

Válasz Dr. Keszei Ernőnek a „Stabilitás és fázisátmenetek kondenzált anyagokban” című doktori értekezésem bírálatára

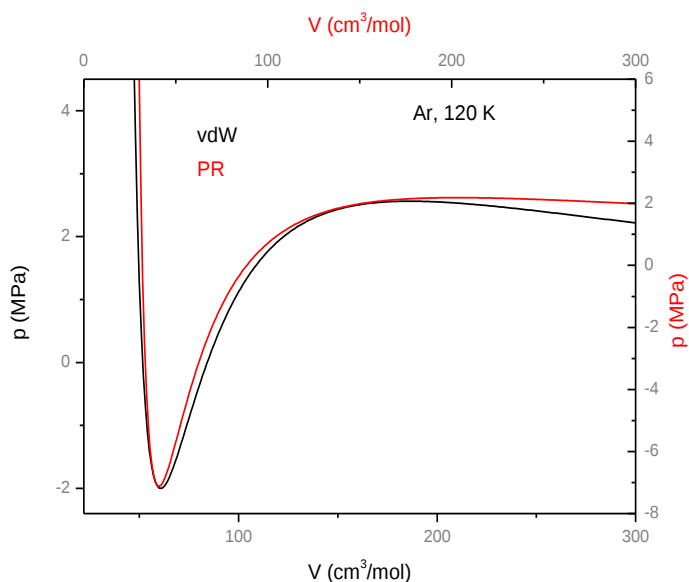
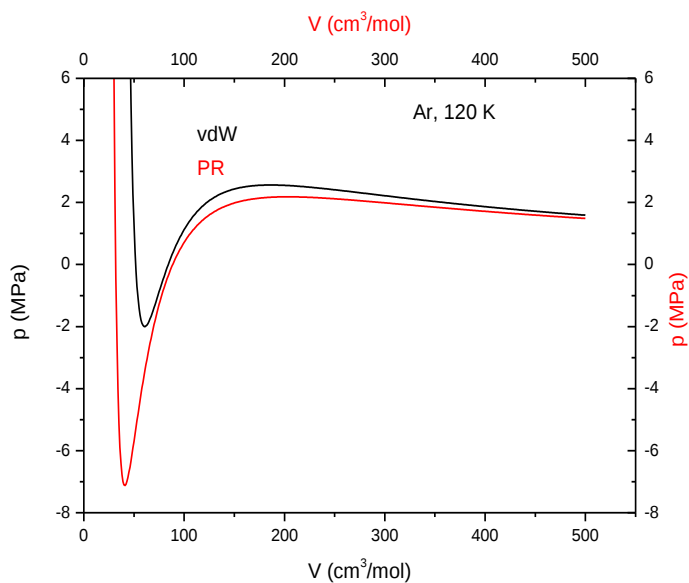
Mindenekelőtt szeretném megköszönni Dr. Keszei Ernőnek, az MTA doktorának a dolgozat gondos átolvasását és értékelését. Külön köszönöm az eredményekkel kapcsolatos elismerő szavait. Kérdéseire és megjegyzéseire az alábbiakban igyekszem választ adni.

Az észrevételek egy része a dolgozat szerkesztésével, a szóhasználattal és a sajtóhibákkal kapcsolatos. Ezekkel a megjegyzésekkel egyetértek és sajnálom, hogy ezeket a hibákat – mint pl. a gondolatjel és a mínuszjel, a tizedespont és tizedesvessző, illetve a dőlt, álló és nagybetűs jelölés kevert használatát - minden igyekezetem ellenére nem sikerült kiszűrni. Az észrevételek közül néhányra tételesen is szeretnék válaszolni.

Mivel a fizikai kémiához a fizika oldaláról jutottam el, ezért különösen ügyeltem a kémiai elnevezésekre. Mindezek dacára sajnos így is lettek a dolgozatban hibák, mint pl. a glicerol, molfrakció, vagy oldat helyett keverék. Remélhetőleg ezek a hibák nem nehezítették a megértést.

A „spinodális” kifejezést igyekeztem kerülni, helyette több helyen a magyar szövegbe jobban illő (bár szintén nem magyar eredetű) „stabilitási határ” kifejezést használtam, de ez egyes esetekben félreértésekhez vezethetett volna (pl. ott, ahol a stabilitási határt egy nukleációs folyamat jelöli ki). Sajnos angol nyelvben is gyakori, hogy nem „spinodal point” vagy „spinodal limit” szerepel, hanem csupán „spinodal”, így a dolgozat szövegében is gyakran elhagytam a jelentéspontosító főnevet.

