

# 150 éve jelent meg J. W. Gibbs főműve a heterogén anyagok egyensúlyáról, amelynek alapja R. Clausius 160 éve megjelent mechanikai hőelmélete és az általa bevezetett entrópia fogalma

To the 150th anniversary of the masterpiece by J. W. Gibbs on the equilibrium of heterogeneous substances, which is based on the mechanical theory of heat published 160 years ago by R. Clausius and the concept of entropy introduced by him

KAPTAY GYÖRGY<sup>1,2,@</sup> 

<sup>1</sup>Miskolci Egyetem, Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet, Miskolc

<sup>2</sup>HUN-REN Anyagtudományi Kutatócsoport, Miskolc

@E-mail: kaptay@hotmail.com



*A cikk röviden bemutatja Josiah Willard Gibbs (1839–1903) életét, az 1875–1878 között publikált főművének lényegét és annak hatását. Ismertetésre kerül a többkomponensű, többfázisú anyagi rendszerek fázisegyensúlyának számítására kidolgozott módszere és annak kulcselemei: a moláris Gibbs-energia képlete, az egyensúly alapvető feltétele (a rendszer átlagos moláris Gibbs-energiájának minimuma), a heterogén egyensúlyok feltétele (minden egyes komponens parciális moláris Gibbs-energiája azonos kell, hogy legyen a rendszer minden fázisában), és a fázisszabály (a rendszerben maximum  $C + 2$  fázis lehet egymással egyidejűleg egyensúlyban, ahol  $C$  a független komponensek (elemek) száma, a 2 pedig a két nem összetétel jellegű állapothatározóra, a nyomásra és a hőmérsékletre utal). Bemutatásra kerül, hogy Gibbs kémiai termodinamikája Clausius mechanikai termodinamikájára (és a termodinamika első két főtételére) épül, és elképzelhetetlen lenne az általa bevezetett entrópia nélkül (1865).*

*Említésre kerül, hogy a gyakorlati számításokhoz szükség volt Nernst 1905-ben bevezetett harmadik főtételére is, miszerint a tökéletes, egykomponensű szilárd kristályok entrópiája a nullához tart, ahogy a hőmérséklet a 0 K-hez közelít. Végül bemutatásra kerül, hogy a gyakorlati számításokhoz számítógépekre van szükség, amelyek az 1970-es években jelentek meg; a számításokhoz szükséges gyakorlati modelleket a Calphad-közösség hozta létre. A metallurgiai fejlesztések ma már elképzelhetetlenek Calphad szoftverek nélkül, melyek elméleti alapjait Gibbs rakta le, még a XIX. század második felében.*

**Kulcsszavak:** Gibbs elméleti módszere, Clausius mechanikai termodinamikája

*The article briefly presents the life of Josiah Willard Gibbs (1839–1903), the essence of his main work published between 1875–1878 and its impact. The method developed for calculating the phase equilibrium of multi-component, multi-phase material systems and its key elements are described: the molar Gibbs energy formula, the basic condition for equilibrium (minimum of the average molar Gibbs energy of the system), the condition for heterogeneous equilibria (the partial molar Gibbs energy of each component must be the same in all phases of the system), and the phase rule (the system can have a maximum of  $C + 2$  phases in equilibrium with each other at the same time, where  $C$  is the number of independent components (elements) and 2 refers to the two non-compositional state parameters, pressure and temperature). It is presented that Gibbs' chemical thermodynamics is based on Clausius' mechanical thermodynamics (and the first two laws of thermodynamics) and would be unthinkable without the entropy he introduced (1865).*

*It is mentioned that Nernst's third law, introduced in 1905, was also needed for practical calculations, according to which the entropy of perfect, one-component solid crystals tends to zero as the temperature approaches 0 K. Finally, it is shown that practical calculations require computers, which appeared in the 1970s; the practical models needed for the calculations were created by the Calphad community. Metallurgical developments are now unimaginable without Calphad software, the theoretical foundations of which were laid by Gibbs as early as the 19th century.*

**Keywords:** Gibbs' theoretical method, Clausius' mechanical thermodynamics

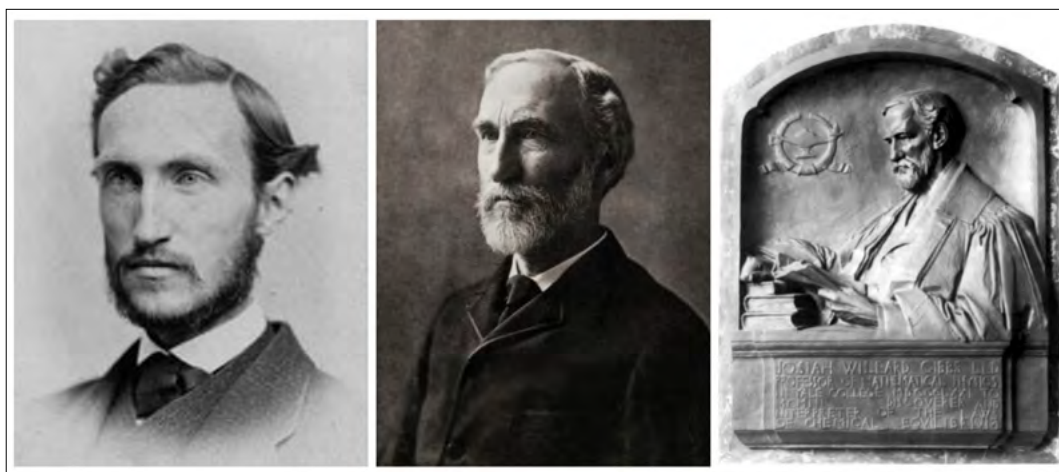
## 1. Bevezetés

Josiah Willard Gibbs (1839 – 1903, lásd *1. ábra*) amerikai természettudós, aki pont annyi évet élt, mint a szerző eddig. Lényegében az első, világhírűvé vált amerikai kutató, ami a XIX. század tudományát uraló Európa árnyékában nem volt könnyű. Fő műve 1875 – 1878 között jelent meg két részben [1], így 2025-ben ünnepeljük megjelenésének 150. évfordulóját.

Gibbs New Haven-ben (Connecticut, USA) született szülei negyedik gyermekeként és egyetlen fiaként, ott is hunyt el és élete nagy része is New Haven-ben, illetve a Yale Egyetemen telt [2]. 1858-ban (19 évesen) szerzett BSc-fokozatot latin és matematika szakon, amelyet aztán több éven át tanított is. Beteges, gyenge fizikumú és gyenge látású fiatalember volt, ennek köszönhető, hogy az 1861–65 között dúlt amerikai polgárháború időszakát otthon és az egyetemen tölthette és élhette túl. Talán ugyanezen oknál fogva sosem nősült meg, gyermekről vagy a női nemmel ápoltt közelebbi kapcsolatáról nem tudunk. Édesapja 1861-es halála után elegendő vagyont örökölt ahhoz,

tiszteletreméltó úriember volt, aki hétköznapokon sétapálcával és nemezkalapban sétált be az egyetemre, vasárnaponként pedig ugyanebben a felszerelésben a templomba. Mivel a XIX. század közepén élt, így képzett lovas is volt és rendszerint ő hajtotta nővére hintáját New Haven utcáin. Mentés volt minden allűről és kivagyiságtól, ami állítólag a zseniket jellemzi.

1863-ban Gibbs kapta meg az USA-ban az első PhD-címet mérnöki tudományokban (disszertációja homlokhajtóművek elméleti számításáról szólt). Nővére kíséretében 1866–67 között Párizsban, majd 1867–69 között Heidelbergben volt tanulmányúton.<sup>3</sup> Miután visszatért szülővárosába, a Yale-en 1871-ben nevezték ki a matematikai fizika professzorává, mely posztot egészen élete végéig betöltötte. 1871–72-ben még főleg optikát tanított, de 1873-tól kezdve elkezdett termodinamikát tanítani, mégpedig Clausius alapján [6]. Innen számítva bámulatos gyorsan fejezte be főművét [1], aminek mottója is Clausiustól származik [6]: „Die Energie der Welt ist konstant. Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.” (a világ (belső<sup>4</sup>)



*1. ábra. A fiatal és az idősödő Gibbs arcképei, illetve az emlékére készült bronzplakett*

hogy egész életét a tudománynak szentelhesse, amire szüksége is volt, mert a Yale-en fizetés nélkül tanított egészen 1880-ig.<sup>1</sup> Ugyanakkor az örökölt vagyont sikeresen kezelte, mert halálakor az örökölnél többet hagyott a rokonságra.

