aligned} \quad (63)$$

som vi kan plugge inn i  $G = H - TS$ , for å finne ekscess Gibbs energi som

$$G = H - TS = \underbrace{\sum_i H_i^* - TS_i^*}_{\text{ideell blanding}} + \Delta_{mix}S + \underbrace{\Delta_{mix}H}_{G^E}. \quad (64)$$

hvis vi deriverer med hensyn på moltall finner vi

$$RT \ln \gamma_k = \mu_k^E \equiv \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right) = \sum_i \sum_{j>i} \Omega_{ij} (\delta_{ik} x_j + \delta_{jk} x_i - x_i x_j), \quad (65)$$

hvor  $\delta_{ij}$  er Kronecker deltaet. Dette uttrykket er kanskje mer gjenkjennelig for en binær blanding, hvor det reduserer til

$$RT \ln \gamma_i = \Omega_{12}(1 - x_i)^2. \quad (66)$$

Poenget er uansett at der hvor vi for fugasiteter begynte med å se på forskjellen mellom en ideell gass og et reelt fluid (gass eller væske), begynte vi for aktivitetskoeffisienten med å se på forskjellen mellom en

---

<sup>5</sup>Som er null for en ideell blanding.

reell og en ideell blanding. Sistnevnte er veldig lite nyttig for gasser, som praktisk talt alltid er særdeles kompressible, nesten helt ideelle blandinger, mens førstnevnte er veldig vanskelig å få til for veldig ikke-ideelle blandinger.

Den regulære blandingsmodellen kan vi for eksempel bruke til å beregne sammensetningen til en olje- og en vannaktig væskefase som skiller seg, eller avgjøre ved hvilken temperatur de skiller seg. Den kan også være fin for å se på metallsmelter eller polymersmelter.

## 9.2 Debye-Hückel modellen

Dette er en modell som er mye brukt for elektrolytter. Jeg husker ikke utledningen eller den mest generelle formen av den på stående fot, men jeg skal hoste opp at i fortynnede elektrolyttløsninger er aktivitetskoeffisienten til ionene godt beskrevet av

$$\ln \gamma_{\pm} = -z^{-}z^{+} \frac{AT^{-3}\sqrt{I}}{T^{1/2} + BT^{-1}\sqrt{I}}, \quad I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2, \quad (67)$$

når vi definerer aktivitetskoeffisienten gjennom

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \gamma_i c_i, \quad (68)$$

altså har vi brukt konsentrasjon i stedet for molfraksjon.

Du kan lese om Debye-Hückels grenselov mange steder. Det viktige poenget jeg vil få frem her er at denne aktivitetskoeffisienten, som andre aktivitetskoeffisienter, ikke har noe med en tilstandslikning å gjøre. Uttrykket over utledes ved å ta helt andre hensyn enn å se på avviket fra en ideell gass.

Denne modellen er fin når man regner på elektrokjemiske celler, eller andre systemer hvor man har sånn passe fortynnede elektrolytter til stede.

## 10 Å sette ting sammen: $\gamma - \phi$ modeller

Hvis du er veldig skarp har du kanskje lurt på noe nå: "Vi snakker om likevekt, men hvor ble det av Raoult's lov?" Svaret kommer her:

For di tilstandslikninger er veldig gode for gassfaser, men ofte ikke gode for svært ikke-ideelle væskefaser, eller fastfaser.<sup>6</sup> Kan vi bestemme oss for å modellere væskefasen med en aktivitetskoeffisientmodell, og gassfasen med en tilstandslikning. Da får vi en såkalt  $\gamma - \phi$  modell.<sup>7</sup>

Den enklest tenkelige  $\gamma - \phi$  modellen får vi ved å ta den enklest tenkelige aktivitetskoeffisientmodellen (ideell blanding) og sette den sammen med den enklest tenkelige tilstandslikningen (ideell gasslov).

Da er gass-væske likevekten gitt ved

$$\mu_i^g = \mu_i^l$$

$$\mu_i^{\circ} + RT \ln \frac{y_i p}{p^{\circ}} = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (69)$$

hvor vi bruker  $y_i$  for molfraksjoner i gassfase, og  $x_i$  for molfraksjoner i væskefase. De to standardtilstandene ( $\mu_i^{\circ}(T)$ , ren gass ved temperaturen  $T$ , og  $\mu_i^*(T, p)$ , ren væske ved  $T, p$ ) er relatert ved

$$\mu_i^{\circ}(T) + RT \ln \frac{p^*}{p^{\circ}} = \mu_i^*(T, p^*), \quad (70)$$

<sup>6</sup>De er helt fine for ting som olje-vann blandinger eller liknende, men kan fort bli dårlige for ting som en mettet saltløsning eller en metallsmelt.

<sup>7</sup>Navnet kommer naturligvis av at den ene fasen modelleres med en aktivitetskoeffisient ( $\gamma$ ), mens den andre med en fugasitetskoeffisient ( $\phi$ ).

hvor  $p^*$  er damptrykket til den rene forbindelsen ved temperaturen  $T$ . Vi setter inn dette og får

$$\begin{aligned}\mu_i^\circ + RT \ln \frac{y_i p}{p^\circ} &= \mu_i^* + RT \ln x_i \\ RT \ln \frac{y_i p}{p^\circ} &= \mu_i^* - \mu_i^\circ + RT \ln x_i \\ RT \ln \frac{y_i p}{p^\circ} &= RT \ln \frac{p^*}{p^\circ} + RT \ln x_i \\ y_i p &= x_i p^*,\end{aligned}\tag{71}$$

som er Raoult's lov!

Raoult's lov er altså hverken en aktivitetskoeffisientmodell, eller en tilstandslikning, men den enklest tenkelige  $\gamma$ - $\phi$  modellen!

## 11 Sammendrag

Om noen faktisk leser helt hit blir jeg litt imponert, her kommer uansett et lite sammendrag:

Hvis det er noe jeg håper du har fått ut av å lese dette skrivet er det

- Likevektskriteriet (i tillegg til at trykk og temperatur i alle faser må være likt) kan alltid formuleres som

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta, \quad \forall \quad i\tag{72}$$

- For å bruke dette kriteriet til å gjøre praktiske beregninger er vi nødt til å beregne de kjemiske potensialene på en eller annen måte.
- Vi kan bruke en tilstandslikning for å beregne fugasitetskoeffisienter i gass- og væskefaser,<sup>8</sup> og på den måten finne det kjemiske potensialet.
  - Da må vi huske å holde styr på om vi jobber i  $TVn$  eller  $Tpn$ .
- Vi kan bruke en aktivitetskoeffisientmodell for å beregne aktivitetskoeffisienter. Disse har lite eller ingenting med tilstandslikninger å gjøre.
  - Vi må huske å holde styr på om vi bruker en molfraksjonsbasert aktivitetskoeffisient eller en konsentrasjonsbasert aktivitetskoeffisient. Begge går fint.
- Vi bruker forskjellige standardtilstander til forskjellige formål. Ofte kansellerer de når vi gjør beregninger, men for å forstå en modell kan det ofte være fint å forstå hva standardtilstanden i modellen er.
- Vi kan sette sammen aktivitetskoeffisientmodeller og tilstandslikninger for å lage  $\gamma$ - $\phi$  modeller.
- Det finnes en hel skog av tilstandslikninger og aktivitetskoeffisientmodeller der ute. Hvis du vil lese deg opp på noe kult kan du se på
  - $\gamma$  : UNIFAC (Universal Quasichemical Functional-group Activity Coefficients)
  - $\phi$  : SAFT (Statistical Associating Fluid Theory)
  - $\gamma$  : NRTL (Non-Random Two-Liquid)
  - $\phi$  : TC-PR (Translated Consistent Peng-Robinson)
  - $\gamma$  : UNIQUAC (Universal Quasichemical)
  - $\phi$  : CPA (Cubic Plus Association)

---

<sup>8</sup>Og kanskje mer.

## 12 Fasekonvolutter

Det er mange som sliter med å se sammenhengen mellom de forskjellige fasekonvoluttene for tofasesystem. Denne seksjonen kommer forhåpentligvis til å hjelpe noen med å visualisere sammenhengen mellom  $Pxy$ -,  $Txy$ - og  $TP$ -konvolutter bedre. De er nemlig bare forskjellige projeksjoner, eller utsnitt av den samme konvolutten i tre dimensjoner. Har vi mer enn to komponenter får vi flere enn tre dimensjoner, og ting blir grusomt vanskelig å visualisere på papir. Forhåpentligvis hjelper denne seksjonen deg med å få en konseptuell forståelse som lar deg tenke på fasekonvolutter og flash-beregninger i multikomponente system som en utvidelse av det vi ser på her til flere dimensjoner.

### 12.1 Hele fasekonvolutten

Figur 7 viser fasekonvolutten, fargekodet etter sammensetning (7a), temperatur (7b) og trykk (7c) for å forsøke å hjelpe deg med å visualisere hvordan flaten ser ut. For å virkelig se dette er det selvfølgelig en fordel å ha en figur man kan snu og vende på. Koden jeg har brukt for å lage figurene ligger på [https://github.com/vegardjervell/phaseenvelopes\\_3d](https://github.com/vegardjervell/phaseenvelopes_3d). Spør meg hvis repoet ikke finnes lenger når du leser dette så sender jeg deg koden hvis fortsatt har den liggende.

Overbevis deg selv om at alle Figur 7a, 7b, og 7c viser samme konvolutt, bare med forskjellig fargekoding og sett fra litt forskjellige vinkler. Se på  $T$ - og  $p$ - aksene for å hjelpe deg selv med å orientere deg i forhold til hvilken vinkel du ser på konvolutten fra.

Den tydelige linjen i figurene (i en annen farge enn flaten) indikerer den kritiske linjen. Merk at den treffer kritisk punkt for de to rene komponentene ved  $z = 0$  og  $z = 1$ .

I de kommende underseksjonene skal vi "skjære ut" utsnitt av denne tredimensjonale konvolutten for å generere de  $Pxy$ -,  $Txy$ - og  $TP$ -konvoluttene du forhåpentlig kjenner bedre igjen.

### 12.2 TP-projeksjoner

Figur 1 viser hvordan vi kan "kutte" den tredimensjonale konvolutten for å lage  $TP$ -konvoluttene vi har sett før (Figur 2). Den kritiske linjen er indikert i begge figurer, for å viser hvordan kritisk punkt avhenger av sammensetning.

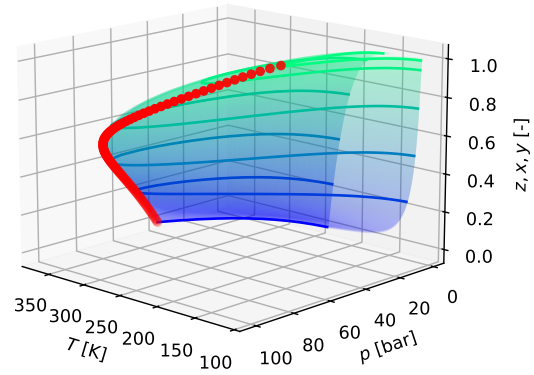
Legg merke til at for de rene komponentene ( $z = 0$  og  $z = 1$ ) "kollapser" konvolutten til en enkelt linje, og gir det kjente  $TP$ -diagrammet, eller damptrykksdiagrammet, for en ren komponent. Legg også merke til hvordan den kritiske linjen treffer det kritiske punktet for de to rene komponentene (enden av damptrykkslinjene for de rene komponentene).

### 12.3 Pxy-projeksjoner

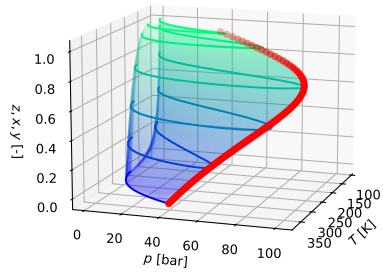
Figur 3 viser hvordan vi kan "kutte" den tredimensjonale konvolutten for å lage  $Pxy$ -konvoluttene vi har sett før (Figur 4).

### 12.4 Txy-projeksjoner

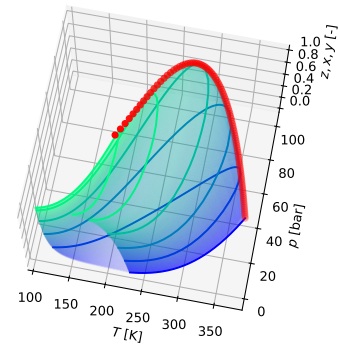
Figur 3 viser hvordan vi kan "kutte" den tredimensjonale konvolutten for å lage  $Txy$ -konvoluttene vi har sett før (Figur 6).



(a)



(b)

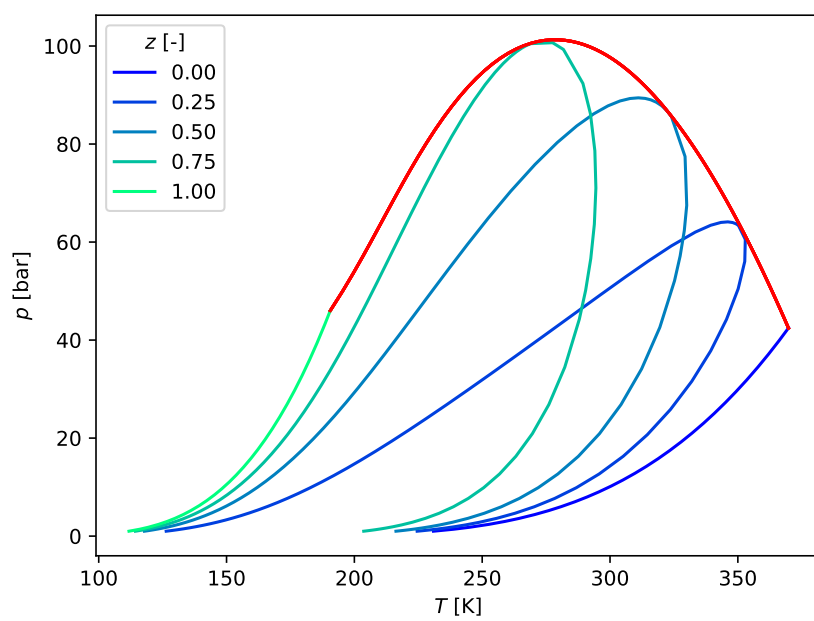


(c)

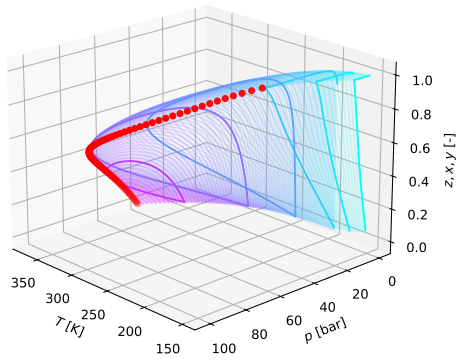
(d)

Figur 1: Utsnitt av den tredimensjonale konvolutten i plan parallelt med  $TP$ -planet, sett fra forskjellige vinkler. Disse utsnittene gir  $TP$ -konvoluttene vist i Figur 2.

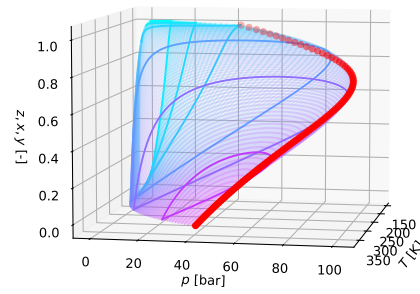




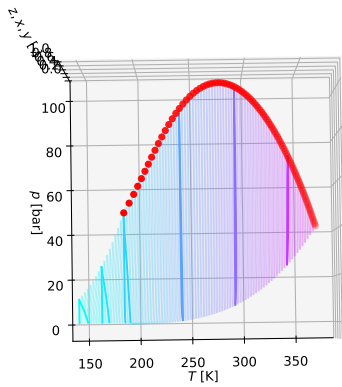
Figur 2:  $TP$ -konvolutter, lagd ved å ta utsnitt av fasekonvolutten i plan parallelt med  $TP$ -planet, som vist i Figur 2.



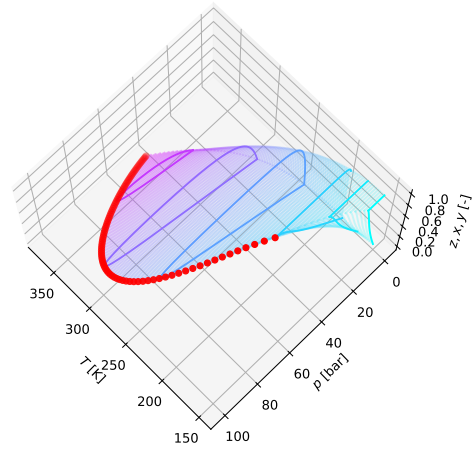
(a)



(b)