A Bíráló megjegyezte, hogy a 16. oldalon levő 2.1. (a) ábra teljesen azonosnak látszik az 1.3. ábrával, bár az egyik van der Waals, a másik Peng-Robinson állapotegyenlettel készült. Bár a két állapotegyenlet még egyszerű fluidumokra (mint pl. argon) is jelentősen különböző izotermákat ad (ld. a lenti felső ábrát), sematikus ábrán (ahol a térfogat- és nyomásértékek nincsenek feltüntetve) ezek az izotermák már nagyon hasonlóak lehetnek (ld. a lenti alsó ábrát, ahol a szemléletesség kedvéért a térfogat- és nyomásértékek halványan láthatók).



Az 50. oldalon található „szilárdabb” vagy „rendezettebb” kifejezések elsőre valóban furcsák. A „szilárdabb” kifejezéssel a folyadék-üveg és a folyadék-szilárd átmeneteket, míg a „rendezettebb” kifejezéssel az izotróp-nematikus, illetve izotróp-szilárd átmeneteket próbáltam egy szóval leírni; ez utóbbi használata folyadékkristályoknál elfogadott (pl. a szmektikus vagy a szilárd, kristályos fázis rendezettebb, mint a bizonyos fokig szintén rendezett nematikus fázis).

Az 57. oldalon az ábrákon helytelenül – π szerepel; helyesen π lenne, aminek az értéke negatív (pl. – 0,55 MPa). Ez a hiba később a szövegben is visszaköszön; ennek oka az, hogy a használt egyenletek végleges formája még a mai napig sem alakult ki; néha π szerepel

bennük (aminek az értéke negatív), néha pedig $-\pi$, aminek az értéke pozitív. Itt is elnézést kérek a következetlenségért.

63. oldal, a 3.14. (c) ábrán (és hasonlóképp a 3.12. (a) ábrán) a szelén esetében – a többi anyagtól eltérően – a nagynyomású és magas hőmérsékletű részt nem egy egyenessel, hanem egy másodfokú egyenlettel illesztették. Mivel a tárgyalás szempontjából ez nem volt lényeges, ezért ezt nem tüntettem fel.

71. oldal: Sajnos egyfázisú helyett tévesen egykomponensűt írtam, emiatt lett a szöveg félreérthető. A mondat helyesen „A mérést mindig a homogén, egyfázisú régióból indítottuk, ekkor az oldat átlátszó volt.”

72. oldal: A „hőmérséklet-nyomás tér” és a többi hasonló összetétel a fizikában gyakrabban, a kémiában viszont viszonylag ritkán használ „laborzsargon”; elnézést kérek a használatukért. Helyettük valóban megfelelőbb lett volna a hőmérséklet-nyomás és egyéb diagram elnevezések használata.

78. oldal. Elnézést kérek a „vezetőképesség” és „fajlagos vezetőképesség” kifejezések használatáért. Mivel még az utóbbi években is jelennek meg tankönyvek és hatósági előírások (pl. az ivóvíz tisztaságával kapcsolatos szabványok) amelyek ezeket a mennyiségeket használják, így nehezen kopnak ki a használatból.

100. oldal. A Bírálónak igaza van, az MTA szabályzata szerint az izochor a helyes írásmód, bár még a közelmúltban írt kémia tankönyvekben is találkozhatunk az izokor formával is.

137. oldal: A Bíráló észrevétele helyes, a megfelelő cím a „Negatív nyomás előállítása és mérése” lett volna.

146-147. oldal: Az összes használt állapotegyenlet megfelelő mélységű leírására talán száz oldal sem lett volna elég. A zárt alakban való megadás egyes állapotegyenleteknél (mint pl. a van der Waals állapotegyenlet vagy a Peng-Robinson állapotegyenlet) valóban informatív lett volna, de másoknál – mint pl. a Bíráló által is kiemelt GERG – a zárt alak csupán annyit jelentett volna, hogy a Helmholtz-féle szabadenergiát két részre, ez ideális és egy nem ideális részre felbontva írom fel. Ekkor a nagyon egyszerű egyenlet-alak mögött nem látszott volna az a nagyon komplex, sokszor zárt alakban le sem írható rendszer, amit a tényleges számításoknál felhasználnak. Talán itt a kevesebb több lett volna, az egy-két

mondatos jellemzések helyett inkább csupán egy táblázatban össze kellett volna foglalnom az állapotegyenletek nevét, rövidítését és megadni egy-két hivatkozást rájuk.