Felnőtt élete nagy részében egyik nővére családjával élt együtt ugyanabban a szülői házban, ahol megszületett.<sup>2</sup> Egyszerű, szerény, kedves, halkszavú és

<sup>1</sup> Ezt követően is csak azért kapott fizetést, mert nyilvánosságra került, hogy egy másik egyetem fizetett állást ajánlott neki (a külső ajánlat 3 000 USD/év volt, a Yale 1880-tól 2 000 USD/év fizetést adott neki, amelyet Gibbs hálasan elfogadott, de ekkor már nem foglalkozott termodinamikával).

<sup>2</sup> Ez szerencsés véletlen volt, hiszen nővére férje volt az egyetemi kiadó vezetője és neki köszönhető, hogy Gibbs főműve egyáltalán megjelent nyomtatásban. A bírálatra felkért kémikusok ugyanis nem találtak benne semmi értelmezhető

kémiát, míg a matematikusok a 700 differenciálegyenletet tőkéltesnek, de egyben érdektelennek is találták. Kollégái sem értették, hogy miről szólhat Gibbs cikke, de voltak annyira rendesek, hogy összedobták azt a pénzt, ami a 700 differenciálegyenlet nyomdai kiszedéséhez kellett. Néhány évtized kellett ahhoz, hogy Európa vezető kémikusai közül legyen valaki, aki felfogta ezek valódi értelmét.

<sup>3</sup> Gibbs Heidelbergben minden bizonnyal találkozott Eötvös Loránddal, aki 1867 és 1870 között tanult ott. Nincs információk arról, hogy lettek volna egymásra bármilyen hatással, bár tudományos érdeklődésük később összefonódott. Gibbs cikkének 1878-ban publikált 2. részében, míg Eötvös 1875–1886 között foglalkozott felületi feszültséggel. Eötvös írásából azonban az látszik [3–5], hogy 1886-ban még nem ismerte Gibbs művét, pedig az hasznos lehetett volna számára.

<sup>4</sup> Clausius nem szerette a „belső energia” kifejezést, helyette az „energia” kifejezést használta, azonban a modern tudományban ezt „belső energiának” nevezzük.

energiája konstans, míg entrópiája maximumra törekszik). Később e 14 szó lett a termodinamika első két főtételének alapja.

Gibbs műve elvileg megoldott „minden” problémát, ami az ő korában a vegyészeket (és a kohászokat) foglalkoztatta. Sajnos azonban ez a mű a Connecticuti Akadémia kiadványában jelent meg, lényegében a „semmi közepén”, legalábbis az akkori tudományos geopolitika szempontjából (kb. úgy, mintha ma én a Miskolci Akadémiai Bizottság egyik kiadványában jelentetném meg egy könyv-méretű cikket azt remélve, hogy azt majd az egész világ elolvassa). Gibbs ráadásul mindezt bonyolult nyelvezettel írta meg röpké 300 oldalon, 700 differenciálegyenlettel „segítve” a megértést (Gibbs ugyebár eredetileg a tekervényes latin nyelv és a felsőbb matematika tanára volt). Összefoglalva: az akkori európai tudományos világnak kevés esélye volt akár arra, hogy a műre rátaláljon, és pláne arra, hogy meg is értse azt.

Szerencsére Gibbs serényen levelezett. Nem más, mint James Maxwell volt az, aki elsőként ismerte fel Gibbs zsenialitását, és néhány írásában propagálta is Gibbs eredményeit, de Maxwell sajnos 1879-ben elhunyt. Akkoriban Gibbs kollégái a Yale-en azzal viccelődtek egymás között, hogy „a mi Gibbsünk zseniális gondolatait eddig csak egy ember értette meg, de mára már sajnos ő is halott”. Ennek ellenére a mű híre és értelme lassan, de biztosan átszivárgott Európába. Ezen sokat segített, hogy 1891-ben Ostwald németül [7], majd 1899-ben Le Chatelier franciául is megjelentette [8], ráadásul rengeteg lábjegyzettel ellátva a fordítást, amiben magyarázni próbálták az egyébként nehezen emészthető eredeti szöveget.

Gibbs eredeti műve ma is nehezen olvasható. A mai értelemben vett részletes levezetések hiányoznak belőle, mivel azok Gibbs szerint nyilvánvalóak voltak, ezért Gibbs tulajdonképpen kinyilatkoztatott, ráadásul ezeket a kinyilatkoztatásokat főleg differenciálegyenletek formájában tette. Amikor Ostwald a német fordítást készítette, egyik levelében azt kérte Gibbstől, hogy írjon egy tömör összefoglalót a 300 oldalas műhöz. Ezt azonban Gibbs kerek perec megtagadta, hiszen szerinte a 300 oldal maga a lehető legtömörebb összefoglalás. Tanítani Gibbs tanait ma sem könnyű, pláne a miskolci kohómérnök és anyagmérnök hallgatóknak, akik jellemzően nem tökéletes felsőfokú matematikai háttérrel érkeznek a Miskolci Egyetemre. Ezért egyik „főművem” lényege az, hogy „differenciálegyenletmentesítettem” Gibbs művét [9]<sup>5</sup> (tömören lásd lent). Talán nem túlzás kijelenteni, hogy Gibbs művének ma is több csodálója van, mint olvasója (e cikk szerzője egyszerre erősíti mindkét tábor).

<sup>5</sup> Azt, aki nem beszéli tökéletesen a differenciálegyenletek nyelvét, pont annyira értelmetlen Gibbs tanaira a differenciálegyenletek nyelvén tanítani, mintha ugyanezt magyarul teném a külföldi hallgatóknak tartott óráimon.

A tudománytörténet imád hibákat találni nagy tudósok nagy műveiben (én is). Gibbs azonban kifog rajtu(n)k: soha nem hallottam, hogy bárki hibát talált volna Gibbs íásaiban (beleértve engem is, pedig tudományosan én főleg „ebből élek”). Konferenciákon néha fel is tűnik a mottó, miszerint „Gibbs never errs” (Gibbs sosem hibázik). Ez persze csak azt jelenti, hogy Gibbs az általa leírt dolgokban nem hibázott, de azt nem jelenti, hogy Gibbs mindent megírt volna, hiszen csak azokra a kérdésekre tudott választ adni, amelyek az ő idejében aktuálisak voltak. Ezért ez a cikksorozat úgy tiszteleg Gibbs műve előtt, hogy különböző irányokba terjeszti ki annak érvényességét.

Ebben a cikksorozatban nem akarom azzal megzavarni az Olvasót, hogy Gibbs eredeti jelölésrendszerét használom, és azzal sem, hogy Gibbs szokását követve (direkt) nem adom meg a mennyiségek mértékegységeit, „hiszen azokat úgyis mindenki tudja”. Azzal sem akarok zavart okozni, hogy Gibbs a modern moláris mennyiségek helyett egységnyi tömegekre vonatkoztatta mennyiségeit, mivel az ő idejében a molt még nem definiálták, illetve még az Avogadro-számot sem ismerték.<sup>6</sup> Azzal meg pláne nem akarok zavart okozni, hogy az egyenleteket azok eredeti, differenciál alakjukban írom fel.

## 2. A Gibbs által megoldott alapvető elméleti feladat ismertetése

Gibbs elég sok mindennel foglalkozott 300 oldalas művében. Alapvető célja azonban az volt, hogy a mechanikai termodinamikát kémiai termodinamikává fejlessze tovább. Gibbs célja mai szavakkal élve az volt, hogy olyan általános érvényű törvényszerűségeket találjon, és azokból olyan általános érvényű módszert dolgozzon ki, amivel ki lehet számolni az anyagok egyensúlyi állapotát, ideértve a fázisegyensúlyokat, a kémiai egyensúlyokat, a határfelületi egyensúlyokat és az elektrokémiai egyensúlyokat is. A megoldás ismertetése előtt kénytelen vagyok részleteiben ismertetni a problémát, mivel sajnos már a problémát magát még a mai kutatók többsége is félreérti, nevezetesen azt, hogy miből számolunk ki mit?

Első lépésben a végtelennek tűnő anyagból először nekünk, mérnököknek szubjektíven ki kell választanunk a vizsgálni kívánt 3 dimenziós „rendszer”-t, amelynek a határa lehet valóságos (pl. egy tégely alja, fala és teteje), de lehet képzelt is. Ugyanakkor a rendszer alakja és kiterjedése másodlagos: a lényeg az, hogy a rendszer hány komponenset és milyen komponenseket tartalmaz. Első megközelítésben a komponenseket a 108, eddig felfedezett kémiai elemből

<sup>6</sup> Ezt először Eötvös Lorándnak lett volna esélye publikálni 1886-ban [3] az általa leírt „Eötvös-állandó” segítségével, de sajnos ő ezt, és ezzel együtt az érte járó Nobel-díjat is elmulasztotta [4–5].

választhatjuk ki, és ezen az alapon nevezhetjük a rendszert pl. kétkomponensűnek, vagy konkrétan pl. „Al-Si-rendszernek”.