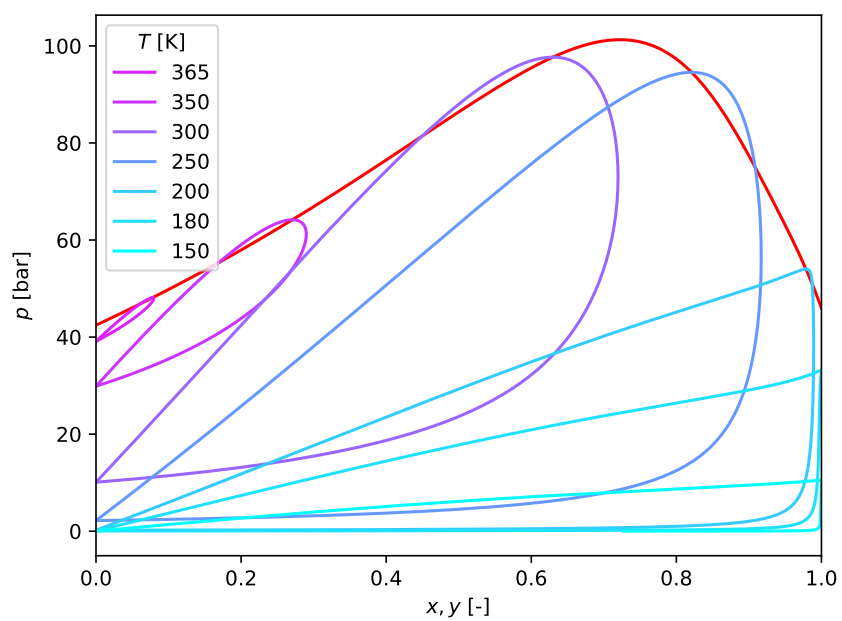


(c)

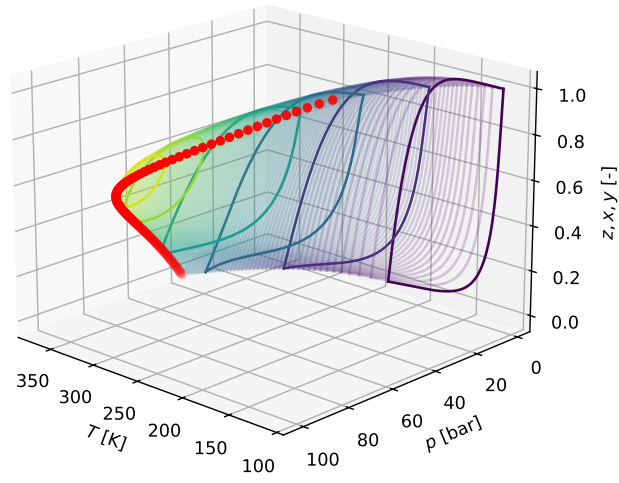


(d)

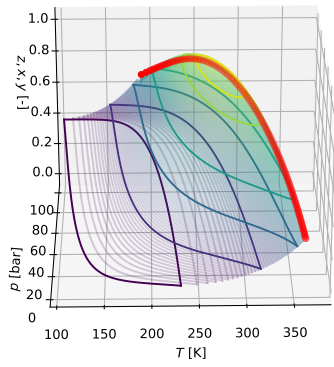
Figur 3: Utsnitt av den tredimensjonale konvolutten i plan parallelt med  $Pz$ -planet, sett fra forskjellige vinkler. Hvert av disse utsnittene gir et av  $Pxy$ -diagrammene vist i Figur 4.



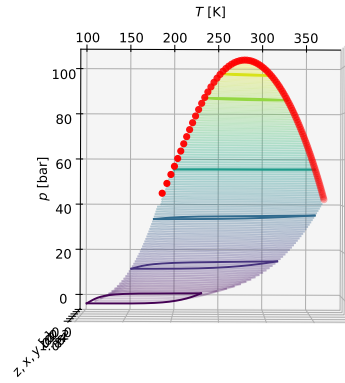
Figur 4: Utsnittene fra Figur 3 gir  $Pxy$ -diagrammene vi har sett før.



(a)

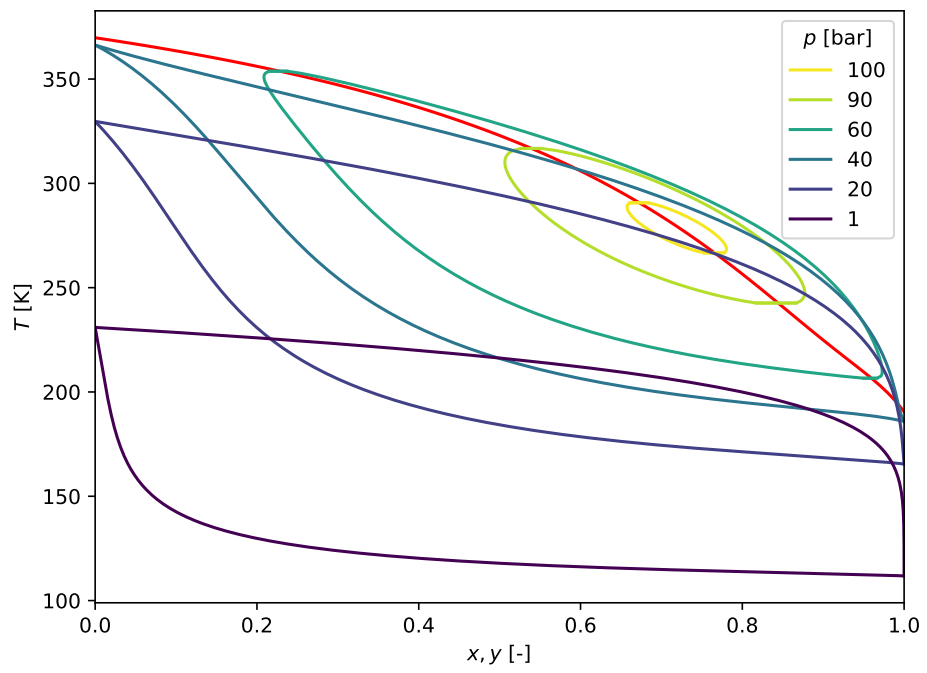


(b)

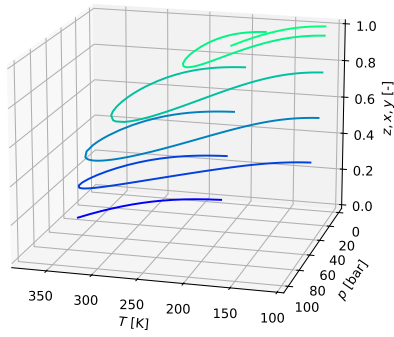


(c)

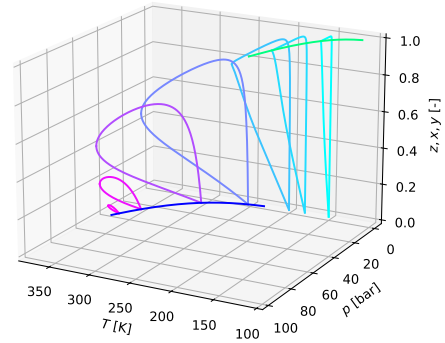
Figur 5: Utsnitt av den tredimensjonale konvolutten i plan parallelt med  $Tz$ -planet, sett fra forskjellige vinkler. Hvert av disse utsnittene gir et av  $Txy$ -diagrammene i Figur 6.



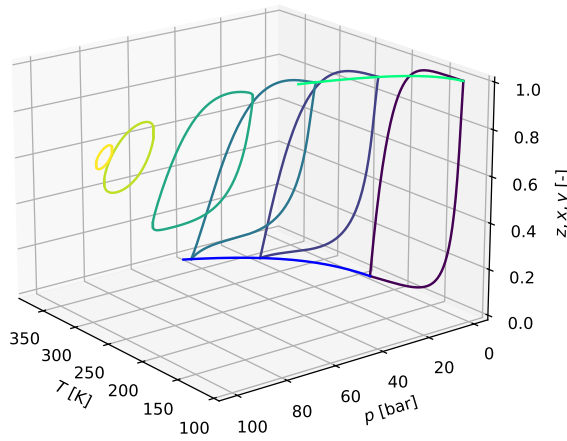
Figur 6: Utsnittene fra Figur 3 gir  $Txy$ -diagrammene vi har sett før.



(a)



(b)



(c)

Figur 7: Fasekonvolutten til et binært system i tre dimensjoner. Fargekodet etter sammensetning (a), temperatur (b) og trykk (c). Se litt på disse og prøv å visualisere flaten, og kjenne igjen de forskjellige todimensjonale projeksjonene av fasekonvolutten.