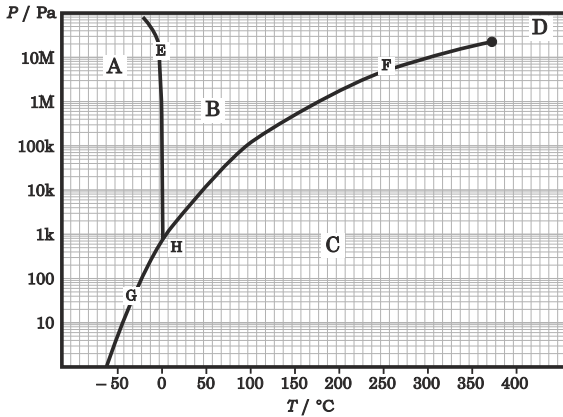


1. A következő ábrán a víz fázisdiagramját tanulmányozhatjuk. Az ábrán bizonyos állapotokat betűk jelölnek, ezen állapotok jellemzői közül pedig néhányat felsorol az ábra alatti táblázat.

- Egészítsük ki értelemszerűen a táblázat adatait!
- Jelöljük be a következő folyamat útját a diagramon: 1 kg jeget légköri nyomáson előbb megolvasztunk, majd a keletkezett vizet (továbbra is légköri nyomáson) tovább melegítjük, elforraljuk, majd a kapott gőzt még tovább melegítjük, egészen 150 °C-ig. Ezután a nyomást – most a hőmérsékletet állandó értéken, 150 °C-on tartva – 1 MPa-ra növeljük. Milyen halmazállapotú a víz a kísérlet végén?



Állapot jele	Egyensúlyi fázis(ok)	Fázisátmenet neve	Szab. fokok száma
B	folyadék	—	1
?	?	forrás/lecsapódás	?
?	?	—	0
?	szilárd + gáz	?	?
A	?	—	?
?	?	?	1
?	szuperkritikus fluidum	—	?
?	gáz (gőz)	—	?

2. Az Internet segítségével keressük meg egy olyan egykomponensű rendszer fázisdiagramját, amely egynél több szilárd fázist is feltüntet! Hasonlóan az 1. feladatban látottakhoz, nevezzük el a fázisokat és fázisátmeneteket!

- A metanol hármasponti nyomása és hőmérséklete $P_3 = 0,2 \text{ mPa}$ és $T_3 = 175,610 \text{ K}$; a folyékony és a szilárd metanol sűrűsége ezen a nyomáson és hőmérsékleten rendre $\rho_f = 0,7918 \text{ g cm}^{-3}$ és $\rho_{sz} = 0,7802 \text{ g cm}^{-3}$. Rajzoljuk fel a metanol fázisdiagramját a hármaspont egy olyan szűk környezetében, ahol a $P-T$ síkon a fázishatárokat jelző görbék egyenletei lineáris közelítésben még jól számíthatók! A folyékony metanol párolgáshője $\Delta_{pár}h = 35,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, olvadáshője $\Delta_{olv}h = 3,173 \text{ kJ mol}^{-1}$ a hármaspont közelében.
- A benzol hármasponti nyomása és hőmérséklete $P_3 = 4,83 \text{ kPa}$ és $T_3 = 278,5 \text{ K}$; a folyékony és a szilárd benzol sűrűsége ezen a nyomáson és hőmérsékleten rendre $\rho_f = 0,869 \text{ g cm}^{-3}$ és $\rho_{sz} = 0,941 \text{ g cm}^{-3}$. Rajzoljuk fel a benzol fázisdiagramját a hármaspont egy olyan szűk környezetében, ahol a $P-T$ síkon a fázishatárokat jelző görbék egyenletei lineáris közelítésben még jól számíthatók! A folyékony benzol párolgáshője $\Delta_{pár}h = 33,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, olvadáshője $\Delta_{olv}h = 9,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ a hármaspont közelében.
- Egy folyadék egyensúlyi gőznyomását 0,2 atm-nak találtuk 300 K hőmérsékleten. Feltéve, hogy a gőz ideális-ként kezelhető, illetve, hogy a moláris gőztérfogathoz képest a folyadék moláris térfogata elhanyagolható, becsüljük meg azt a hőmérséklet értéket, amelyen az egyensúlyi gőznyomás kétszeresére nő! A párolgási entalpia értéke $\Delta_{pár}h = 40 \text{ kJ mol}^{-1}$, a hőmérséklettől függetlenül.
- Az oxigén és a kéjgáz normális forráspontjainak értékei: $T_{\text{forr}, \text{N}_2\text{O}} = -88,4 \text{ °C}$ és $T_{\text{forr}, \text{O}_2} = -182,95 \text{ °C}$. Becsüljük meg párolgáshőjüket a Trouton-szabály alkalmazásával! Adjunk becslést kritikus hőmérsékletükre is előbb a Landau-közelítés, majd a Guldberg-szabály alapján! Ellenőrizzük számításainkat a kritikus hőmérsékletek irodalmi értékeinek megkeresésével! (Ne essünk kétségbe: a Guldberg-szabály durva ökölszabály, a Landau-közelítésben pedig túl sok magas fokszámú tagot hanyagoltunk el ahhoz képest, hogy milyen távol vagyunk a kritikus ponttól! Mindazonáltal vegyük észre, hogy a Landau-közelítés általában jó felső korlátot határoz meg a kritikus hőmérséklet értékére.)