Ugyanakkor a valóságban az anyag fázisokból áll, melyekben a komponensek vannak oldva. Fázisnak nevezzük azokat a 3 dimenziós, homogén anyagdarabokat, melyek minőségét különösen belső szerkezetük és összetételük határozza meg, így beszélhetünk gáz-fázisról, illetve folyékony vagy kristályos fázisokról is. Amikor a rendszer egyensúlyát keressük, akkor lényegtelen, hogy egy fázis hány darabra van törve: pl. 1 milliárd grafitzemce is csak  $P = 1$  grafitfázist jelent (ahol  $P =$  az egymással egyensúlyt tartani képes fázisok száma, az angol „phase” szóból). Az azonban fontos, hogy melyik kristályról van szó, így különbséget teszünk a térben középpontos kockarácsú kristály (mint egyik fázis), és a felületen középpontos kristály (mint másik fázis) között. Fontos az is, hogy melyik folyadékról van szó, így kémiai kötés szerint különbséget teszünk vizes oldatok, szerves (nem vízoldható) folyadékok, ionos folyadékok (sóolvadékok és salakolvadékok), illetve fémolvadékok között. Azonban minden rendszerben csak egy gázfázis (= gőzfázis) lehet, hiszen a gázatomok és gázmolekulák olyan távol vannak egymástól, hogy bármilyen atom és molekula békésen elfér egymás mellett, legalábbis addig, amíg a túltelített gőzből folyadékcsepp vagy kristály nem válik ki. Ezen az alapon a szeretlen világban kb. 300 különféle fázist különböztetünk meg. A fentiek szerint tehát egyensúlyi szempontból az anyag három hierarchikus részből áll: fázisokból (minimum egyből:  $P_{\min} = 1$ ), melyekben a kiválasztott komponensek vannak oldva, és amely fázisok keveréke adja a rendszert, amely határesetben lehet egyfázisú is ( $P = 1$ ).

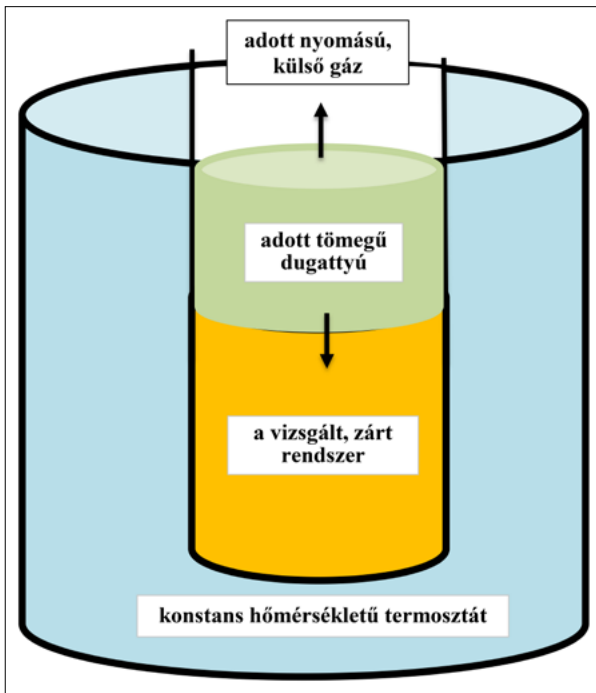
Alapvetően fontos, hogy vizsgálataink során különbséget tegyünk az állapotváltozók és az egyensúlyi állapotot jellemző mennyiségek között. Az állapotváltozók értékeit mi adjuk meg, míg az egyensúlyi állapot jellemzőinek értékei az ismeretlenek. Állapotváltozóknak nevezzük azokat a fizikai-kémiai mennyiségeket, melyek hatással vannak az anyagok egyensúlyára; hogy melyek ezek, az az emberiségnek évezredek óta tartó rengeteg megfigyelésébe telt, így például szintén évezredek vívódások árán sikerült kizárni az állapotváltozók közül az elmondott imák számát és hosszát. Ezen túl fontos kritériuma az állapotváltozóknak az, hogy értéküket a kohómérnök szabadon be tudja állítani, hiszen birtokában van azoknak a műszaki eszközöknek, melyek segítségével ezen értékeket rákényszerítheti a rendszerre. Az egyik állapotváltozó a nyomás ( $p$ , Pa); a gáznyomást kompresszor, vákuumszivattyú vagy adott tömegű dugattyú és külső légnyomás segítségével állíthatjuk be tetszésünk szerint. A másik állapotváltozó a hőmérséklet ( $T$ , K), amelynek az értékét kemencék, hűtőgé-

pek, illetve termosztát segítségével állíthatjuk be tetszésünk szerint. Ezeket nevezem én „nem összetétel jellegű állapotváltozóknak”; ugyan ilyen több is van, de e cikksorozat elején – Gibbs nyomdokain haladva – csak e kettőt tárgyalom.

Innen logikailag az következik, hogy vannak összetétel jellegű állapotváltozók is. Az összetétel megadásához először ki kell választanunk a komponensek számát ( $C$ , az angol „component” = komponens szó után), majd azok minőségét (általában  $i$ -vel jelölve, konkrétan  $A-B-C$ -vel, még konkrétan a vegyjelekkel jelölve). Ezt követően meg kell adni szabadon megválasztva minden komponens tömegét ( $m_i$ , kg). Ezt elosztva az adott komponens ismert atomtömegével ( $M_i$ , kg/mol) kiszámítható a komponens anyagmennyisége ( $n_i$ , mol). Az összes komponens összegzett anyagmennyisége a rendszer anyagmennyisége ( $n$ , mol). Az adott komponens koncentrációját móltörtben mérjük ( $x_i$ , dimenziómentes), ami  $n_i$  és  $n$  hányadosa ( $x_i \equiv n_i/n$ ). Emiatt az összes komponens móltörtjeinek az összege:  $\sum_i x_i = 1$ . Innen az következik, hogy csak  $(C - 1)$  komponens móltörtje független állapotváltozó, hiszen az utolsó komponens móltörtje mindig kiszámítható, mint 1 mínusz a többi összege. Ezért a független állapotváltozók száma ( $SP$ , az angol „state parameter” = állapotváltozó kifejezésből):  $SP = C - 1 + 2 = C + 1$  (ahol 2 = a két fenti nem összetétel jellegű állapotváltozó száma = nyomás és hőmérséklet). A komponensek móltörtjeit a mérnök úgy tudja rákényszeríteni a rendszerre, hogy egy inert tégelybe egy mérleg segítségével neki tetsző tömegű komponenseket mér be, majd a tégelyt lezárja úgy, hogy abból/abba komponens se ki, se be ne juthasson.

Miután az állapotváltozók mibenlétét tisztáztuk, következzenek az egyensúlyi állapotot jellemző mennyiségek, azaz azok az ismeretlenek, melyek meghatározására Gibbs a módszerét kidolgozta. Lássuk ezt egy kísérleti példán keresztül.

Ha az előző bekezdésben leírt módon előkészített inert, a komponensekkel feltöltött és lezárt tégelyen belül beállítjuk a nyomást és a hőmérsékletet, akkor a rendszeren belül az idő függvényben különböző fizikai-kémiai belső folyamatok indulnak be, mint pl. olvadás, párolgás, oldódás, precipitáció, kémiai reakció, stb.... Ezek a folyamatok lehetnek exotermek (hőtermelőek) és endotermek (hőfogyasztóka), amelyek alapesetben megváltoztatnák a rendszer hőmérsékletét; ezt kompenzáló a rendszert egy nagy termosztátba helyezük (lásd 2. ábra). Ugyanezen folyamatok során a rendszer kondenzált (szilárd és folyékony) fázisai gázkomponenseket nyelhetnek el, vagy bocsáthatnak ki magukból, amelyek alapesetben megváltoztatnák a rendszerben a nyomást; ezt kompenzáló helyeztünk a hengeres tégely tetejére egy adott tömegű, szabadon le-fel mozogni képes



2. ábra. Egy anyagegyensúlyi kísérlet megvalósításának sematikus ábrája. A zárt, inert tégely, benne a vizsgálni kívánt tömegű komponensekkel (= rendszer), körülötte egy adott hőmérsékletű termosztát (amely a hőmérsékletet kényszeríti a rendszerre), rajta egy adott tömegű és alapterületű dugattyú, amely felett adott nyomású külső gáz van (utóbbiak a nyomást kényszerítik a rendszerre)

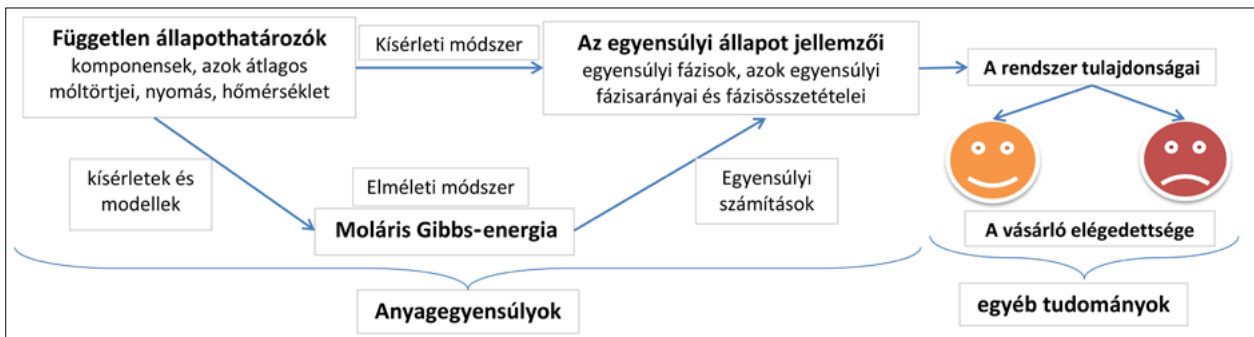
dugattyút, felette adott külső gáznyomással (lásd 2. ábra).

A belső folyamatok sebessége idővel nullára csökken, és beáll a rendszer egyensúlyi állapota. Ezt az állapotot befagyasztva és a tégely tartalmát analizálva a modern vizsgálótechnikákkal, meghatározhatjuk az egyensúlyt jellemző paraméterek értékeit: hány különböző fázisból áll a rendszer ( $P$ ), melyek ezek a fázisok (általában  $\Phi$ -vel jelölve, ami konkrétan lehet  $\alpha$ - $\beta$ - $\gamma$ , vagy még konkrétan a fázis rövidítése, pl. „gas” = a gázfázis), milyen értékűek az egyes komponensek móltörtjei az egyes fázisokban ( $x_{i(\Phi)}$ , dimenziómentes) és milyen értékűek az egyes fázisok fázisarányai ( $y_{\Phi}$ , dimenziómentes). Az utóbbi mennyiségek defini-

ciói:  $x_{i(\Phi)} \equiv n_{i(\Phi)}/n_{(\Phi)}$  és  $y_{\Phi} \equiv n_{(\Phi)}/n$ , ahol  $n_{i(\Phi)}$  (mol) az  $i$  komponens oldott anyagmennyisége a  $\Phi$  fázisban és  $n_{(\Phi)}$  (mol) a  $\Phi$  fázis anyagmennyisége, ami az összes  $n_{i(\Phi)}$  összege az összes komponensre egy fázison belül. A fentiekhez hasonlóan nem minden  $x_{i(\Phi)}$  és nem minden  $y_{\Phi}$  független egymástól. Mivel  $\sum_i x_{i(\Phi)} = 1$ , ezért  $P \cdot (C - 1)$  móltört ismeretlenünk van, míg mivel  $\sum_{\Phi} y_{\Phi} = 1$ , ezért  $(P - 1)$  fázisarány ismeretlenünk van. Így a fázisegyensúly beállta után összesen  $(P \cdot C - 1)$  független ismeretlenünk van, melyek értékeit az egyensúlyi rendszer vizsgálatával lehet meghatározni.

Így kapjuk meg a 3. ábrát, amely az állapotváltozók (bal felső sarok) és az egyensúlyi állapot jellemzői (középen felül) közötti logikai kapcsolatot adja meg. Az ábrán látszik az, hogy a fent részletezett kísérleti módszer alkalmas arra, hogy a mérnök által szabadon kiválasztott állapotváltozók függvényében az egyensúlyi állapot jellemzőit meghatározzuk, melyek értékei az állapotváltozókon túl a természettörvényektől is függenek. Utóbbira a mérnöknek már nincs hatása, maximum megismerheti és okosan használhatja azokat céljai érdekében. Ezek a mérnöki célok logikusan az ismeretlenek tervezett értékeit jelentik, azaz a kohómérnök célul tűzheti ki azt, hogy adott fázisokból álló anyagot akar gyártani, adott értékű fázisarányokkal és fázisösszetételekkel, aztán ez vagy sikerül neki, vagy nem.

A 3. ábra jobb felső sarkában látjuk azt is, hogy az egyensúlyi rendszer tulajdonságait az egyensúlyi állapot jellemzői (és részben a fázisok morfológiája) határozzák meg. A vásárló ugyanis nem anyagot vesz fázisokkal és komponensekkel (mivel e szakkifejezések jelentésével nincs is tisztában), hanem tulajdonságokat vásárol („szeretnék venni egy olyan selymes fehér izét piros és kevésbé kemény pántlikával”). Ezért a vásárló elégedettsége (vagy elégedetlensége) attól függ, hogy a vásárolt anyag tulajdonságai mennyire felelnek meg ködös elképzeléseinek. Az, hogy az egyensúlyi állapot jellemzői és a tulajdonságok között milyen kapcsolat van, illetve, hogy hogyan tehető egyéb módszerekkel is egy vásárló elégedettebbé, más tudományágak témakörébe tartozik.



3. ábra. Az anyagegyensúlyok tudományág két módszere (kísérleti és elméleti), a rendszer tulajdonságai és a vásárló elégedettsége vagy elégedetlensége

A 3. ábrával kapcsolatban meg kell jegyezni, hogy a rendszerben lejátszódó belső folyamatok időben aszimptotikusan közelítik a rendszert az egyensúlyi állapot felé, azaz a belső folyamatok sebessége azok vége felé erősen lelassul. Mivel az idő pénz, ezért a valós ipari gyártás során a folyamatokat sosem viszik el az egyensúlyi állapotig, hanem azokat egy optimálisnak vélt időpillanatban félbeszakítják. Ezért a valóságban nem az egyensúlyi, hanem az éppen aktuális állapot jellemzői határozzák meg a végtermék tulajdonságait. Az aktuális állapot jellemzői azonban mindig a kiindulási és az egyensúlyi állapotok között van félúton. Mivel a kiindulási állapotot a mérnök dönti el, az egyensúlyi állapotot pedig ennek is függvényében a természettörvények, a köztes állapot kísérleti módszerekkel megismerhető. Az első feladat mindig az időfüggetlen egyensúlyi állapot megismerése a kémiai termodinamika módszereivel (lásd e cikket), míg a második feladat az időfüggő köztes állapotok megismerése a kémiai kinetika eszközeivel.

Fontos megjegyezni, hogy az egyensúlyi (és nem egyensúlyi, sőt a kiindulási) fázisarányokat és fázisösszetételeket az ún. anyagmérleg-egyenletek kötik össze:

$$x_i = \sum_{\Phi} y_{\Phi} \cdot x_{i(\Phi)} \quad (1)$$

Az anyagmérleg-egyenlet az anyagmegmaradás törvényének matematikai leírása. Ennek jelentése: az adott komponens átlagos móltörtje a rendszerben megegyezik a rendszerben lévő fázisokban oldott azonos komponensek átlagos móltörtjeivel, ahol az átlagot a fázisarányok szerint súlyozzuk. Ilyen egyenlet minden komponensre felírható, de ezek az egyenletek a  $C$  komponens közül csak  $(C - 1)$  komponensre függetlenek, hiszen az utolsó komponensre felírt (1) egyenlet már nem tartalmaz új információt a fent már bemutatott  $\sum_i x_{i(\Phi)} = 1$ ,  $\sum_i x_i = 1$  és  $\sum_{\Phi} y_{\Phi} = 1$  képletek érvényessége miatt.

Fent úgy találtuk, hogy  $(P \cdot C - 1)$  független ismeretlenünk van, melyek értékei a  $(C - 1)$  független anyagmérleg egyenletből csak akkor határozhatóak

meg, ha  $P = 1$ . Ebben az esetben azonban nincs is szükség az (1) egyenletre, hiszen ekkor minden számítás nélkül is nyilvánvaló, hogy az egyetlen fázisra az  $y_{\alpha} = 1$ , és az  $x_{i(\alpha)} = x_i$  egyensúlyi értékek érvényesek. Következésképpen az (1) anyagmérleg egyenletek többfázisú rendszerben nem elegendőek ahhoz, hogy a 3. ábrán jelölt elméleti úton is meg tudjuk határozni az egyensúlyi állapotot jellemző paraméterek értékeit. Erről a módszerről szól a következő fejezet.

Ezt megelőzően azonban teszek még egy megjegyzést a 3. ábrával kapcsolatban. A belső folyamatok általában könnyen és gyorsan vezetnek egyensúlyra nagy hőmérsékleten, de alacsonyabb hőmérsékleteken kevésbé. Ráadásul az egyensúly beálltát még nagy hőmérsékleten is akadályozhatják-llassíthatják kinetikai okok, mint pl. a természetes oxidhártya jelenléte az alumíniumötvözetek felületén, ami lelassítja ezen ötvözetek kölcsönhatását a környezettel (ennek köszönhető azok korrózióállósága). Az tehát, hogy „látványosan sokáig nem történik semmi”, még nem feltétlenül jelenti az egyensúly beálltát. Arról, hogy valóban elértük az egyensúlyi állapotot, csak úgy győződhetünk meg, ha különböző kiindulási fázisokból álló, de azonos komponens-átlagösszetételű rendszerek jutnak el ugyanabba az állapotba. A rendszerbe a komponenseket ugyanis a mérnök nem atomonként rakja be, hanem fázisok formájában, ezek a kiindulási fázisok azonban egyáltalán nem biztos, hogy egyben az egyensúlyi fázisok is. Tegyük fel, hogy a 85,5 mol% Fe + 10 mol% H + 4,5 mol% C (=100 mol%) átlagos összetételű rendszer egyensúlyi állapotát keressük a nyomás és a hőmérséklet függvényében. Az 1. táblázat két példát ad meg a kiindulási fázisok kiválasztására, ideértve e fázisok kiindulási fázisarányait és összetételeit is. Kiindulhatunk pl. Fe-C + hidrogén-gáz keverékből, vagy grafit + metángáz + tiszta vas keverékből is, és a kiindulási fázisösszetételek és fázisarányok megfelelő beállításával eljuthatunk ugyanahhoz az átlagos komponens-összetételhez, amelyet egyébként szintén a fenti (1) egyenlettel számíthatunk ki.

1. táblázat. Két példa a kiindulási fáziskombinációk különböző kiválasztására, melyek azonos komponens-átlagösszetételre ( $x_i$ ) vezetnek

Példa	Kiindulási fázisok	$y_{\Phi, kiind.}$	$i$	$x_{i(\Phi), kiind.}$	$i$	$x_i$
1	bcc (Fe-C)	0,900	Fe	0,950	Fe	0,855
			C	0,050	C	0,045
	gas (H <sub>2</sub> )	0,100	H	1,000	H	0,100
2	gra (C)	0,020	C	1,000	Fe	0,855
	gas (CH <sub>4</sub> )	0,125	H	0,800	C	0,045
			C	0,200	H	0,100
	bcc (Fe)	0,855	Fe	1,000		
Összesen		1,000		1,000		1,000

### 3. Gibbs elméleti módszerének lényege differenciálegyenletek nélkül

Gibbs első körben alkotott egy új komplex mennyiséget, amelyet mi „moláris Gibbs-energiának” nevezünk (Gibbs nyilván nem így hívta). Mivel fent tisztáztuk, hogy az anyag három hierarchikus szintből áll (rendszer–fázis–komponens), nyilván mindhárom szintnek van saját moláris Gibbs-energiája. A rendszer átlagos moláris Gibbs-energiája (J/mol rendszer) a teljes rendszert jellemzi, jele  $G_m$ . Gibbs kiterjesztette Newton tanait arról, hogy testek energiaminimumra törekszenek (azaz spontán a Föld tömegközéppontja felé esnek), és azt állította, hogy az anyagok fázisegyensúlyai, kémiai egyensúlyai és elektrokémiai egyensúlyai annak az állapotnak felelnek meg, amikor az anyagi rendszer moláris Gibbs-energiája minimális:

$$G_m \rightarrow \min. \quad (2)$$

A (2) egyenlet persze csak akkor hasznos, ha össze tudjuk azt kötni az állapothatározókkal (lásd lent). A (2) egyenlet nyilván nem a lefelé zuhanó téglerekre vonatkozik, hanem a nagyszámú atomot tartalmazó fázisok anyagi egyensúlyára egy álló tégleryben. Mivel a rendszer általában fázisok keveréke, így a rendszer átlagos moláris Gibbs-energiája az azt alkotó fázisok integrális moláris Gibb-energiáinak ( $G_{m,\Phi}$ , J/mol fázis) súlyozott átlagával lesz egyenlő, ahol a súlyozást a fázisarányokkal végezzük:

$$G_m = \sum_{\Phi} y_{\Phi} \cdot G_{m,\Phi}. \quad (3)$$

Hasonló módon, mivel a fázisok komponensekből állnak, azok integrális moláris Gibbs-energiája az őket alkotó komponensek parciális moláris Gibbs-energiáinak (J/mol komponens a fázisban) súlyozott átlagával egyenlő, ahol a súlyozást a komponensek fázisokban érvényes móltörtjeivel végezzük:

$$G_{m,\Phi} = \sum_i x_{i(\Phi)} \cdot G_{m,i(\Phi)}. \quad (4)$$

Tehát a zavar elkerülése érdekében a háromfajta moláris Gibbs-energia három jelzőt kapott: „átlagos” a rendszerre, „integrális” a fázisra és „parciális” a fázisban oldott komponensre. Mint látjuk, a két utóbbi jelző az integrális és parciális differenciálegyenletek jelzőire hasonlít, de ne essünk kétségbe, mert ilyeneket itt nem írunk (Gibbs persze írt). Innen következik, hogy ha ismerjük minden komponens parciális moláris Gibbs-energiáit minden fázisban a hőmérséklet, nyomás és a fázisösszetétel függvényében (azaz, ha ismertek a  $G_{m,i(\Phi)} = f(T, p, x_{i(\Phi)})$  függvények), akkor a (3)–(4) egyenletekkel innen kiszámíthatóak a fázisok integrális és a rendszer átlagos moláris Gibbs-energiái. Tételizzük fel, hogy ezek a függvények ismertek. Ezek egyébként mérésekkel és/vagy modellezéssel határozhatóak meg. Megjegyzem még,

hogy az irodalomban elterjedten használják  $G_{m,\Phi}$ -re a „kémiai potenciál” megnevezést, de én nem szeretem ugyanazt a mennyiséget (moláris Gibbs-energia) teljesen más nevekkel nevezni csak azért, mert annak három fajtája van; ehelyett a fenti jelzőkkel különböztetem meg a háromfajta moláris Gibbs-energiát.

Az egyfázisú rendszerek egyensúlyának megállapításához elegendő a (2) egyenlet használata, hiszen elegendő összehasonlítani az összes szóba jöhető fázis integrális moláris Gibbs-energiáját adott állapotváltozó értékek ( $T, p, x_{i(\Phi)}$ ) mellett; közülük az egyensúlyi fázis az lesz, amelyik a legalacsonyabb (legnegatívabb)  $G_{m,\Phi}$  értékkel rendelkezik adott ( $T, p, x_{i(\Phi)}$ ) mellett. Ha azonban a rendszerben több fázis van jelen, akkor az egyensúlyi fázisösszetételek meghatározásához újabb egyenletekre van szükség. Gibbs másik zseniális felismerése az volt, hogy ha az  $\alpha$  és  $\beta$  fázisok egymással egyensúlyban vannak, akkor minden  $i$  komponensükre külön-külön teljesülnie kell a következő egyenlőségnek:

$$G_{m,i(\alpha)} = G_{m,i(\beta)}. \quad (5)$$

Az (5) egyenlőség érvényessége belátható, ha feltételezzük, hogy  $G_{m,i(\alpha)} > G_{m,i(\beta)}$ , és ha magunkévá tesszük Lewis gondolatát, miszerint a  $G_{m,i(\alpha)}$  jelentése az, hogy milyen hevesen (milyen moláris Gibbs-energiával) menekül kifelé az  $i$  komponens az  $\alpha$  fázisból. Tegyük fel, hogy az  $\alpha$  és  $\beta$  fázisok határfelületének mindkét oldalán van valamennyi az  $i$  komponensből. Ha  $G_{m,i(\alpha)} > G_{m,i(\beta)}$ , akkor az  $i$  komponens hevesebben menekül az  $\alpha$  fázisból a  $\beta$  fázisba, mint fordítva. Emiatt tehát valamennyi  $i$  komponens átdiffundál a határfelületen az  $\alpha$  fázisból a  $\beta$  fázisba, emiatt megváltozik a fázisok fázisaránya és fázisösszetétele. Ez a folyamat egészen addig tart, amíg nem áll be az (5) egyenlőség. Ekkor ugyanis beáll az egyensúly, hiszen kiderül, hogy a szomszéd kertje is ugyanolyan zöld, mint a miénk, ezért az  $i$  komponensnek felesleges ide-oda rohangálnia, hiszen itt és ott is ugyanúgy érzi magát. Ez persze nem jelenti azt, hogy az (5) egyenlőség esetén leáll a komponensek véletlenszerű hőmozgása. Ha a hőmérséklet 0 K feletti, akkor ez a hőmozgás folytatódik, és az atomok ész nélkül rohangálnak jobbról balra és fázisról fázisra, de nagyszámú atom esetén ezek a mozgások kiegyenlítik egymást, és makroszkopikusan szemlélve a dolgokat időben már nem változnak se a fázisarányok, se a fázisösszetételek, azaz beáll a fázisegyensúly. Ez persze csak azért lehetséges, mert ugyanazon komponens egyedi atomjait nem tudjuk megkülönböztetni egymástól. Az egyensúly esetén tehát nem azt állítjuk, hogy adott konkrét atomok hol helyezkednek el, hanem azt, hogy az adott komponensnek mennyi az egyensúlyi móltörtje az adott fázisban, és az adott fázisnak mennyi az egyensúlyi fázisaránya a rendszerben. Vegyük észre,

hogy az atomi mozgások pikoszekundum skálán tudnak átmeneti változásokat okozni, de a mi mintavételezésünk és mérés technikánk a kiloszekundum skálán van, és itt már a pikoszekundumos változások statisztikailag kiegyenlítődnek.

Ha az (5) egyenlőség egyensúlyban érvényes minden egyensúlyi fázis között, akkor definiálható az adott komponens parciális moláris Gibbs-energiája is a rendszerben ( $G_{m,i}$ , J/mol komponens a rendszerben), és érvényes lesz a következő egyenlet is:

$$G_{m,i} = G_{m,i(\alpha)} = G_{m,i(\beta)} = \dots \quad (6)$$

Ezek szerint három mennyiségnek kell azonosnak lennie egy rendszer minden fázisában és azok minden pontjában ahhoz, hogy a rendszer egyensúlyban legyen: a) a nyomás azonossága biztosítja a mechanikai egyensúlyt, b) a hőmérséklet azonossága biztosítja a termikus egyensúlyt és c) minden egyes komponens parciális moláris Gibbs-energiájának azonossága biztosítja a fázisegyensúlyt. Tehát a rendszer egyensúlyához ( $C + 2$ ) mennyiségnek kell azonosnak lennie az adott rendszer minden pontjában.

Ha  $P$  fázis tart egymással egyensúlyt, melyek mindegyikében  $C$  komponens van oldva, akkor  $EQ = C \cdot (P - 1)$  db az (5)-re hasonlító független egyenletünk van, mivel ilyen egyenlet egymástól függetlenül minden komponensre és majdnem minden fázisra felírható. De az utolsó fázisra már nem, hiszen ha az  $\alpha$  fázis egyensúlyban van a  $\beta$  fázissal, és az  $\alpha$  fázis egyidejűleg egyensúlyban van a  $\gamma$  fázissal is, akkor nyilvánvaló, hogy a  $\beta$  fázis is egyensúlyban van a  $\gamma$  fázissal (azaz az erről szóló egyenlet már nem független a többitől). Ehhez a  $C \cdot (P - 1)$  egyenletszámhoz most adjuk hozzá a  $(C - 1)$  db (1) típusú anyagmérleg-egyenletet, így összesen  $C \cdot P - 1$  egyenletet kapunk. Csodák csodája (illetve éljen Gibbs!!!), ezen egyenletek száma megegyezik az  $y_\Phi$  és  $x_{i(\Phi)}$  ismeretlenek számával (lásd fent). Következésképpen az ismeretlenek értékei minden fáziskombinációra meghatározhatóak. Ez a kijelentés azonban csak félig igaz az  $x_{i(\Phi)}$  ismeretlenekre, mivel ezeket mind az (1), mind az (5) egyenlet tartalmazza. Azonban az (5) egyenlet nem tartalmazza  $y_\Phi$ -t, ezért  $y_\Phi$  egyensúlyi értéke csak az (1) egyenletből határozható meg, az (5) egyenletből nem. Márpedig csak  $(C - 1)$  db (1) típusú egyenletünk van, amelyből tehát összesen  $(P - 1)$  db  $y_\Phi$  ismeretlen kéne meghatározni. Ekkor két eset van:

- ha  $P \leq C$ , akkor minden  $y_\Phi$  és  $x_{i(\Phi)}$  ismeretlen értéke meghatározható,
- ha  $P > C$ , akkor csak az összes  $x_{i(\Phi)}$  ismeretlen értékei és  $C$  db  $y_\Phi$  ismeretlen határozható meg, de  $(P - C)$  db  $y_\Phi$  ismeretlen értéke nem meghatározható; most az Olvasó gondolhatja, hogy ez az elmélet hibája, de nem: ekkor ugyanis a Természet ad a kohómérnöknek  $(P - C)$  szabadságfokot, azaz a mérnök pl. hűtéssel-fűtéssel és egyéb módszerek-

kel szabadon beállíthatja  $(P - C)$  db  $y_\Phi$  fázisarány értékét.

Lássuk például a  $C = 1$ ,  $P = 2$  esetet, amely pl. egy egykomponensű anyag olvadását jelenti! Ekkor  $(P - C) = 2 - 1 = 1$  db fázisarányérték a mérnök által szabadon beállítható fűtéssel-hűtéssel. Ha például alulról közelítjük meg az olvadáspontot, akkor a folyadék fázisaránya zérus (a szilárdé pedig 1) akkor, amikor elérjük az olvadáspontot. Ha további hőt közlünk a rendszerrel, a hőmérséklet addig nem változik, amíg az összes szilárd anyag át nem alakul folyadékká. Ebben a hőközlési intervallumban a közölt hő függvényében a mérnök szabadon beállíthatja pl. a 0,3-as folyadék fázisarányértéket, ahonnan a fenti  $\Sigma_\Phi y_\Phi = 1$  egyenlet értelmében következik a 0,7-es szilárd fázisarány is.

Most lássuk, hogy milyen algoritmussal számítjuk ki a valóságban a fázisegyensúlyokat? Először válaszszuk ki a bennünket érdeklő  $C$  komponent! E komponensekhez eddigi minden lexikális tudásunkat bevetve válasszuk ki azokat a fázisokat, amelyek elképzelhető, hogy stabilak lesznek e komponensek bármilyen kombinációjában (vigyázat: ha ekkor nemtörődöm módon mind a 300 szervesetlen fázist kiválasztjuk, akkor a számítás fájdalmasan sokáig fog tartani és fájdalmasan sok kiindulási adatot követel). Ezt követően a rendelkezésre álló adatbankokból gyűjtsük össze a  $G_{m,i(\Phi)} = f(T, p, x_{i(\Phi)})$  függvényeket minden komponensre és minden fázisra (ha ezek nem állnak rendelkezésre, akkor méréssel és/vagy modellezéssel meg kell ezeket határozni)! Ezt követően írjunk egy listát minden lehetséges fáziskombinációról, melyek maximális száma  $2^P - 1$ . Példaként 3 lehetséges fázis esetén ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) hét ilyen fáziskombináció lehetséges ( $2^3 - 1 = 7$ ): három egyfázisú: ( $\alpha$ ), vagy ( $\beta$ ) vagy ( $\gamma$ ), három kétfázisú ( $\alpha + \beta$ ) vagy ( $\alpha + \gamma$ ) vagy ( $\beta + \gamma$ ) és egy háromfázisú ( $\alpha + \beta + \gamma$ ). Az előző képlet miatt a fáziskombinációk száma erősen nő a fázisok számával, pl. 300 lehetséges fázis esetén azok száma már  $2 \times 10^{90}$ , amihez már szuperszámítógépre van szükség.

Ezt követően egy adott számítási ciklusban adjuk meg a bennünket érdeklő, fent definiált  $(C + 1)$  független állapotváltozó értékét! A cél az, hogy ezen állapotváltozók értékei mellett minden lehetséges fáziskombinációra határozzuk meg az egyensúlyi állapotot az (1), (5) egyenletek segítségével, és a hozzá tartozó  $G_m$  értéket a (3)–(4) egyenletek segítségével. Végül a fáziskombinációk közül a (2) egyenlet értelmében találjuk meg azt, ami a rendszer minimális átlagos moláris Gibbs-energiájához tartozik: ez lesz a rendszer egyensúlyi állapota.

Ezt követően (opcionálisan) valamilyen bennünket érdeklő kísérlet/terv alapján változtassuk a fenti  $(C + 1)$  független állapotváltozó értékeket, és ezek



függvényében határozzuk meg a rendszer egyensúlyi állapotát! Ezeket az értékeket úgynevezett egyensúlyi fázisdiagramokba is gyűjthetjük, melyek tengelyei mentén a független állapotváltozók vannak felmérve, és melyekről ezek függvényében leolvashatóak az egyensúlyi állapotot jellemző mennyiségek az 1. ábrával összhangban: hány fázis van egyensúlyban, melyek ezek, mennyi az  $\phi$  fázisarányuk és milyen a komponens-összetételük?

Mint fent láttuk, a lehetséges fázisok számának növelésével örült ütemben nő a fáziskombinációk száma és ezzel együtt az egyensúlyi számítás időigénye. Ez elvileg csökkenthető akkor, ha találunk egy olyan összefüggést, amely maximalizálja az egymással egyensúlyt tartani képes fázisok számát ( $P_{\max}$ ). Természetesen Gibbs volt az, aki főművében ezt az egyenletet is publikálta:

$$P_{\max} = C + 2. \quad (7)$$

Sőt, Gibbs bevezette a „variancia” fogalmát is, amelyet ma „szabadságfoknak” nevezünk (jele  $F$  az angol „freedom” = „szabadság” után). A szabadságfok a legegyszerűbb definíció szerint azon független állapotváltozók száma, melyek értékei bizonyos határok között a mérnök által szabadon változtathatóak anélkül, hogy az egyensúlyi fázisok számában vagy azok minőségében változás állna be. Gibbs azt is megmutatta, hogy a szabadságfok a maximális, és az éppen aktuális fázisszámok különbségéből következik:

$$F = P_{\max} - P. \quad (8)$$

Behelyettesítve a (7) egyenletet a (8) egyenletbe:

$$F = C + 2 - P. \quad (9)$$

Most helyettesítsük be a  $P = P_{\max}$  egyenlőséget a (7) egyenletből a (9) egyenletbe. Ekkor eredményül  $F = 0$  értéket kapunk, tehát nincs egyetlen szabadon választható értékű állapotváltozó sem (azaz, az összes értékét a természettörvények határozzák meg) akkor, ha azt akarjuk, hogy maximális számú fázis legyen egymással egyensúlyban. Persze ha megelégszünk kevesebb fázis egyensúlyával is, akkor  $F$  db állapotváltozó értéke szabadon beállítható általunk, és csak a maradék  $C + 2 - P - F$  állapotváltozó értékét határozzák meg a természettörvények. Ha pl.  $C = 1$  és  $P = 1$ , akkor  $F = 1 + 2 - 1 = 2$ , azaz mindkét állapotváltozó (hőmérséklet és nyomás) értéke egy bizonyos intervallumban szabadon választható meg, és  $1 + 2 - 1 - 2 = 0$  állapotváltozó értékét írják elő a természettörvények.

A (9) egyenlet a fázisegyensúlyok interpretációja során, míg a (7) egyenlet a fázisdiagramok számítása során hasznos. Tegyük fel, hogy egy kétkomponensű rendszert vizsgálunk, azaz  $C = 2$ ! Ekkor a (7) egyenletből:  $P_{\max} = 4$ . Tegyük fel, hogy 12 lehetséges fázist választottunk ki. Ekkor a fázisszabály figyelembevétel

tele nélkül 4095 fáziskombinációt kell kiszámolnunk, de a fázisszabály figyelembevételével csak 793-at, ami lényegesen könnyebb. Ráadásul a 793 fáziskombináció között maximum 4 fázist tartalmazó kombinációk vannak, azaz ekkor csak 3 db (5) típusú nemlineáris egyenletet kell párhuzamosan megoldanunk. Ezzel szemben a 4095 fáziskombináció között van 12 egyensúlyi fázist tartalmazó is, amihez 11 db (5) típusú nemlineáris egyenletet kell megoldani, ami már a számítógépek számára is kihívást jelent.

Lássuk a (7)–(9) egyenletek modern levezetését!<sup>7</sup> Ehhez először határozzuk meg, hogy hány független paramétert tartalmaznak a  $G_{m,i(\phi)} = f(T, P, x_{i(\phi)})$  függvények, melyek segítségével az (5) típusú egyenletekből a fázisegyensúly meghatározható:  $PAR = 2 + P \cdot (C - 1)!$  Most emlékezzünk vissza arra, hogy fent  $EQ = C \cdot (P - 1)$  db független, (5) típusú egyenletet találtunk, melyek a fázisok egyensúlyát garantálják. Tegyük fel, hogy a fázisok száma maximális! Ekkor (lásd fent) minden állapotváltozó értékét a természettörvények határozzák meg (azaz  $F = 0$ ), és ezért minden  $PAR$  paraméter ismeretlen lesz. Ekkor a feladatnak akkor lesz megoldása, ha  $PAR = EQ$ . Behelyettesítve ide a fenti egyenleteket:

$$C \cdot (P_{\max} - 1) = 2 + P_{\max} \cdot (C - 1), \quad (10)$$

ahol a  $P$  értékeket a fenti feltétel miatt  $P_{\max}$  mennyiségekre cseréltem<sup>8</sup>. Ha megoldjuk a (10) egyenletet  $P_{\max}$ -ra, akkor a Gibbs-féle (7) egyenletet kapjuk vissza, amit persze Gibbs csak deklarált. Mindenesetre engem ez a levezetés meggyőz arról, hogy Gibbsnek megint igaza volt.

#### 4. A moláris Gibbs-energia összetevői

Az előző fejezetben írtak mit sem érnek, ha nem ismerjük azokat az egyenleteket, melyekkel a moláris Gibbs-energiák értékeit tudjuk kiszámolni a hőmérséklet, a nyomás és az összetétel függvényében. Ilyen egyenlet eddig ebben a cikkben nem szerepelt. Azért nem, mert engem „kicsit” idegesít, hogy a kémiai termodinamika ismertetését általában nem a kémiai termodinamikával, hanem a mechanikai termodinamikával indítják. Ez még akkor is zavaró, ha történelmileg a mechanikai termodinamika volt először. Ez azért van, mert gőzgépek előbb lettek, mint a vegyipar, ezért sürgősebb (és egyszerűbb is) volt először

<sup>7</sup> A (7)–(9) egyenleteket Gibbs nem számozta meg, mert nem tartotta ezeket fontosnak, és azok egyébként se differenciálegyenletek.

<sup>8</sup> Az eredeti  $EQ = C \cdot (P - 1)$  és  $PAR = 2 + P \cdot (C - 1)$  egyenletek függetlenek egymástól, itt  $P$  egy változó. Ha azonban e két kifejezést egyenlővé tesszük, akkor egy új feltételt kényszerítünk a rendszerre és ezért az egyik változót be kell áldoznunk, azaz értéke már nem lehet szabad, hiszen az  $\phi$  értéke biztosítja az új egyenlőség érvényességét. Ezért (is) változtattuk  $P$ -t a (10) egyenletben  $P_{\max}$ -ra.

a gőzgépeket megérteni és csak utána a vegyipart és a metallurgiát (utóbbi persze minden nem kőkorszaki civilizáció alapja, de évezredekig empirikusan működött, ha nem is túl hatékonyan). Itt jön be a képbe Rudolf Clausius 1865-os műve [6], amely feltette az  $i$ -re a pontot a mechanikai termodinamikában, továbbfejlesztve az addigi eredményeket főleg Sadi Carnot, Robert Mayer, James Joule, Hermann Helmholtz és William Thomson (Sir Kelvin) által. Ha nem lett volna Clausius, a mechanikai termodinamika nyomán a moláris Gibbs-energia képlete a kémiai termodinamikában a következő lett volna:

$$G_m \equiv U_m + p \cdot V_m = H_m, \quad (11)$$

ahol  $G_m$  (J) a moláris Gibbs-energia,  $U_m$  (J) a moláris abszolút belső energia,  $V_m$  (m<sup>3</sup>) a moláris térfogat,  $H_m$  (J) a moláris entalpia, amely lényegében 1 mol anyag hőtartalma. Ha a nyomás 100 bar alatti, akkor a szilárd és folyékony fázisokra:  $U_m \cong H_m$ . Az már ismert volt, hogy ha egy szilárd fázist melegítünk (azaz növeljük a belső energiáját és a hőtartalmát), akkor az idővel megolvad, tehát egy adott komponens folyékony állapotban nyilván nagyobb moláris belső energiával és nagyobb moláris entalpiával bír, mint ugyanaz a komponens szilárd fázisban (és ezt ma is így tudjuk). Az pedig Newton óta ismert volt, hogy a természet energiaminimumra törekszik. Ha ezt az utóbbi két mondatot összekapcsoljuk a (11) egyenlettel, akkor teljesen érthetetlen, hogy miért olvadnak meg az anyagok, hiszen olvadásuk során nő a moláris Gibbs-energiájuk, ellentmondva az energiaminimumra való törekvés elvének.

Ugyan nem ez volt Clausius célja (hanem a gőzgépek működésének megértése), de az általa bevezetett entrópia fogalma ezt az ellentmondást is feloldotta. Clausius volt annyira bátor, hogy feltételezte, hogy létezik egy általa entrópiának elnevezett mennyiség, ami az anyag rendezetlenségének mértéke, és értéke csak nőhet a természetes folyamatokban (1865). Bátorság ehhez azért kellett, mert az entrópia nemcsak 1865-ben, hanem még 2024-ben is mérhetetlen mennyiség, tehát pusztán a fantázia szüleménye. Clausius egyenlete moláris alakban [6]:

$$dH_m = T \cdot dS_m, \quad (12)$$

ahol  $S_m$  (J/molK) a moláris entrópia. A (12) egyenletnek köszönhetően 10 évvel később Gibbs már a következőképpen definiálhatta a kémiai termodinamika alapegyenletét, amit ma moláris Gibbs-energiának nevezünk [1]:

$$G_m \equiv U_m + p \cdot V_m - T \cdot S_m = H_m - T \cdot S_m. \quad (13)$$

Az nyilvánvaló, hogy a szilárd kristályoknál rendezetlenebb folyadékoknak nagyobb az entrópiájuk, mint az azonos összetételű szilárd társaiké. Tehát egy

anyag olvadását egyrészt a moláris entalpia növekedése, másrészt a moláris entrópia növekedése kíséri. Így az olvadást kísérő moláris Gibbs-energia előjele a (13) egyenlet jobb oldala szerint a hőmérséklettől függ. Alacsony hőmérsékleten (az olvadáspont alatt) ez az érték pozitív lesz (tehát a szilárd fázis stabil marad), míg magas hőmérsékleten (az olvadáspont felett) ez az érték negatív (tehát a folyékony fázis válik stabillá), míg az olvadásponton ez az érték zérus, tehát a természet nem képes eldönteni, hogy a szilárd, vagy a folyékony fázist preferálja-e, ezért e két fázis egyensúlyban egymás mellett létezik. Pont úgy, ahogy a kísérletek ezt mutatták. Azt sosem fogjuk megtudni, hogy Gibbs magától (Clausius 1865-ös cikke nélkül) rájött volna-e arra, hogy a (11) egyenlet helyett a (13) egyenlet a helyes. Az viszont szinte biztos, hogy a (11) egyenletet alapul véve nem publikálta volna főművét, mivel a (11) egyenlet alkalmatlan a fázisegyensúlyok, a kémiai egyensúlyok és az elektrokémiai egyensúlyok kezelésére. Ennek tudatában érthető, hogy miért választotta Gibbs műve mottójaként Clausius konklúzióját. És az is érthető, hogy miért szentelt egy külön cikket Clausius munkásságának [10].

A (13) egyenlet két fő modellmennyiségének ( $H_m$  és  $S_m$ ) hőmérsékletfüggését a hőkapacitáson keresztül lehetett számítani. Azonban külön problémát okozott e két mennyiség 0 K-re vonatkozó értékének meghatározása. A moláris entalpia esetében formális megoldás született: legyen annak értéke nullával egyenlő minden elemre annak stabil fázisában standard hőmérsékleten (298,15 K) és standard nyomáson (1 bar)! Ezt azért lehetett megtenni, mert a folyamatok vizsgálatához csak  $G_m$  (és  $H_m$ ) változásának számítására volt szükség, ezért ez a peremfeltétel kiesett a számításokból. Ugyanezt azonban már nem lehetett megtenni a másik mennyiséggel ( $S_m$ ) is. Ezért a valós számítások csak azt követően váltak lehetővé, hogy Walther Nernst felismerte az ún. harmadik főtételt, mely szerint az egykomponensű, tökéletes kristályok entrópiája zéró Kelvin hőmérsékleten nulla (1905).

A Gibbs által felvázolt módszer még ezt követően is annyira összetett számításokat igényelt, hogy valós rendszerek egyensúlyi számítása számítógép nélkül gyakorlatilag lehetetlen volt. Ezért a Gibbs által kidolgozott elméleti keret csak a személyi számítógépek 1970-es években való megjelenését követően vált hasznossá. Ehhez azonban szükség volt a különböző fázisokban oldott különböző komponensek parciális moláris Gibbs-energiáinak modelljeire, amelyeket főleg a Calphad<sup>9</sup> tudományos közösség hozott létre [11–16] elsősorban Larry Kaufman és Mats Hillert ve-

<sup>9</sup> A Calphad egy betűszó: „Calculation of Phase Diagrams”, azaz „fázisdiagramok számítása”. A Calphad jelzöt szoftverek, konferenciasorozat és tudományos folyóirat is viseli.

zetésével. Ma már a Gibbs elvein alapuló különböző Calphad szoftverek nélkül elképzelhetetlen a metalurgiai folyamatok tervezése és értelmezése.

### Utószó

Szerző azt tervezi, hogy ezen alapcikk után több olyan cikket publikál ugyanebben a folyóiratban, melyekben azt mutatja be, hogy eddigi élete során hányféle irányban fejlesztette tovább Gibbs alapművét. Ez nem azt jelenti, hogy bármiben javította volna Gibbs művét (mivel azon nincs mit javítani), hanem mindössze azt jelenti, hogy a XXI. században felmerült új kérdésekre Gibbs elveinek továbbfejlesztésével keresett és talált általános érvényű válaszokat.

### IRODALOM

- [1] Gibbs J. W.: On Equilibrium of Heterogeneous Substances. Transactions of Connecticut Academy III (1875) 108–248 és III (1878) 343–524. Lásd még: “The Collected Works of J Willard Gibbs in 2 volumes. volume I. Thermodynamics. Longmans, Green and Co, NY – London- Toronto (1928), illetve “J.W.Gibbs: Termodinamicheskiie raboti”, ed. by V.K.Semenchenko, Moskva, Gosizdat Techniko-Teoreticheskoi Literaturi (1950).
- [2] Cropper W. H.: Great Physicists: The Life and Times of Leading Physicists from Galileo to Hawking (2004). Oxford University Press. Lásd még: C. S. Hastings. Biographical memoir of Josiah Willard Gibbs (1839–1903). Nat Acad Sci, Washington (1909).
- [3] Eötvös R. (1886): Über den Zusammenhang der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit ihrem Molekularvolumen. Ann. Phys. Chem. 263, 448–459.
- [4] Kaptay Gy. (2024): A „capillaritási tünemények”, azaz Eötvös kapilláris egyenlete és annak háttere. Magyar Tudomány 185(3), 315–330.
- [5] Kaptay G. (2024): On the temperature dependence of surface tension: Historical perspective on the Eötvös equation of capillarity, celebrating his 175th anniversary. Adv. Coll. Interface Sci. 332, 103275 (11 pp).
- [6] Clausius R.: Ueber verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie. Ann. Physik (1865 – VII) 353–400.
- [7] Ostwald W. (1892): Thermodynamische Studien. Leipzig.
- [8] Le Chatelier H. (1899): Equilibre des Systemes Chimiques. Paris.
- [9] Kaptay Gy. (2011): Anyagegyensúlyok makro-, mikro- és nanoméretű rendszerekben. Miskolc, Raszter Nyomda.
- [10] Gibbs J. W. (1889): Rudolf Julius Emanuel Clausius. Proc. Amer. Acad. New Series XVI, 458–465.
- [11] Kaufman L., Bernstein H. (1970): Computer Calculation of Phase Diagrams (with special reference to refractory metals). Academic Press, NY, USA 334 pp.
- [12] Saunders N., Miodownik A. P. (1998): CALPHAD, a Comprehensive Guide. Pergamon, 479.
- [13] Lukas H. L., Fries S. G., Sundman B. (2007): Computational Thermodynamics. The Calphad method. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 313 pp.
- [14] Hillert M. (2008): Phase Diagrams and Phase Transformations. New York: Cambridge University Press, 526.
- [15] Liu Z. K., Wang Y. (2016): Computational Thermodynamics of Materials. Cambridge University Press.
- [16] Dinsdale A. T. (1991): SGTE data for pure elements. CALPHAD 15, 317–425.



A Josiah Willard Gibbs Laboratórium épülete a Yale Egyetemen, New Haven, CT, USA