Eddig a Bírálnak által felvetett formai kifogásokra válaszoltam, a továbbiakban az érdemi megjegyzéseire és kérdéseire reagálnék, az általa használt számozást megtartva.

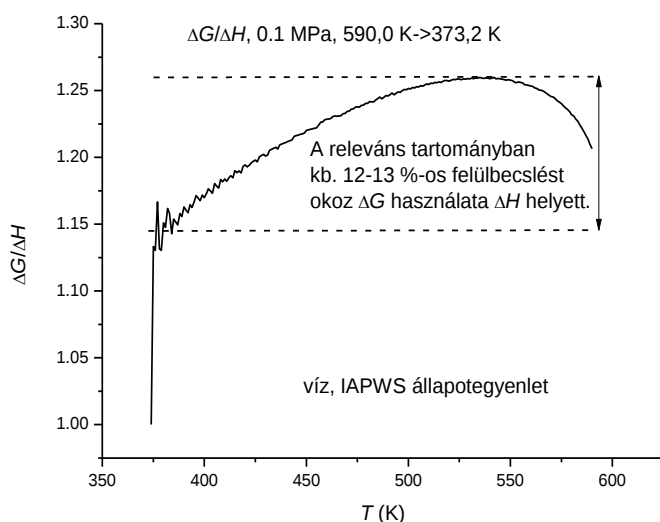
1. A Bírálnak teljes mértékben igaza van abban, hogy lehettem volna következetesebb a „tiltott állapotok”, „senki földje” és „instabil állapotok” megnevezések használatával; kiemelve hogy szerinte az utóbbi lett volna a legmegfelelőbb.

A folyadékok stabilitási határaival foglalkozó szakirodalomban az utóbbi években Eugene Stanley hatására a senki földje (no man's land) megjelölés kezdett elterjedni. Ennek egyik oka az lehet, hogy míg egy instabil állapotot úgy képzelünk el, hogyha a rendszer ebbe az állapotba jut, akkor onnan rögtön el kell kerülnie, addig ezek a senki földje állapotok inkább olyanok, hogy ide nem is juthat el a rendszer (pl. egy gázt hiába húzunk meg, nem juttathatjuk el – 200 MPa nyomású állapotba). Bár ez nem jelenti azt, hogy az instabil állapotok kifejezés nem megfelelő, de ez volt az egyik oka annak, hogy nem ragaszkodtam ehhez a megnevezéshez és nem ezt használtam a témakör bemutatásánál sem. A másik ok az volt, hogy szerettem volna a szöveget kissé változatosabbá tenni, megtartva a tudományos művekben megkövetelt pontosságot; sajnálom, ha ettől helyenként zavarossá vált a dolgozatom.

2. A Bírálnak igaza van, a 38-39. oldalon helytelenül három alkalommal illesztőfüggvény helyett korrelációs függvény szerepel.

3. A 44. oldalon és a 2.12. fejezetben leírt számítások fő célja az volt, hogy megállapítsuk, elpárologhat-e egy csőtörésnél a túlhevített hűtővíz a metastabil (túlhevített) állapotból történő spontán stabilizációkor, azaz lehet-e olyan végállapot, amikor nem marad a sérült csőszakaszban hűtővíz. Sajnos a dolgozatban nem emeltem ki ezt a célt. A leírni kívánt jelenséget (egy 400 mm átmérőjű cső baleset miatti szabálytalan alakú felrepedését, ami után a keletkező gőz egy rosszul definiált hőmérsékletű és nyomású térbe jut ki, és így pl. a térfogati munka sem kiszámítható) nehéz megfogni a termodinamikában használt eszköztárral, így inkább egy felső becslést próbáltam adni az elpárolgó gőz mennyiségére. A Bírálnak teljesen igaza van, azonos típusú mennyiségeket kellett volna összehasonlítani és ezt is tettem volna, ha a folyamat jobban megfogható, így viszont inkább egy durvább felső

becslésnél maradtam. A mellékelt ábrán látható, hogy az egyik vizsgált esetben ez a becslés mekkora hibát okozhatott. Ezt a 12-13 %-ot sajnos a folyamat más részeiben fellépő hibák jelentősen meghaladhatják.



4. A Bíráló jogosan kritizálta azt a gyakorlatot, hogy az eredeti (mért) értékek helyett a belőlük numerikus „deriválással” kapott értékeket illesztettük. Ennek valóban történelmi okai vannak; a deriválás után kevesebb paramétert kellett illeszteni. Az a gyakorlat a számítógépek elterjedése után is népszerű maradt, bár ekkor már nem volt sok értelme. Ráadásul a numerikus deriválással a hibák is növekedhetnek, így a továbbiakban mi sem ezt a módszert fogjuk alkalmazni a mért adatok kiértékelésénél.

5. A Bíráló a 3.8. fejezetben leírt folyadék-folyadék fázisátmenettel kapcsolatos kritikát ötletesnek tartja, de nem teljesen befejezettnek. A kritikával egyetértek. A fejezet alapjául szolgáló cikk az utolsó eredménye volt egy anyagi okokból megszűnt lengyel együttműködésnek. Mivel az együttműködés idén újraéledt, remélhetőleg ezek a kutatások is folytatódnak.

6. Az extrémum megnevezés szigorúan véve valóban csak a minimumra és a maximumra használatos, ebben a Bírálónak teljesen igaza van. Mivel nagynyomású polimeroldatok és elegyek fázisdiagramjainál a hőmérséklet-nyomás és nyomás-hőmérséklet diagramokat egyforma gyakorisággal használják, ezért ragadt rá a független változó maximumára vagy minimumára is az extrémum megnevezés.

7. A becsült paraméterek $X \pm \varepsilon$ alakban történő megadásánál az epszilon az illesztésnél kapott sztenderd hiba; sajnálom hogy ezt nem tüntettem fel a dolgozatban.

8. A 83. oldalon szereplő mondatból első olvasásra nem derül ki, hogy a mechanikai és a termodinamikai spinodális ugyanaz, csak két néven is ismerik. Ezzel a két névvel ezt a stabilitási határt a kétkomponensű fluidumoknál előforduló ún. diffúziós spinodálistól különböztetik meg. Szükségesnek tartottam, hogy mind a két elnevezést megemlítssem, mert az Olvasó mindkét formával találkozhat.

A Bíráló által idézett szövegrészt második felében a következő olvasható: „Ez a fajta mind egy-, mind kétkomponensű folyadékknál megtalálható; jellemzője lehet pl.: $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0$ ” A Bíráló kifogásolja, hogy az említett feltétel (amely az izoterm kompresszibilitás értékének végtelenségét jelenti) nem „lehet” a stabilitás jellemzője, hanem feltétlenül az. Itt a „lehet” használatával nem arra akartam célozni, hogy vagy így van, vagy nem, hanem arra, hogy ezen kívül van még más, mérhető mennyiséggel megadott feltétel is, amivel definiálhatjuk a stabilitást. Ez az izobár fajhő végtelensége, azaz a $\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p = 0$ feltétel. A jobb érthetőség kedvéért a „lehet” kifejezés helyett valószínűleg szerencsésebb lett volna a „definiálható például az alábbi egyenlőséggel:...” kifejezés használata.

9. A gőztáblázatok lineárisnál magasabb fokszámú polinomokkal, illetve „spline” függvényekkel való kiváltására történtek kísérletek. Ekkor általában a különböző hőmérséklet- és nyomástartományokban más-más függvényekkel illesztik a vizsgált mennyiséget, így a határokon „törés” van, ami a számítást néha megzavarja. Amennyiben pedig egy illesztőfüggvényt próbálnak meg a teljes nyomás-hőmérséklet-tartományra használni, akkor a szuperkritikus régió-béli viselkedés miatt ezeknek a függvényeknek nagyon bonyolult formájúnak, illetve nagyon magas fokszámú polinomnak kellene lennie, ami megnehezítené, lelassítaná a számításokat. Így továbbra is a gőztáblázatok használata maradt a leggyorsabb és legmegbízhatóbb.

A Bíráló felvetette, hogy esetleg több pontra is lehetne interpolálni, ezzel a gyors változások jobban leírhatóak. A dolgozatban is említett WAHA program jelenleg három pontra interpolál, ezzel az interpolált érték a valódi értékhez közelebbi lesz és a program futása sem lassul jelentősen.

10. Bár a sztatikus nyomás tárgyalásánál (pl. az „Első függelék” második mondatában (137. oldal), valamint a nyomástenzoros tárgyalásnál (20. oldal)) jeleztem, hogy a nyomástenzor akkor izotróp, ha a nyomó/húzóerő mindhárom irányban azonos, ezt a dinamikus résznél valóban kifejejtettem. Az előbbieket miatt itt ezt már feleslegesnek véltem megismételni, bár lehet, hogy a pontosság miatt mégis meg kellett volna ezt tennem.

Végezetül még egyszer szeretném megköszönni bírálómnak a dolgozat gondos átolvasását és a leírtakról adott elismerő véleményét.

Budapest, 2015. február. 20.

Imre Attila