Emlékeztetőül.

- Két (α és β) fázis $P-T$ síkbeli koegzisztenciagörbéjének $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} s}{\Delta_{\alpha}^{\beta} v} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} h}{T \Delta_{\alpha}^{\beta} v}$ alakú differenciálegyenletét Clapeyron-egyenletnek hívjuk.
- Ha két, egymással egyensúlyban lévő fázis egyike légnemű, továbbá a kondenzált fázis térfogata elhanyagolhatóan kicsi a gáz fázis térfogatához képest, valamint a gázfázisról feltételezzük, hogy közelítőleg érvényes rá az ideális gázok állapotegyenlete, akkor a Clapeyron-egyenletből a Clausius–Clapeyron-egyenlethez jutunk, amely $\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{pár}h}{RT^2}$ alakú. A Clausius–Clapeyron egyenlettel leírható koegzisztenciagörbék két, egymástól nem túlságosan távol lévő pontjára (amelyeket rendre P_1 és P_2 nyomás, illetve T_1 és T_2 hőmérséklet értékek jellemeznek, és ahol a párolgási entalpia értéke még jó közelítéssel egyező), föl lehet írni a Clausius–Clapeyron egyenlet integrális alakját is: $\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{pár}h}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$. Ez utóbbi alakot néha Antoine-egyenletnek is hívjuk.
- A Gibbs-féle fázisszabály kimondja, hogy ha egy egyensúlyi termodinamikai rendszerben a komponensek száma K , az egyensúlyban jelenlévő fázisok száma pedig F , akkor a rendszer Sz szabadsági fokainak száma (a függetlenül változtatható intenzív paraméterek száma): $Sz = K + 2 - F$.
- Folyadék-gőz egyensúlyokra a párolgási entalpia értékét igen gyakran a hőmérséklettől függetlennek tekintjük. Ez azonban, különösen magasabb hőmérsékleteken nem helyes, hiszen intuíciónk is azt súgja: ahogy a hőmérséklettel egyre inkább tartunk a kritikus hőmérséklethez, a párolgási entalpia úgy csökken, majd – éppen a kritikus hőmérsékleten – igen gyorsan nullává válik (oly gyorsan, hogy $\left. \frac{\partial \Delta_{pár}h}{\partial T} \right|_{T=T_{kr}} = -\infty$). Lev Davidovics Landau statisztikus mechanikai megfontolások alapján, elméleti úton levezette, hogy a párolgási entalpia hőmérsékletfüggése a kritikus ponthoz közel a $\Delta_{pár}h = 6RT_{kr} \sqrt{1 - \frac{T}{T_{kr}}} + O(2)$ egyenlettel írható le.
- Frederick Thomas Trouton ír fizikus a XIX. század végén különböző folyadékok párolgását vizsgálva megállapította, hogy a forráshő és a forrási hőmérséklet hányadosa (vagyis: a párolgási entrópia) sok folyadékra (pl. benzol, toluol, stb.) meglepő módon közel azonos érték: $\Delta_{pár}h \approx 10,5R$. Ez az ún. Trouton-szabály természetesen csak hozzávetőleges jellegű és bizonyos anyagokra (főképp, amelyek halmazában hidrogénkötések is előfordulnak), egyáltalán nem is működik.
- Cato Maximilian Guldberg norvég tudós nem mellékesen a tömeghatás törvényének egyik felfedezője, de itt nem ezért említjük. A róla elnevezett Guldberg-szabály durva ökölszabály: kimondja, hogy a folyadékok abszolút hőmérsékleti skálán vett normális (azaz légköri nyomáson mért) forráspontja kritikus hőmérsékletük $2/3$ -a.

Néhány példa megoldása.

3. feladat. Mivel maga a hármaspont adott, a fázisdiagram a hármaspont körüli szűk tartományának felrajzolásához elegendő a koegzisztencia-görbék meredekségének megadása (a Clapeyron-egyenlet alapján). Ehhez a fázisátmeneteket jellemző entalpiaváltozásokra és moláris térfogatváltozásokra (azaz a fázisok moláris térfogatának különbségére) van szükségünk. Mivel két moláris entalpiaváltozás adott, kihasználhatjuk, hogy az entalpia potenciálfüggvény, amelynek körintegrálja egy, a hármaspontot körülvevő, végtelen kis sugarú körre zérus (ld. az ábrát). Ebből következik, hogy $\Delta_{\text{szub}}h = \Delta_{\text{pár}}h + \Delta_{\text{olv}}h = 38,373 \text{ kJ mol}^{-1}$. Mivel a folyadék és a szilárd fázis ρ sűrűsége adott, ezekre a moláris térfogatot a $v = \frac{M}{\rho}$ összefüggésből ki tudjuk számítani, ahol $M = 32 \text{ g mol}^{-1}$ a metanol moláris tömege. Így $v_f = 40,414 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ és $v_{sz} = 41,015 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Az olvadásra tehát $\Delta_{\text{olv}}v = -0.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Gőzre vonatkozó sűrűség adatunk nincs, de itt élhetünk azzal a feltételezéssel, hogy a gőz ideális gázként viselkedik, és így $v_g = \frac{RT_3}{P_3} = 7,3 \cdot 10^6 \text{ m}^3 / \text{mol}^{-1}$. Láthatólag ez igen nagy szám, így akár a szilárd anyag, akár a folyadék párolgásánál feltételezhetjük, hogy a moláris térfogatváltozás gyakorlatilag megegyezik a gőz moláris térfogatával. A három koegzisztencia-görbe meredeksége ezekből az adatokból:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dP}{dT}\right)_{fg} &= \frac{\Delta_{\text{pár}}h}{T_3 v_g} = 27,46 \text{ } \mu\text{Pa K}^{-1} \\ \left(\frac{dP}{dT}\right)_{szg} &= \frac{\Delta_{\text{szub}}h}{T_3 v_g} = 29,93 \text{ } \mu\text{Pa K}^{-1} \\ \left(\frac{dP}{dT}\right)_{szf} &= \frac{\Delta_{\text{olv}}h}{T_3 \Delta_{\text{olv}}v} = -30,07 \text{ MPa K}^{-1} \end{aligned}$$

A fázisdiagram felrajzolásának egy lehetséges módja tehát:

