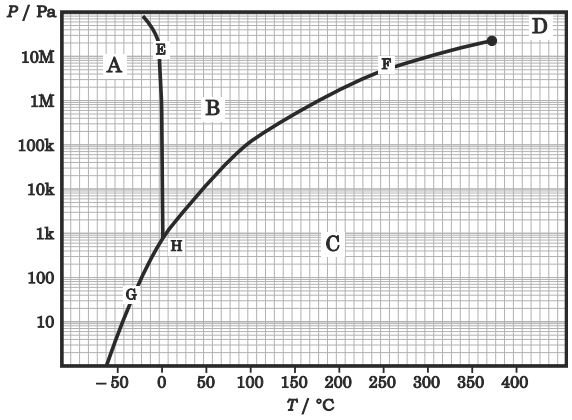
1. A következő ábrán a víz fázisdiagramját tanulmányozhatjuk. Az ábrán bizonyos állapotokat betűk jelölnek, ezen állapotok jellemzői közül pedig néhányat felsorol az ábra alatti táblázat.
   a) Egészítsük ki értelemszerűen a táblázat adatait!
   b) Jelöljük be a következő folyamat útját a diagramon: *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	—	?
?	?	forrás/lecsapódás	1
?	?	—	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!
3. A metanol hármasponti nyomása és hőmérséklete $P_3 = 0{,}2$ mPa és $T_3 = 175{,}610$ K; a folyékony és a szilárd metanol sűrűsége ezen a nyomáson és hőmérsékleten rendre $\varrho_\mathrm{f} = 0{,}7918$ g cm^{-3} és $\varrho_\mathrm{sz} = 0{,}7802$ 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 $\Delta_\mathrm{pár}h = 35{,}2$ kJ mol^{-1}, olvadáshője $\Delta_\mathrm{olv}h = 3{,}173$ kJ mol^{-1} a hármaspont közelében.
4. A benzol hármasponti nyomása és hőmérséklete $P_3 = 4{,}83$ kPa és $T_3 = 278{,}5$ K; a folyékony és a szilárd benzol sűrűsége ezen a nyomáson és hőmérsékleten rendre $\varrho_\mathrm{f} = 0{,}869$ g cm^{-3} és $\varrho_\mathrm{sz} = 0{,}941$ 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 $\Delta_\mathrm{pár}h = 33{,}9$ kJ mol^{-1}, olvadáshője $\Delta_\mathrm{olv}h = 9{,}9$ kJ mol^{-1} a hármaspont közelében.
5. Egy folyadék egyensúlyi gőznyomását 0,2 atm-nak találtuk 300 K hőmérsékleten. Feltéve, hogy a gőz ideálisként 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 $\Delta_\mathrm{pár}h = 40$ kJ mol^{-1}, a hőmérséklettől függetlenül.
6. Az oxigén és a kéjgáz normális forráspontjainak értékei: $T_{\mathrm{forr},\mathrm{N_2O}} = -88{,}4$ °C és $T_{\mathrm{forr},\mathrm{O_2}} = -182{,}95$ °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 $\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_\alpha^\beta s}{\Delta_\alpha^\beta v} = \frac{\Delta_\alpha^\beta h}{T\Delta_\alpha^\beta v}$ 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 $\frac{1}{P}\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}\ln P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_\mathrm{pár}h}{RT^2}$ alakú. A Clausius–Clapeyron egyenlettel leírható koegzisztenciagörbék két, egymástól nem túlságosan távol lévő pontjára (amelyeket rendre P_1 és P_2 nyomás, illetőleg 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: $\ln\frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_\mathrm{pár}h}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$. 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 $\left.\frac{\partial\Delta_\mathrm{pár}h}{\partial T}\right|_{T=T_\mathrm{kr}} = -\infty$). *Lev Davidovics Landau* statisztikus mechanikai megfontolások alapján, elméleti úton levezette, hogy a párolgási entalpia hőmérsékletfüggése a kritikus ponthoz közel a $\Delta_\mathrm{pár}h = 6RT_\mathrm{kr}\sqrt{1 - \frac{T}{T_\mathrm{kr}}} + \mathcal{O}(2)$ 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: $\Delta_\mathrm{pár}S \approx 10{,}5R$. Ez az ún. *Trouton-szabály* természetesen csak hozzávetőleges jellegű és bizonyos anyagokra (főképp, amelyek halmazában hidrogénkötések is előfordulnak), egyáltalán nem is működik.

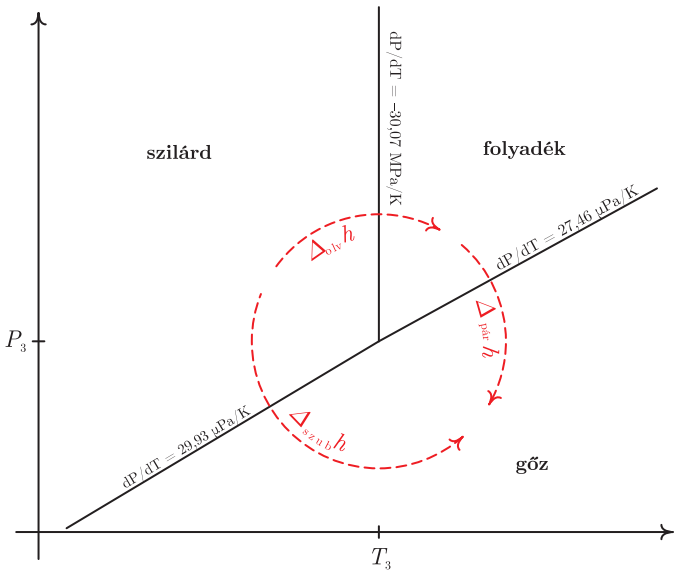
— *Cato Maximilian Guldberg* norvég tudós nem mellékesen a tömeghatás törvényének egyik felfedezője, de itt nem ezért említjük. A róla elnevezett *Guldberg-szabály* durva ökölszabály: kimondja, hogy a folyadékok abszolút hőmérsékleti skálán vett normális (azaz légköri nyomáson mért) forráspontja kritikus 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 $v_{\text{f}} = 40{,}414\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$ és $v_{\text{sz}} = 41{,}015\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$. 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 $v_{\text{g}} = \frac{RT_3}{P_3} = 7{,}3 \cdot 10^6\ \text{m}^3/\ \text{mol}^{-1}$. 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:

$$\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{fg}} = \frac{\Delta_{\text{pár}}h}{T_3 v_{\text{g}}} = 27{,}46\ \mu\text{Pa K}^{-1}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{szg}} = \frac{\Delta_{\text{szub}}h}{T_3 v_{\text{g}}} = 29{,}93\ \mu\text{Pa K}^{-1}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}\right)_{\text{szf}} = \frac{\Delta_{\text{olv}}h}{T_3 \Delta_{\text{olv}}v} = -30{,}07\ \text{MPa K}^{-1}$$

A fázisdiagram felrajzolásának egy lehetséges módja tehát: