

J. W. Gibbs „A heterogén anyagok egyensúlyáról” című művének kivonata a megjelenés 150. évfordulójára

An extract from J. W. Gibbs' work “On the Equilibrium of Heterogeneous Substances” for the 150th anniversary of its publication

KAPTAY GYÖRGY^{1,2,@} 

¹Miskolci Egyetem, Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet, Miskolc

²HUN-REN Anyagtudományi Kutatócsoport, Miskolc

@E-mail: kaptay@hotmail.com



J. W. Gibbs 1875–1878 között megjelent főművének nem ismert a magyar fordítása. Ezt persze nem csodálom, mert e 300 oldalas cikk szabatos fordítására én sem mernék vállalkozni, még akkor se, ha esetleg lenne rá időm. Egyszerűen azért nem, mert még ma sem értek belőle mindent, az pedig félrefordításhoz vezetne. Mivel azonban ez ma is a kohászat, az anyagtudomány, a fizikai kémia és általában a természettudományok egyik alpműve (amelyre többen hivatkoznak, mint ahányan olvassák is), ezért fontosnak tartom, hogy legalább kivonatossan közreadjam a magyar „fordítását” koncentrálván azokra a részletekre, amelyeket egyrészt érteni vélek, másrészt véleményem szerint ma is fontos és helytálló felismerések.

Kulcsszavak: Gibbs alpműve, kivonatok

The Hungarian translation of J. W. Gibbs' main work, published between 1875–1878, is unknown. Of course, I am not surprised by this, because I would not dare to undertake a precise translation of this 300-page article, even if I had the time. Simply because I do not understand everything in it even today, and that would lead to mistranslation. However, since this is still one of the basic works of metallurgy, materials science, physical chemistry and the natural sciences in general (which is referred to by more people than read), I consider it important to publish at least an excerpt of the Hungarian "translation", focusing on those details that I believe I understand, on the one hand, and on the other hand, which in my opinion are still important and relevant insights today.

Keywords: Gibbs' seminal work, extracts

Bevezetés

Legjobb tudomásom szerint Gibbs főműve [1] soha nem jelent meg magyar fordításban. Mivel e folyóiratban éppen egy cikksorozatot írok a témában, úgy gondolom, hogy ideje tényszerűen – ha csak kivonatossan is – összefoglalni, hogy mit is írt 1875–1878 között Gibbs. Ehhez az 1928-ban kiadott „Gibbs összes” I. kötetét használom fel [2], amelyben a mű a III. sorszám alatt, az 55–353. oldalak között jelent meg, 298 oldalon. Ugyanebben a kötetben a IV. sorszámú, 1878-ban megjelent cikkben Gibbs röviden összefoglalja a témát [3], amely a kötet 354–371. oldalai között található 16 oldalon, az eredeti mű 5,4%-ában. Vonzó lehetőség lenne nem a teljes mű kivonatát, hanem csak annak összefoglalóját közreadni magyarul. Azért nem ezt az utat választom, mert a [3] összefog-

láló cikkben Gibbs több olyan részletet elhagy, amely szerintem fontos az [1, 2] főműben. Ez utóbbit pedig két elv szerint kivonatolom ebben a cikkben: csak arról írok, amit érteni vélek, és ami ma is fontos.

Ezt a kivonatot a mai jelölésekkel és a mai szóhasználattal írom azért, hogy könnyebb legyen megérteni. A cikk végén azonban megadok egy jelölésjegyzéket (1. táblázat) és egy szószedetet (2. táblázat), amelyek kapcsolatot teremtenek a Gibbs által használt jelek és szóhasználat, illetve azok modern változatai között, az utóbbit angol és magyar nyelveken is. Ezzel az a célom, hogy ha valaki a kezébe veszi Gibbs eredeti művét, könnyebben igazodjon el benne, mint anno én. Gibbs sajnos egyáltalán nem használt mértékegységeket (mint általában a természettudósok), de az 1. táblázatban én megadom a mai SI mértékegységeket is.

Ebben a kivonatban megadom azt az oldalszámot, ahol az adott állítás [2] hivatkozásban található, és azt az egyenletsorszámot, amely ott szerepel. Gibbs azonban a számozott 700 egyenleten túl további számozatlan egyenleteket is felírt. Ezek közül a fontosakat pl. a (123+) jellel jelölöm, ha az egyenlet Gibbs (123) sorszámmal jelölt egyenletét követő első, szerintem fontos egyenlet. Ebben a cikkben nagy lyukak lesznek az egyenletek sorszámai között, mivel az összes egyenlet megadására egyrészt nincs elég hely, másrészt ennek nem is látom értelmét. Lesz (123K) sorszámtípusú egyenlet is, amelyet Gibbs ugyan nem írt fel, de nyilvánvalóan következik az általa írtakból, és én felsoroltam ezt is a (123) egyenlet után.

Ebben a kivonatban használok fejezetcímeket, de azok nem egyeznek meg Gibbs fejezetcímeivel. Az itt megadott fejezetcímek a tisztelt Olvasót segítik a Gibbs által alkotott új tudás értelmezésében és rendszerezésében, és nem a szó szerinti történelmi hűséget szolgálják. Vannak dupla sorszámú egyenletek is, ezeket Gibbs duplán írta fel és duplán is számozta. Innen is látszik, hogy Gibbs nem pedagógiai céllal írta főművét, ezért nem nagyon foglalkozott azzal, hogy a logikailag összetartozó egyenletek egymás közelébe kerüljenek; Gibbs minden egyenletet akkor írt fel, amikor az eszébe jutott. Én az érthetőség kedvéért az összetartozó egyenleteket egymás közelébe szerkesztem, de egyebekben próbálok Gibbs eredeti művében oldalról oldalra és egyenletről egyenletre haladni.

Érdemes egy bekezdésben összefoglalni, hogy mi Gibbs főművének célja, lényege és tárgya. Gibbs célja a kémiai termodinamika megalkotása volt. Az ő idejében már létezett a mechanikai termodinamika és ettől teljesen függetlenül létezett a kémia is, de Gibbs volt az, aki a mechanikai termodinamika alapelveit kiterjesztette a kémiára. A Gibbs által tárgyalt fejezetek ma a fizikai kémia, a fázisegyensúlyok, az elektrokémia, a kolloidkémia és a kémiai reakciók egyensúlya fejezetek első tudományos tárgyalásának tekinthetők. Ugyanezek a fejezetek teszik ezt a tudást értékessé a kohászatban és az anyagtudományban is.

1. Clausius öröksége és az egyensúly két általános feltétele (55–56., 63. oldal)

Clausius volt az, aki 1850–1865 között teljessé tette a mechanikai termodinamikát azzal, hogy bevezette az entrópia fogalmát. Ez volt az a pont, amely felkeltette Gibbs érdeklődését, mivel úgy érezte, hogy ez már egy kellőképpen teljes tudás ahhoz, hogy érdemes legyen azt a kémiai (anyagi) átalakulásokkal kapcsolatos folyamatokra is kiterjeszteni, amit ő meg is tett. Nem véletlen ezért, hogy Gibbs angol nyelvű főművének mottóját szó szerint Clausiustól vette át német nyelven, amelyet én itt most magyarul adok közre:

„A világ belső energiája konstans, de a világ entrópiája maximumra törekszik”.

Gibbs főműve elején tett egy anyagtudományi szempontból fontos felvezető kijelentést: minden anyagi rendszer egyben termodinamikai rendszer is, amelynek az egyensúlyát belső energiájának és entrópiájának változása határozza meg, utóbbit az $\int dQ/T$ kifejezéssel definiálta Clausius után, ahol Q (J) a hő, T (K) az abszolút hőmérséklet. Majd kifejtette, hogy a külső hatásoktól mentes anyagi rendszerek egyensúlyának feltételei:

- a) egy izolált anyagi rendszer egyensúlyának az a szükséges és elégséges feltétele, hogy a rendszer állapotaiban bekövetkező bármilyen olyan változást, ami nem jár a belső energia megváltozásával, vagy nulla, vagy negatív entrópiaváltozás kísérje:

$$(\delta S)_U \leq 0, \quad (1)$$

ahol S az entrópia (J/K), U a belső energia (J). Ha az utóbbit a végtelen kis entrópiaváltozás (δS) alsó indexében használjuk, az azt jelenti, hogy ez az entrópiaváltozás konstans belső energiaérték mellett valósul meg. Manapság az (1) egyenlet fordítottját szoktuk a termodinamika II. főtörvényének nevezni: minden, konstans belső energia mellett lejátszódó természetes folyamatot entrópianövekedés kíséri. Pont azért van a rendszer egyensúlyban, mert (1) szerint nincs olyan belső folyamat, amit pozitív entrópiaváltozás kísérne.

- b) egy izolált anyagi rendszer egyensúlyának az a szükséges és elégséges feltétele, hogy a rendszer állapotaiban bekövetkező bármilyen olyan változást, ami nem jár az entrópia megváltozásával, vagy nulla, vagy pozitív belső energia változás kísérje:

$$(\delta U)_S \geq 0. \quad (2)$$

Ma a (2) egyenletnek is a fordítottját szoktuk használni: konstans entrópia mellett lejátszódó minden természetes folyamatot a belső energia csökkenése kíséri. Pont azért van a rendszer egyensúlyban, mert (2) szerint nincs olyan belső folyamat, amelyet negatív belső energiaváltozás kísérne.

Gibbs ezt követően azt is bemutatta, hogy az (1) és (2) egyenlet ekvivalens, és a továbbiakban főleg a (2) egyenletet használta. Kimutatta azt is, hogy az (1) és (2) egyenletben elegendő az egyenlőségjel használata. Azt is megfogalmazta, hogy egy homogén, egyfázisú rendszeren belül, amelynek minden pontjában azonos az összetétel és a szerkezet, továbbá ahol ráadásul a komponensek minősége és mennyisége is konstans, a belső energia, az entrópia és a térfogat változásait a következő egyenlőség köti össze:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV, \quad (11)$$

ahol p (Pa) a nyomás és V (m³) a térfogat. A (11) egyenletben $T \cdot dS$ (J) a rendszer által kapott hő (lásd

Clausius definícióját: $dQ \equiv T \cdot dS$), míg a $p \cdot dV$ (J) kifejezés a rendszer által végzett térfogati munka. Mindkettő a rendszer állapotváltozása során lép fel (ha egy rendszeren belül nincs állapotváltozás, akkor $dU = dS = dV = 0$).

2. A mechanikai rendszer kiterjesztése kémiai rendszerré (63–64. oldal)

Ebben a fejezetben Gibbs előrelátóan leszögezte, hogy az itt vizsgált anyagi rendszer mentes a gravitáció, az elektromosság, a mechanikai feszültség és a határfelületek hatásától. Ezeket a hatásokat később külön fejezetekben vizsgálta. A fent felírt (11) egyenlet még azonosan vonatkozhatott mechanikai vagy anyagi rendszerekre. Kémiai termodinamika ebből attól lett, hogy Gibbs felismerte: az állapotváltozások során a különböző i komponensek tömegei (m_i , kg) is megváltozhatnak, és ezért a (11) egyenletet egy új taggal egészítette ki:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \sum_i \mu_i \cdot dm_i, \quad (12 = 86)$$

ahol μ_i (J/kg-komponens) az i komponens parciális fajlagos kémiai potenciálja a rendszerben, amelyet Gibbs csak „potenciálnak” nevezett. Itt fontos, hogy minden komponens tömegváltozásának (dm_i) függetlennek kell lennie a többi komponens tömegváltozásától, illetve fontos az is, hogy a komponens tömegek kismértékű változása nem vezethet a nagyméretű fázisok összetételének vagy szerkezetének változásához. A (12) egyenlet harmadik tagja az, amelytől a termodinamika kémiaiává vált, és Gibbs főművének ez az első nagy találmánya. Ma a (12) egyenletet nevezzük Gibbs egyik alapvető (fundamentális) egyenletének.

3. A (12) egyenlet változatai

A (12) egyenlet a belső energia differenciál alakja. Ha a (12) egyenletet integráljuk – feltételezve, hogy a rendszer állapota változatlan –, akkor a belső energia integrális alakjához jutunk (lásd a 77. oldalon és később is):

$$U = T \cdot S - p \cdot V + \sum_i \mu_i \cdot m_i. \quad (55 = 93)$$

A (12) egyenlet egyszerre vonatkozik az egyfázisú rendszerre és arra a bizonyos egyetlen fázisra is, de ezt Gibbs csak később ismerte fel:

$$dU_\Phi = T \cdot dS_\Phi - p \cdot dV_\Phi + \sum_i \mu_{i(\Phi)} \cdot dm_{i(\Phi)}, \quad (58)$$

ahol U_Φ (J) a Φ fázis integrális belső energiája, S_Φ (J/K) a Φ fázis integrális entrópiája, V_Φ (m³) a Φ fázis integrális térfogata, $\mu_{i(\Phi)}$ (J/kg-komponens-a-fázisban) a Φ fázisban oldott i komponens fajlagos kémiai potenciálja és $m_{i(\Phi)}$ (kg-komponens-a-fázisban) a Φ fázisban oldott i komponens tömege. Gibbs az (58) egyenletet ugyan felírta, de annak integrális alakját

nem. Ez azonban analóg a (12)–(55) egyenletpárossal, ezért felírom én:

$$U_\Phi = T \cdot S_\Phi - p \cdot V_\Phi + \sum_i \mu_{i(\Phi)} \cdot m_{i(\Phi)}. \quad (58K)$$

Később Gibbs kapcsolatot teremtett a rendszerre és annak fázisaira vonatkozó mennyiségek között:

$$S = \sum_\Phi S_\Phi, \quad V = \sum_\Phi V_\Phi, \quad m_i = \sum_\Phi m_{i(\Phi)}. \quad (134)$$

Engedtessék meg nekem, hogy kiterjesszem a (134) egyenletet a belső energiára is:

$$U = \sum_\Phi U_\Phi. \quad (134K)$$

4. A heterogén rendszerek egyensúlyának feltételei (64–65. oldal)

Gibbs ezt követően az egyfázisú homogén rendszerekről áttért a többfázisú, heterogén rendszerek vizsgálatára. Ha a rendszerben több fázis van, azokat az általános Φ jel helyett én különböző görög betűkkel különböztetem meg egymástól (α, β, γ stb.), de Gibbs erre a felső indexben egy vagy több vesszőt használt. Egy többfázisú rendszerben a fázisok belső energiái összeadódnak, ezért ezek egyensúlyának általános feltétele a (2), (58) egyenletekből:

$$\sum_\Phi \delta U_\Phi \geq 0. \quad (14)$$

A (14) egyenlet a (2) egyenlet értelmében csak akkor érvényes, ha az (58) egyenletben szereplő azonos típusú változások fázisonként kreált összegei ki-egyenlítődnek:

$$\sum_\Phi \delta S_\Phi = 0, \quad (16)$$

$$\sum_\Phi \delta V_\Phi = 0, \quad (17)$$

$$\sum_\Phi \delta m_{i(\Phi)} = 0, \quad (18)$$

ahol a (18) egyenletből komponensenként kell felírni egyet-egyet. Gibbs szerint egy heterogén rendszer termikus, mechanikai és kémiai egyensúlyának feltételei:

$$T = T_\alpha = T_\beta = T_\gamma = \text{stb.}, \quad (19)$$

$$p = p_\alpha = p_\beta = p_\gamma = \text{stb.}, \quad (20)$$

$$\mu_i = \mu_{i(\alpha)} = \mu_{i(\beta)} = \mu_{i(\gamma)} = \text{stb.}, \quad (21)$$

ahol mindhárom egyenlet első tagja a teljes rendszerre vonatkozik (ezeket csak én tettem hozzá az egyenletekhez), míg a többi tag az egyes fázisokra vonatkozik. Például T_α (K) az α fázison belüli hőmérséklet, p_α (Pa) az α fázison belüli nyomás, $\mu_{i(\alpha)}$ (J/kg) az α fázisban oldott i komponens fajlagos kémiai potenciálja és a (21) egyenlőségeknek minden i komponensre külön-külön teljesülniük kell. A (19) egyenlőségek a rendszer termikus egyensúlyát garantálják, a

(20) egyenlőségek a rendszer mechanikai egyensúlyát garantálják, míg a (21) egyenlőségek a rendszer kémiai egyensúlyát garantálják. Tehát a (19)–(21) egyenlőségek jelentése: egy rendszer akkor van termikus, mechanikai és kémiai egyensúlyban, ha a rendszer minden fázisában és annak minden pontjában azonos a hőmérséklet, a nyomás és a kémiai potenciál, az utóbbinak igaznak kell lennie minden komponensre külön-külön is. Innen az is következik, hogy minden komponens jellemezhető a saját, teljes rendszerre vonatkozó μ_i fajlagos kémiai potenciáljával (lásd (12) egyenlet), amely persze egyensúlyban a (21) egyenletben jelzett összes többi értékkel is egyenlő (pl. $\mu_i = \mu_{i(a)}$). A (19)–(21) egyenletek mint a heterogén rendszerek egyensúlyának feltételei, Gibbs máig érvényes alapvető eredménye.

A (16)–(21) egyenletek összesen $N_P(N_C + 2)$ független egyenletet tartalmaznak, ahol N_C a komponensek száma, N_P pedig a fázisok száma. Ez egyrészt azért van, mert a (19)–(21) egyenletekben minden egyes egyenlethalmazban eggyel kevesebb matematikailag független egyenlet van, mint ahány fázis. Ha ugyanis fázispáronként nézzük az egyes egyenleteket, akkor pl. a (19) egyenlet három fázisára csak két független egyenlet jut ($T_\alpha = T_\beta$ és $T_\alpha = T_\gamma$ egyenletek), mivel a harmadik lehetséges egyenlet a $T_\beta = T_\gamma$, ami viszont az előző kettő matematikai következménye. Másrészt ez azért van, mert minden komponens kémiai potenciáljára érvényesnek kell lennie a (21) típusú egyenlőségeknek, és a hasonló (19), (20) egyenlőségeknek ezen túl még +2 mennyiségre is érvényesnek kell lennie (a hőmérsékletre és a nyomásra). Harmadrészt azért van így, mert a (16), (17) egyenletek 2 újabb egyenletet adnak, míg a (18) egyenletek még további N_C egyenletet adnak. Ugyanakkor a (19)–(21) egyenletekben használt, egymástól független ismeretlenek száma is $N_P(N_C + 2)$, mivel minden fázisnak van ismeretlen hőmérséklete, nyomása és bennük minden komponensnek van ismeretlen kémiai potenciálja. Persze az ebben a bekezdésben elkövetett magyarázó mondatokat csak én írom, mivel Gibbs nem volt egy szájbarágós fajta, ő inkább kinyilatkoztatott. Mindenestre innen az következik, hogy az ismeretlenek és az egyenletek számai megegyeznek egymással, tehát ennyi egyenletből valóban meghatározható ennyi ismeretlen, azaz Gibbs saját maga elé állított feladata megoldható.

Más kérdés, hogy Gibbs a hőmérsékletet, a nyomást és a fajlagos kémiai potenciálok értékeit tekintette ismeretleneknek, de nem világos, hogy mire jó, ha ismerjük a komponensek egyensúlyi fajlagos kémiai potenciáljait. A kohómérnökök számára lényeges ismeretlenek szerintem a fázisok egyensúlyi móltörtjei és egyensúlyi moláris fázisarányai, míg az ezek kiszámításra alkalmas egyenletek az

egy-egy komponensekre felírt (21) típusú egyenletek és a Gibbs által fel nem írt anyagmérleg-egyenletek, ahonnan persze ha kell, ki tudnánk számolni a kémiai potenciálokat is (lásd [4]). A jó hír az, hogy ebből nekem is az jött ki, hogy az ismeretlenek száma megegyezik az egyenletek számával [4] (1. számú „véletlen” egybeesés).

5. A kémiai reakciók egyensúlyának alapegyenlete (67–69. oldal)

Tegyük fel, hogy egy rendszerben az $a \cdot A + b \cdot B = c \cdot C + d \cdot D$ kémiai reakció játszódik le az A – B – C – D komponensek között, ahol a – b – c – d (kg) a kémiai reakcióba lépő vagy az abból keletkező komponensek tömegeit jelentik, és persze a tömegmegmaradás törvénye szerint ($a + b = c + d$). Ekkor Gibbs szerint a kémiai egyensúly feltétele:

$$a \cdot \mu_A + b \cdot \mu_B = c \cdot \mu_C + d \cdot \mu_D, \quad (33 = 312)$$

ahol mindegyik fajlagos kémiai potenciál J/kg-komponens mértékegységű. A (33) egyenlet a kémiai reakciók egyensúlyának alapegyenlete. Megjegyzem, hogy Gibbs már ismerte Cannizaro relatív atomtömegeit és a víz sztöchiometriáját is, mert a víz = hidrogén + oxigén reakciót a következőképpen írta fel a 94. oldalon: $9 \cdot \text{H}_2\text{O} = 1 \cdot \text{H} + 8 \cdot \text{O}$, ahol a számok a fentiek szerint tömegeket jelentenek és egy értékes jegy pontossággal megegyeznek a ma ismert tömegarányokkal. Mi ma ugyanezt mólokmal szoktuk felírni, mivel ismerjük a hidrogén 1 g/mol és az oxigén 16 g/mol moláris atomtömegeit. Mivel preferáljuk az egész számokat és a stabil molekulákat, helyett ma inkább ezt írjuk: $2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2 \cdot \text{H}_2 + \text{O}_2$, de ez ekvivalens Gibbs tömegekben megadott fenti reakcióegyenletével. Ezt a bekezdést csak egy példának szántam annak illusztrálására, hogy hogyan kell érteni Gibbs a – b – c – d (kg) tömegeit.

6. A félígáteresztő hárttyák hatása (83. oldal)

Ha két, azonos komponenseket tartalmazó, de különböző összetételű fázist félígáteresztő hárttyával választunk el egymástól úgy, hogy az mindkét irányban átengedi az A komponenst, de egyik irányba se engedi át a B komponenst, akkor a heterogén egyensúly (19)–(21) feltételei közül érvényes marad a (19) egyenlet és a (21) egyenlet az A komponensre, de nem lesz érvényes a (20) egyenlet és a (21) egyenlet a B komponensre. A hárttyának nyilván azon az oldalán lesz nagyobb a nyomás is és a B komponens kémiai potenciálja is, ahol nagyobb a kiindulási B koncentráció, ami a hárttyán nem tud átjutni, emiatt a hárttya körüli két fázis a B komponens szempontjából nem tud egyensúlyi állapotba kerülni.

7. A standard állapot előérzete (85. oldal)

Gibbs helyesen mutatott rá arra, hogy a belső energiának csak a különbségei mérhetőek és az entrópiának a hőváltozásokból szintén csak a különbségei származtathatóak. Következésképpen mind az energia, mind az entrópia abszolút értékei tetszőlegesek. Ezért minden egyszerű anyagnak ki kell választanunk azt az állapotát, amelyben az anyagnak mind a belső energiája, mind az entrópiája zérus. Ezt követően, ehhez az alaphoz mérve ugyanezen anyag minden egyéb állapotát jellemző belsőenergia- és entrópiaérték meghatározható. Gibbs ezzel lényegében azt látta előre, hogy a praktikus számításokat megelőzően szükség lesz egy olyan „standard” állapot definiálására (Gibbs a „standard” kifejezést nem használta), amely mellett a belső energia és az entrópia értékei a nulla alapértéken lesznek. Gibbs ezt az igényt ugyan előre látta, de nem definiálta ezt az állapotot.

A kémiai termodinamika későbbi fejlődése a részletekben korrigálta Gibbs elképzeléseit. Ma ugyanis nullának tekintjük az elemek tökéletes kristályainak entrópiáját 0 K hőmérsékleten Nernst 3. főtörvénye alapján, és általában nullának tekintjük az elemek stabil fázisainak entalpiáját standard állapotban, azaz 298,15 K hőmérsékleten és 1 bar nyomáson.

8. A fajlagos mennyiségek használata (86. oldal)

Ugyan Gibbs szinte minden egyenlete abszolút belső energiáról szól, de van egy bekezdés a 86. oldalon, ahol kifejti, hogy mennyivel racionálisabb lenne fajlagos mennyiségeket használni, amikor a belső energia osztva van a tömeggel (vagy a térfogattal). Gibbs ezt az ötletet ugyan leírta, de lényegében nem használta semmire. De pontosan ezért van az, hogy a modern egyenletek többsége moláris mennyiségeket tartalmaz, amikor a belső energia az anyagmennyiséggel van osztva, amely arányos a tömeggel.

9. Egyéb állapotfüggvények és fundamentális egyenletek (87. oldal)

Gibbs az (55) egyenlettel meghatározott belső energián túl a további állapotfüggvényeket definiálta:

$$A \equiv U - T \cdot S = -p \cdot V + \sum_i \mu_i \cdot m_i = G - p \cdot V, \quad (87 = 94)$$

$$H \equiv U + p \cdot V = T \cdot S + \sum_i \mu_i \cdot m_i = G + T \cdot S, \quad (89 = 95)$$

$$G \equiv U + p \cdot V - T \cdot S = H - T \cdot S = \sum_i \mu_i \cdot m_i, \quad (91 = 96)$$

ahol mai megnevezéssel A (J) a Helmholtz-energia, H (J) az entalpia, G (J) a Gibbs-energia. A (91) egyenlet jelentése: a rendszer teljes Gibbs-energiája (J) egyenlő a komponensek fajlagos kémiai potenciáljai (J/kg) tömegekkel (kg) szorzott összegével ugyanúgy, ahogy

általában minden egész (azaz a rendszer) mindig a részeinek (azaz a komponenseinek) összegéből áll. Most vessünk egy pillantást a varázsfüggöny mögé: vajon miért éppen a fenti három új mennyiséget definiálta Gibbs? Azért, mert az (55) egyenlet szerint a bal oldalon a belső energia van (U), míg a fenti három definícióban az (55) egyenlet jobb oldalának első két tagját vitte át a bal oldalra: a (87) egyenletben az első tagot ($T \cdot S$), a (89) egyenletben a második tagot ($-p \cdot V$), míg a (91) egyenletben mindkét tagot ($T \cdot S - p \cdot V$).

Most vegyük a (87), (89), (91) egyenletek első feleinek teljes differenciáljait, és helyettesítsük be az így adódó dU helyére a (12) egyenletet. Az így kialakított egyenletek egyszerűsítései után megkapjuk a (12) fundamentális egyenletet kiegészítő másik három fundamentális egyenletet (ez a négy fundamentális egyenlet ekvivalens egymással):

$$dA = -S \cdot dT - p \cdot dV + \sum_i \mu_i \cdot dm_i, \quad (88)$$

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dp + \sum_i \mu_i \cdot dm_i, \quad (90)$$

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT + \sum_i \mu_i \cdot dm_i. \quad (92)$$

Gibbs ezeket az egyenleteket ugyan nem írta fel, de érdemes legalább a (91), (92) egyenleteket a fázisokra is felírni, kiegészítve ezekkel az (58), (58K) egyenleteket:

$$\begin{aligned} G_\Phi &\equiv U_\Phi + p \cdot V_\Phi - T \cdot S_\Phi = H_\Phi - T \cdot S_\Phi \\ &= \sum_i \mu_{i(\Phi)} \cdot m_{i(\Phi)}, \end{aligned} \quad (91K)$$

$$dG_\Phi = V_\Phi \cdot dp - S_\Phi \cdot dT + \sum_i \mu_{i(\Phi)} \cdot m_{i(\Phi)}. \quad (92K)$$

Engedtessek meg nekem, hogy kiterjesszem a (134K) egyenletet is:

$$G = \sum_\Phi G_\Phi. \quad (134KK)$$

Ezen túl szerintem érdemes a fenti (1), (2) feltételeket kiegészíteni (sőt, lecserélni) egy olyannal, amelyet a (91), (92) egyenletekkel definiált Gibbs-energián keresztül fogalmazok meg: „egy izolált anyagi rendszer egyensúlyának az a szükséges és elégséges feltétele, hogy a rendszer állapotaiban bekövetkező bármilyen olyan változást, ami nem jár a hőmérséklet, a nyomás és az egyes komponenstömegek megváltozásával, vagy nulla, vagy pozitív Gibbs energia változás kísérvé”, azaz:

$$(\delta G)_{p,T,m_i} \geq 0. \quad (2K)$$

Számomra a (2K) egyenlet a kémiai termodinamika igazi főtörvénye, amelyet persze rajtam kívül senki nem tekint annak. Lényege az, hogy konstans hőmérsékleten, nyomáson és komponenstömegek mellett egy rendszer akkor van egyensúlyban, ha Gibbs-energiája minimális. Pont azért van a rendszer egyensúlyban, mert a (2K) egyenlet szerint nincs

olyan belső folyamat, amelyet negatív Gibbs-energia-változás kísérne.

10. A Gibbs–Duhem-egyenlet (88. oldal)

Ha vesszük az (55) egyenlet teljes differenciálját, akkor annak bal oldala azonos lesz a (12) egyenlet bal oldalával, ezért ezen egyenletek jobb oldalai is azonosak kell, hogy legyenek. Innen jutunk el a ma Gibbs-Duhem egyenletnek nevezett egyenlethez, amit ezek szerint szintén Gibbs írt fel először:

$$S \cdot dT - V \cdot dp + \sum_i m_i \cdot d\mu_i = 0. \quad (97)$$

Gibbs általában (sajnos) nem tett különbséget a fázisok integrális mennyiségei és a rendszerre vonatkozó mennyiségek között, ezért a teljes rendszerre vonatkozó (97) egyenletet írta fel az egyes fázisokra érvényes egyenletek helyett (pedig csak az utóbbiakat kellett volna felírnia). Később azonban a 97. oldalon pótolta ezt a hiányt is:

$$S_\Phi \cdot dT - V_\Phi \cdot dp + \sum_i m_{i(\Phi)} \cdot d\mu_{i(\Phi)} = 0. \quad (124)$$

Érdemes megjegyezni, hogy egy N_P fázist tartalmazó rendszerben N_P számú, (124) típusú egyenlet érvényes (ez a 13. fejezetben lesz fontos). Azt a fenti eljárást, amiből a (97) egyenlet adódott, nemcsak a belső energiával, hanem a (87)–(92), (94)–(96) egyenletek felhasználásával az entalpiával, a Helmholtz-energiával és a Gibbs-energiával is végig lehet vinni, de érdekes módon minden alkalommal a (97) egyenlethez jutunk, amely tehát egy általános érvényű egyenlet.

A (124) egyenlet azt fejezi ki, hogy egy fázisban a különböző komponensek kémiai potenciáljainak változásai között kapcsolat van. Ha például egy két-komponensű fázisban lemérjük az egyik komponens kémiai potenciáljának koncentrációfüggését konstans hőmérsékleten és nyomáson, akkor a (124) egyenlettel kiszámítható a másik komponens kémiai potenciáljának koncentrációfüggése ugyanazon a konstans hőmérsékleten és nyomáson. Ez ma hasznos módszer még akkor is, ha Gibbs ezt még nem használta semmire.

11. A kémiai potenciálok lehetséges definíciói (89–93. oldal)

A (12), (88), (90) és (92) egyenletekből négyféleképpen is definiálható a kémiai potenciál:

$$\begin{aligned} \mu_i &\equiv \left(\frac{dU}{dm_i} \right)_{S,V,m_{j \neq i}} \equiv \left(\frac{dA}{dm_i} \right)_{T,V,m_{j \neq i}} \\ &\equiv \left(\frac{dH}{dm_i} \right)_{S,p,m_{j \neq i}} \equiv \left(\frac{dG}{dm_i} \right)_{p,T,m_{j \neq i}}. \end{aligned} \quad (104)$$

A kémiai potenciál (104) egyenletekkel megadott matematikai definícióihoz Gibbs szöveges definíciót

is fűzött (lásd 93. oldal), pl. az első definícióhoz: „ha egy véges méretű homogén fázishoz egy i komponens végtelen kis tömegét adagoljuk úgy, hogy a fázis homogén és az eredetivel azonos állapotú marad, illetve ha eközben a fázisnak se az entrópiája, se a térfogata nem változik meg, akkor az adagolt komponens fajlagos kémiai potenciálja a belsőenergia-változás és az adagolt komponens-tömeg-változás hányadosa lesz”. Hasonló definíció írható a (104) egyenlet többi matematikai definíciójához is, pl. az utolsóhoz: „ha egy véges méretű homogén fázishoz egy i komponens végtelen kis tömegét adagoljuk úgy, hogy a fázis homogén és az eredetivel azonos állapotú marad, illetve, ha eközben se a nyomás, se a hőmérséklet nem változik meg, akkor az adagolt komponens fajlagos kémiai potenciálja a Gibbs-energia-változás és az adagolt komponens-tömeg-változás hányadosa lesz. Itt megjegyzem, hogy az első definíció nem túl hiteles, mert ha változik a fázis belső energiája a komponens adagolása miatt, akkor hogyan maradhat konstans értékű az entrópiája és a térfogata. Ehhez képest a második definíció már sokkal hihetőbb, hiszen ha egy fázisba komponens adagolunk, akkor miért ne tarthatnánk ettől függetlenül a fázis hőmérsékletét és a felette lévő gáznyomást is konstans értékeken. Ez az egyik oka, hogy én az anyagegyensúlyi számításokban a Gibbs-energiát és nem a belső energiát használom.

Ezek a szöveges definíciók persze megint lebuktatják Gibbst, hiszen ezek szerint a (104) egyenleteket nem a rendszerre, hanem az egyes fázisokra kellett volna felírnia:

$$\begin{aligned} \mu_{i(\Phi)} &\equiv \left(\frac{dU_\Phi}{dm_{i(\Phi)}} \right)_{S_\Phi, V_\Phi, m_{j(\Phi) \neq i(\Phi)}} \equiv \left(\frac{dA_\Phi}{dm_{i(\Phi)}} \right)_{T, V_\Phi, m_{j(\Phi) \neq i(\Phi)}} \\ &\equiv \left(\frac{dH_\Phi}{dm_{i(\Phi)}} \right)_{S_\Phi, p, m_{j(\Phi) \neq i(\Phi)}} \equiv \left(\frac{dG_\Phi}{dm_{i(\Phi)}} \right)_{p, T, m_{j(\Phi) \neq i(\Phi)}}. \end{aligned} \quad (104K)$$

A (104), (104K) egyenletben megadott négy definíció közül matematikailag mindegyik ekvivalens egymással, így elvileg mindegyik használható mérnöki számításokra is. Elvileg ez ugyan tényleg így van, de a gyakorlati használhatóság szempontjából a belső energia, a Helmholtz-energia, az entalpia és a Gibbs-energia erősen különböznek egymástól. A (12), (90) egyenletek szerint pl. a belső energia vagy az entalpia kontrollálásához az entrópiát is kontrollálni kellene, de az entrópiát nemhogy kontrollálni, még függetlenül mérni se tudjuk, ezért a belső energia és az entalpia hiába állapotfüggvények, segítségükkel az anyagegyensúlyok számítása rémálom lenne.

Sokkal jobb a helyzet a Helmholtz-energia és a Gibbs-energia mennyiségekkel, mert a (88), (92) egyenletek szerint ezek kontrollálásához a hőmérsékletet és ezen túl vagy a térfogatot vagy a nyomást

kell kontrollálni. A hőmérséklet ugyebár könnyen kontrollálható hűtő- és fűtőgépekkel, így mind az A , mind a G függvények praktikusnak tűnnek. A Helmholtz-energiát főleg a kémikusok használják, akik általában folyékony és gőzfázisokkal dolgoznak, és ezek összes térfogata könnyen beállítható az edény belső térfogatán keresztül, de a gáznyomás kontrollálása ebben a zárt térben már problémás (pont ezért helyeznek el biztonsági szelepeket a zárt kémiai tartályok tetején, hogy ha a belső gáznyomás kontrollálatlanul nőni kezd egy váratlan folyamat beindulása miatt, akkor a felesleges gáz szabadon eltávozhasson, és ne okozzon robbanást). Ezzel szemben az anyagtudományban és a kohászatban praktikusabb a Gibbs-energia használata, hiszen mi általában szilárd és folyékony anyagokkal dolgozunk; a szilárd és folyékony fázisok feletti gáznyomás ugyan könnyen kontrollálható, de a fázisok térfogatainak szinte lehetetlen az adott értéken tartása (lásd a spontán hőtágulás jelenségét).

Így végeredményben a kohászatban és az anyagtudományban eljutottunk a praktikusan használható Gibbs-energiáig, ami helyett nem kell feltétlenül azt a belső energiát használnunk, amelyet a mechanikai termodinamikától örököltünk. Azt csak sajnálni tudom, hogy Gibbs a közel 300 oldalas főművében végig a belső energiát tekintette alapmennyiségnek, míg a Gibbs-energia szinte csak lábjegyzetnek számított nála. Ennek ellenére igaz, hogy a (91), (92), (96) egyenletekkel definiált Gibbs-energiát is Gibbsnek köszönhetjük, aki persze nem így hívta ezt a mennyiséget, illetve nem is hívta sehogy se ezt, se az entalpiát, se a Helmholtz-energiát. Talán szűziesen arra számított, hogy e három mennyiség közül majd az egyiket a hálás utókor róla nevezi el, és ez a várakozása (ha volt ilyen), be is jött. Gibbs ezt nyilvánvalóan kiérdemelte, és én örülök, hogy pont az általam preferált mennyiséget nevezték el elődeim Gibbs-energiának, és nem irigylem kémikus barátaimat az ő Helmholtz-energiájukért.

12. A fázis definíciója (96. oldal)

Gibbs egészen eddig a „fázis” helyett főleg a „rész” (angolul a „part”) kifejezést használta, de mielőtt megalkotta a fázisszabályt, áttért a fázis kifejezésre, viszont ezt követően se javította ki az előzetesen írt „rész” szavakat (na ja, kézzel írt, nem volt szövegszerkesztője). Ekkor 9,5 sorban megadta a fázis definícióját, amely ma is érvényes. Ezek szerint azokat a testeket, melyek egymástól összetételükben és/vagy szerkezetükben különböznek, fázisoknak nevezzük. Azok a testek azonban, melyek összetételükben és szerkezetükben ugyan azonosak, és csak tömegükben, térfogatukban, bármelyik méretükben vagy alakjukban különböznek egymástól, ugyanazon fázis különböző darabjainak vagy diszpergált részeinek nevez-

zük. Azok a fázisok, melyek egy rendszerben egymás mellett léteznek úgy, hogy azokat sík határfelületek választják el egymástól (melyek nem jelentenek kinetikai gátat a komponensek fázisok közötti mozgásával szemben), „egymással együtt létező” vagy „társlétező”¹ (angolul „coexistent”) fázisoknak nevezzük. Ezek szerint, amikor Gibbs homogén rendszerről írt, akkor egyfázisú rendszerre gondolt, és amikor heterogén rendszerről írt, akkor két- vagy többfázisú rendszerre gondolt.

13. A szabadságfok és a fázisszabály (96. oldal)

Gibbs újabb 10,5 sorban eljutott a szabadságfok definíciójáig is, amit ő „variánciának” nevezett. A 96. oldalon kijelentette, hogy egy N_P egyensúlyi fázisból álló rendszerben, mely fázisok mindegyikében megtalálható ugyanaz az N_C számú komponens, melyek tömegét a fázisokban semmi sem korlátozza, a fázisok variánciája $N_C + 2 - N_P$. Magyarázatként hozzáfűzte, hogy ez azért van, mert az egyes egyensúlyi fázisokban megegyeznek a nyomás, a hőmérséklet és a kémiai potenciálok értékei a (19)–(21) egyenletek szerint (ezek száma $N_C + 2$), de ezen mennyiségek variánciáját N_P számú (124) típusú Gibbs–Duhem-egyenlet korlátozza. A modern kémiai termodinamikában ezt a mennyiséget „szabadságfoknak” nevezzük, amely tehát Gibbs szerint:

$$N_F = N_C + 2 - N_P. \quad (123+)$$

Megjegyzem, hogy Gibbs nemcsak a szabadságfok fogalmát nem használta, hanem az N_F (vagy akár F) jelölést sem, és persze a (123+) egyenletet is csak a szövegbe rejtette el, és nem számozta be. A fentiekből az következik, hogy Gibbs szerint a szabadságfok alatt a nyomást, a hőmérsékletet és a komponensek kémiai potenciáljait kell érteni. Ma a kémiai potenciál helyett valamilyen koncentrációt használunk, de vita folyik arról, hogy melyik koncentrációt kell használni: a rendszer átlagos koncentrációját vagy a fázisok egyensúlyi koncentrációit [5]? A 96. oldal utolsó 10 sorában Gibbs megvizsgálta azt az esetet is, amikor a variancia minimális értékű ($N_F = 0$) és felismerte, hogy behelyettesítve ezt az értéket a (123+) egyenletbe, a maximális, egy rendszerben társlétező fázisok számát kapja meg:

$$N_{P-\max} = N_C + 2, \quad (123++)$$

ahol Gibbs persze az $N_{P-\max}$ jelölést se használta, illetve a (123++) egyenletét is csak a szövegben rejtette el, és nem számozta be azt; valójában pedig csak azt írta fel, hogy ha $N_P = N_C + 2$, akkor variancia nem lehetséges. Ha például $N_C = 1$, akkor a (123++) egyenlet szerint $N_{P-\max} = 3$, azaz egy egykomponensű rend-

¹ Szabó Renáta nyelvújítása.

szerben három fázis (általában szilárd, folyadék és gőz) csak a természettörvények által meghatározott speciális nyomás- és hőmérséklet-értékeken tarthatnak egymással egyensúlyt, és ebben semmilyen variancia, azaz a kohómérnökök által elkövethető változtatás nem megengedett anélkül, hogy e három fázis egyensúlya meg ne szűnne. Gibbs ezzel megteremtette a fázisszabály lényegét, amelyet azóta is elterjedten használ a kohászat, az anyagtudomány és a kémia. Más kérdés, hogy én ugyanezen egyenletek általánosított formáját teljesen máshogyan vezettem le [5], ami azért is előnyös, mert a fenti levezetésben mintha lenne egy csúsztatás: a (21) egyenletek a kémiai potenciálok abszolút értékei között teremtenek kapcsolatot, míg a (124) egyenlet csak a kémiai potenciálok változásai között, így ezt nevezhetjük a 2. számú „véletlen” egybeesésnek.

A (123+) és (123++) egyenletek összehasonlításából egyértelműen származtatható a szabadságfok definíciója is, bár Gibbs ezt az egyenletet még a szövegben sem rejtette el:

$$N_F \equiv N_{P-\max} - N_P. \quad (123K)$$

14. A Clausius–Clapeyron-egyenlet levezetése (98. oldal)

Gibbs a 98. oldalon az $N_P = N_C + 1 = N_{P-\max} - 1$ esetet vizsgálva eljutott a ma „Clausius–Clapeyron”-egyenletnek nevezett egyenlet levezetéséig. Gibbs ehhez két, egykomponensű fázis (α és β) egyensúlyát vizsgálta, és kétszer újra írta a (124) egyenletet, egyszer az α , másodszor a β fázisra. Először mindkét egyenletből kifejezte $\sum_i m_{i(\Phi)} \cdot d\mu_{i(\Phi)}$ értékét, melyek egyensúlyban azonosak, ezért a két egyenlet jobb oldalai (és ezért a bal oldalai is) megegyeznek, ahonnan már következik a Clausius–Clapeyron egyenlet:

$$dp/dT = (S_\beta - S_\alpha)/(V_\beta - V_\alpha). \quad (131)$$

A (131) egyenlet lényegében az $(\alpha + \beta)$ egykomponensű, kétfázisú egyensúlyhoz tartozó egyensúlyi nyomás hőmérsékletfüggését adja meg. Az anyagtudományban gyakran használjuk a (131) egyenletet reciprokát, amikor például egy egykomponensű szilárd fázis egyensúlyi olvadáspontjának a nyomásfüggését keressük. Vegyük észre, hogy ebben az esetben $N_C = 1$ és $N_P = 2$, azaz a (123+), (123K) egyenletekből $N_{P-\max} = 3$ és $N_F = 1$. Tehát a két lehetséges állapotváltozó – a nyomás és a hőmérséklet – közül csak az egyiket változtathatjuk meg szabadon, de a másiknak követnie kell a (131) egyenlettel felírt természet-törvényt ahhoz, hogy a rendszer változatlanul ugyanabban a kétfázisú egyensúlyban maradjon. Ez a fázisszabály lényege egy példán bemutatva.

15. Az azeotropos minimum- vagy maximumpont létezésének megsejtése (99–100. oldal)

Gibbs egy olyan kétkomponensű rendszert vizsgált, amelyben két fázis van egyensúlyban, melyeknek azonos az összetételük (ami ritkán fordul elő). Gibbs erre az esetre megmutatta, hogy konstans nyomáson ehhez a ponthoz minimális vagy maximális egyensúlyi hőmérséklet tartozik, illetve konstans hőmérsékleten minimális vagy maximális egyensúlyi nyomás, amelyet ma azeotropos pontnak nevezünk. Gibbs ugyan nem szerkesztett ilyen fázisdiagramokat, de kijelentései érvényesek az általunk ma ismertekre. Gibbs ugyanezt kiterjesztette a háromkomponensű és háromfázisú esetre is, amikor a harmadik fázis összetétele az első két fázis kombinációjából adódik.

16. Egy fázis stabilitásának határa (100–115. oldal)

Gibbs egy α fázissal kapcsolatban azt vizsgálta, hogy mi a feltétele annak, hogy abból ne tudjon egy másik (β) fázis képződni ugyanazokkal a komponensekkel, ebben az esetben ugyanis az α fázis stabil marad. Gibbs arra jutott, hogy egy α fázis akkor stabil, ha az abból elvileg képződni képes összes, vele azonos tömegű β fázisnak pozitívabb a Gibbs-energiája. Ha az $\alpha \rightarrow \beta$ fázisátalakulást vizsgáljuk, amelyet a $\Delta G \equiv G_\beta - G_\alpha$ Gibbs-energia-változás kíséri zéró tömegváltozás mellett, akkor az eredeti α fázis akkor marad stabil, ha $\Delta G > 0$. Ma ugyanezt a feltételt két másik alakban is szoktuk használni: a természetben spontán csak olyan átalakulások mehetnek végbe, melyeket negatív Gibbs-energia-változás kíséri ($\Delta G < 0$), és csak olyan állapotok lehetnek egymással egyensúlyban, melyek egymásba alakulását zérus Gibbs-energia-változás kíséri ($\Delta G = 0$). Ugyanezek a következtetések egyébként már a (2K) egyenlettel felírt egyensúlyi feltételből is következnek.

Gibbs ezen túl levezette egy fázis stabilitásának határát is:

$$\left(\frac{d\mu_i}{dm_i} \right)_{T, P, \mu_{j \neq i}} = 0. \quad (182 = 200)$$

A (182) egyenletet persze megint inkább egy fázisra kellett volna felírnia, mint az egész rendszerre, hiszen az egy fázis és nem a teljes rendszer stabilitására vonatkozik, azaz:

$$\left(\frac{d\mu_{i(\Phi)}}{dm_{i(\Phi)}} \right)_{T, P, \mu_{j(\Phi) \neq i(\Phi)}} = 0. \quad (182K)$$

A (182K) egyenletet talán nem ismerjük fel elsőre, de ismerősebbé válik, ha $\mu_{i(\Phi)}$ helyére a (104K) egyenletet helyettesítjük:

$$\left(\frac{d^2 G_\Phi}{dm_i^2(\Phi)} \right)_{T, p, \mu_j(\Phi) \neq i(\Phi)} = 0. \quad (182KK)$$

A (182KK) egyenletet ma úgy használjuk, hogy ha a (182KK) kifejezés bal oldala pozitív, akkor a fázis stabil, ha pedig negatív, akkor a fázis instabil, azaz spontán két fázisra esik szét. Látjuk, hogy a (182KK) egyenlet a fázisstabilitás határfeltételét adja meg.

17. A kritikus állapot (129–131. oldal)

Gibbs idejében már kísérletileg ismert volt a kritikus jelenség, amely azt jelentette, hogy két állapot egyensúlyi létezésének a változók egyik irányában lehet egy határa, amely felett ez az egyensúly már nem létezik tovább – ezt nevezi Gibbs kritikus állapotnak. Érdekes, hogy ez az első indok, amely miatt a 129. oldalon Gibbs valakinek az előző munkájára hivatkozik egy lábjegyzetben, leszámítva a Clausiustól átvett mottót. Gibbs először szintén a (182) egyenletet vezette le mint a kritikus állapot feltételét, de azt ezúttal a (200) sorszámmal látta el. Azután továbbment, és úgy találta, hogy a kritikus állapotra a következő feltételnek is teljesülnie kell:

$$\left(\frac{d^2 \mu_i}{dm_i^2} \right)_{T, p, \mu_j \neq i} = 0. \quad (201)$$

18. A gravitáció hatása a heterogén egyensúlyra (144. oldal)

Gibbs (219), (220) egyenletei szerint ahhoz, hogy figyelembe vegyük a gravitáció hatását az anyagegyensúlyokban, a belső energiát a Newton-féle potenciális energiával kell megnövelni: $g \cdot h \cdot m$, ahol g (m/s^2) a gravitációs gyorsulás, h (m) egy tetszőleges alapszinttől mért magasság a gravitációs erőterben, m (kg) pedig a tömeg, így e kifejezés mértékegysége energia (J). Behelyettesítve például a (92) egyenletbe ezt a mennyiséget, egyensúlyban (azaz a $dG = 0$ érték mellett), konstans hőmérsékleten a következő kifejezéshez jutunk:

$$dp = -\rho \cdot g \cdot dh, \quad (233)$$

ahol ρ (kg/m^3) a fázis sűrűsége. Ebből az egyenletből az következik, hogy a gáznyomás fokozatosan csökken a magasság növelésével, ami a Föld gravitációs- és légterében bizonyított tény. Az anyagegyensúlyok feltételei pedig a következőképpen módosulnak:

$$\mu_i + g \cdot h = \text{const.}, \quad (234)$$

ahol minden komponensre teljesülnie kell külön-külön a (234) egyenletnek. A (234) egyenlet szerint a komponensek egyensúlyi fajlagos kémiai potenciáljai gravitációs erőterben nem konstans értékűek (mint ahogy az a (21) egyenletekből következne), hanem magasságfüggők.

19. Az ideális gázok és gázelegyek alapegyenletei (150–184. oldal)

A 150. oldal első nem számozott egyenletében Gibbs az ideális gáztörvényt írta fel, bár annak nem teljes alakjában:

$$p \cdot V = a \cdot T, \quad (254+)$$

ahol a -t konstansnak nevezi. Azt nem csodálom, hogy 1875–1878-ban még nem ismerte a gázállandót, de azt igen, hogy Avogadro után három nemzedékkel nem szerepelteti a tömeget a (254+) egyenlet jobb oldalán. Aztán persze eljött ennek is az ideje, de csak 17 oldallal később, amikor a gázelegyekre a következő egyenletet írta fel:

$$p \cdot V = T \cdot \sum_i a_i \cdot m_i. \quad (308)$$

Ezt az egyenletet redukálva egy komponensre kapjuk:

$$p \cdot V = T \cdot a_i \cdot m_i. \quad (308K)$$

A (308K) egyenlet azért nem a gázállandót tartalmazza, mert ezt nem az anyagmennyiség, hanem a tömeg függvényében írta fel, így az a_i konstans az univerzális gázállandó és a komponensfüggő moláris tömeg hányadosa. Gibbs később feljegyezte a (308K) egyenletet is, de sajnos általános formában, ami szerintem hibás (lásd fent):

$$p \cdot V = a \cdot m \cdot T. \quad (350)$$

20. A Dalton-szabály kiterjesztése (158. oldal)

Gibbs megismételte, bebizonyította és kiterjesztette Dalton empirikus törvényét, miszerint a kémiai reakcióktól mentes ideális gázokban a teljes nyomás egyenlő a komponensek parciális nyomásainak összegével ($p = \sum p_i$). Gibbs szerint hasonló egyenletek érvényesek több mennyiségre is:

$$\begin{aligned} p &= \sum p_i, & S &= \sum S_i, & U &= \sum U_i, \\ H &= \sum H_i, & A &= \sum A_i, & G &= \sum G_i \end{aligned} \quad (282-283)$$

A (282–283) egyenletek szerint egy gázelegyenben az egyes gázkomponensek úgy viselkednek, mintha nem vennének tudomást a többi gázkomponensről, azaz mintha egyedül lennének a gázelegyenben. Ez persze csak a kisnyomású, ún. ideális gázokban igaz, ahol a gázatomok – gázmolekulák messze vannak egymástól és csak nagyon ritkán ütköznek.

21. Gázkomponensek összekeveréséből származó entrópiánövekmény (165–168. oldal)

Gibbs a (282–283) egyenletekben még nem vette figyelembe a konfigurációs entrópiát, amely az ő korában még nem volt ismert. Azonban először egy példán

keresztül levezette a (297) egyenletet, amelyet aztán a (298) egyenlettel általánosított is, amely a (282–283) egyenletekhez képest fellépő entrópiánövekményt adja meg. Nemi átalakítással Gibbs (297–298) egyenleteiből következik az i komponens parciális konfigurációs entrópiánövekménye (ΔS_i , J/K, bár ezt a jelet Gibbs nem használta):

$$\Delta S_i = -k \cdot \ln \left(\frac{V_i}{\sum_i V_i} \right), \quad (298K)$$

ahol k (J/K) a Boltzmann-állandó (amelyet Gibbs 1875–1878-ban még nem ismert, és persze nem is így jelölt), V_i (m³), pedig az i gázkomponens különálló térfogata az összekeverés előtt, azonos hőmérsékleten és nyomáson. Vegyük észre, hogy a logaritmus alatt az i komponens térfogathányada = móltörtje szerepel a gázelegyenben, de Gibbs sajnos koncentrációkkal nem foglalkozott. A (298K) egyenlet tudtommal a konfigurációs entrópia első levezetése. A (298K) egyenlet értelmében a konfigurációs entrópia mindig pozitív értékű, hiszen az 1-nél kisebb számok logaritmusai negatív. Emiatt persze a (87), (91) egyenletek értelmében valamennyire csökkeni fog a Helmholtz-energia is és a Gibbs-energia is akkor, amikor egykomponensű gázokat keverünk össze egymással. Behelyettesítve a (298K) egyenletet a (91) definícióegyenletbe és figyelembe véve, hogy az ideális gázelegyek képződése nem jár entalpiaváltozással, a gázelegy kialakulásával járó parciális Gibbs-energia-változás képlete:

$$\Delta G_i = k \cdot T \cdot \ln \left(\frac{V_i}{\sum_i V_i} \right). \quad (298KK)$$

Tehát a (282–283) egyenletek közül csak a p , U és H értékekre felírtak igazak, a többit korrigálni kell. Gibbs elsőként értette meg, hogy az S , A és G esetében a (282–283) egyenletek nem tökéletesek, és elsőként jutott el a konfigurációs entrópia képletéig gázelegyekben. Innen már csak egy lépés ugyanezt a képletet kiterjeszteni folyékony és szilárd oldatokra is.

22. A mechanikai feszültség hatása a szilárd fázisok egyensúlyára (184 – 218. oldal)

Gibbs szerint az anyagok egyensúlya szempontjából is meg kell különböztetni a mechanikai feszültség alatt álló, azaz képlékenyen alakított (deformált) szilárd fázisokat azoktól, amelyek nem állnak mechanikai feszültség hatása alatt és ezért nem deformáltak. Gibbs a tökéletes (nem deformált) szilárd testek „pontjait” (kerülve az „atom” kifejezést) ($x' - y' - z'$) koordinátákban helyezte el, és különbséget tett ugyanezen valós (deformált) pontok ($x - y - z$) koordinátái között. E koordinátákból származtatott dx/dx' típusú mennyiségek a relatív deformáció mértékét fejezik ki. Gibbs a következő egyenletet írta fel a szilárd test deformációja okán fellépő belsőenergia-növekményre:

$$\delta U = V \cdot X \cdot \sum \delta \frac{dx}{dx'}, \quad (355)$$

ahol X (Pa = J/m³) egy Gibbs által közelebbről nem definiált anyagjellemző (lényegében egy rugalmassági állandó). A (355) egyenlet jobb oldali tagja adja a deformáció hatására bekövetkező Gibbs-energia-növekményt is. Gibbs ebben a fejezetben is (mint mind-egyikben) helyesen érezte a lényeget, de ezt az egyenletet később még tovább kellett fejleszteni ahhoz, hogy alkalmassá váljon konkrét számításokra is.

23. Gibbs fundamentális egyenletei határfelületet tartalmazó rendszerekre (219–228. oldal)

Gibbs a határfelületet az azt két oldalról körülvevő két szomszédos fázissal értelmezte. Majd a határfelület két oldalán, azzal párhuzamosan, a két homogén fázison át húzott egy-egy párhuzamos síkot, és az így kapott hasábot tekintette rendszernek, amelynek a közepén van a határfelület és annak a bal és a jobb oldalán a két homogén fázis. Mivel a hasáb vastagsága konstans, ezért annak térfogata is konstans, így a (12) egyenletből hiányozni fog a térfogati tag. A heterogén rendszerek egyensúlyára előzőleg talált (19), (21) feltételek most is érvényesek, azaz a határfelületet magában foglaló rendszerben is azonos a hőmérséklet és a kémiai potenciál a rendszer bármely pontjában, beleértve a határfelületet is, és ez utóbbi érvényes minden egyes komponensre külön-külön is. A két fázis tulajdonságait a továbbiakban is α és β alsó indexekkel jelölöm, míg a teljes rendszernek nem lesz indexe. Ez a rendszer azonban tartalmaz egy határfelületet is, aminek alsó indexe „s”. Innen a határfelület tulajdonsága egyenlő a teljes rendszer tulajdonságával mínusz a két fázis tulajdonságainak összegével:

$$U_s = U - U_\alpha - U_\beta, \quad S_s = S - S_\alpha - S_\beta, \quad (490-491)$$

$$m_{i(s)} = m_i - m_{i(\alpha)} - m_{i(\beta)}$$

ahol U_s (J) a felületi réteg többlet-belsőenergiája, S_s (J/K) a felületi réteg többletentrópiája és $m_{i(s)}$ (kg) az i komponens többlet tömege a felületi rétegben. A fentiek szerint redukált (12) egyenlet a határfelületi többlet mennyiségek között is érvényes lesz:

$$dU_s = T \cdot dS_s + \sigma \cdot dA + \sum_i \mu_i \cdot dm_{i(s)}, \quad (501)$$

ahol σ (J/m²) a határfelület energia, A (m²) a határfelület (egyik oldalának) alapterülete. Az (501) egyenlet legnagyobb újítása a (12) egyenlethez képest az, hogy tartalmazza a határfelületi tagot is ($\sigma \cdot dA$). Gibbs kijelentette [3], hogy σ értékének mindig pozitívnak kell lennie, és adott körülmények között (azaz a határfelületet körbevevő fázisok mibenléte, azok összetétele,

a hőmérséklet és a nyomás fix értékei mellett) olyan összetételű és szerkezetű határfelület lesz stabil, amelynek a határfelületi energiája minimális, azaz:

$$0 < \sigma \rightarrow \min. \quad (497K)$$

Ezt követően Gibbs integrálta az (501) egyenletet:

$$U_s = T \cdot S_s + \sigma \cdot A + \sum_i \mu_i \cdot m_{i(s)}. \quad (502)$$

Gibbs sajnos a határfelületet is tartalmazó rendszerek teljes belső energiájára nem írt fel egyenletet, de mi ezt megtehetjük, ha az eredeti (55 = 93) egyenletekhez hozzáadjuk az (502) egyenlet új tagját, és ha a (12) egyenlethez hozzáadjuk az (501) egyenlet új tagját:

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \sigma \cdot dA + \sum_i \mu_i \cdot dm_i, \quad (501K)$$

$$U = T \cdot S - p \cdot V + \sigma \cdot A + \sum_i \mu_i \cdot m_i. \quad (502K)$$

A (12) egyenlet helyett az (501K) egyenlet tekinthető Gibbs egyik fundamentális egyenletének a határfelületeket tartalmazó rendszerekben. A (497), (501), (501K) egyenletekben látható $\sigma \cdot dA$ tag Gibbs újabb zseniális felismerése, ami a dA alapterület-növekményű új határfelület megteremtéséhez szükséges munka. Gibbs azonban nem egy, hanem négy fundamentális egyenletet vezetett be műve elején (lásd a (88), (90), (92) egyenleteket is) és ezek mindegyike kiegészíthető a határfelületi taggal. Példaként a (91–92) egyenletek is kiegészíthetők az (501–502) egyenletek új tagjaival:

$$G \equiv U + p \cdot V - T \cdot S + \sigma \cdot A + \sum_i \mu_i \cdot m_i, \quad (502KK)$$

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT + \sigma \cdot dA + \sum_i \mu_i \cdot dm_i. \quad (501KK)$$

Az anyagtudományban az (501KK) egyenletet tekintjük Gibbs fundamentális egyenletének határfelületet is tartalmazó rendszerekre. Innen következik a határfelületi energia termodinamikai definíciója is:

$$\sigma \equiv \left(\frac{dG}{dA} \right)_{p, T, m_i}, \quad (501KKK)$$

ahol a komponenstömegek és a határfelület alapterülete függetlenek egymástól, ami vagy a fázisok alakjának megváltoztatásával, vagy azok diszpergálásával érhető el. Ez még akkor is így van, ha vannak kutatók, akik ezeket a mennyiségeket (szerintem hibásan) egymástól függő mennyiségeknek tekintik [11, 12]. Az utóbbi öt egyenletet Gibbs ugyan nem írta fel, de ezek egyértelműen következnek Gibbs főművéből, és ezért a tudományos világ Gibbs nevéhez kapcsolja ezeket. Mint a [6] cikkemben bemutattam, az (501KK) egyenletből eredeztethető a kolloidkémia és az anyagi rendszerekben érvényes határfelületi jelenségek összes egyenlete.

24. A Laplace-egyenlet levezetése (228–242. oldal)

A (2) egyenletből az egyensúly feltétele: $\delta U = 0$. Behelyettesítve ide a (490) egyenletből az $U = U_s + U_a + U_\beta$ egyenlőséget, a határfelületet is tartalmazó rendszer egyensúlyára a következő egyenletet kapjuk:

$$\delta U_s + \delta U_a + \delta U_\beta = 0. \quad (498)$$

Helyettesítsük be ide a (58), (497) egyenleteket úgy, hogy az összes entrópia- és tömegértéket konstansnak tekintjük! Innen:

$$\sigma \cdot \delta A - p_a \cdot \delta V_a - p_\beta \cdot \delta V_\beta = 0. \quad (499)$$

Most csúsztassuk arrébb a határfelületet δN távolságra a β fázis irányába, ekkor $\delta V_a = A \cdot \delta N$ és $\delta V_\beta = -A \cdot \delta N$. Behelyettesítve ezeket az egyenleteket a (499) egyenletbe:

$$p_a - p_\beta = \frac{\sigma}{A} \cdot \frac{\delta A}{\delta N}. \quad (499K)$$

A (499K) egyenlet szerint a határfelület két oldalán lévő nyomáskülönbség attól függ, hogy a határfelület eltolásával mennyi lesz $\delta A / \delta N$ értéke. Ha a határfelület sík, akkor annak eltolása nem változtat annak alapterületén, ezért ekkor $\delta A / \delta N = 0$, és ekkor a (499K) egyenletből $p_a - p_\beta = 0$, vagy más szavakkal $p_a = p_\beta$. Ezzel visszakaptuk a heterogén egyensúlyok (20) egyenlettel már leírt feltételét, miszerint az egymástól sík határfelülettel elválasztott fázisok egyensúlyban azonos nyomással rendelkeznek. Ha azonban a határfelület görbült, akkor Gibbs szerint a következő egyenlethez jutunk:

$$p_a - p_\beta = \sigma(c_1 + c_2), \quad (500)$$

ahol c_1 és c_2 (1/m) a határfelület két főgörbületi sugara úgy, hogy a görbületek középpontja az α fázisban van, azaz a nyomás mindig a görbülettel bezárt (nano-)fázisban lesz nagyobb. Ezzel Gibbs reprodukálta a Laplace-egyenletet, amely egyébként a határfelületi energiák kísérleti meghatározásának egyik alapegyenlete. Példaként megemlítem, hogy egy r sugarú gömbre $c_1 + c_2 = 2/r$, és ezért az (500) egyenlet konkretizálódik:

$$2\sigma = r(p_a - p_\beta). \quad (522 = 550)$$

Tehát egy gömb alakú, kis méretű, r sugarú α fázis akkor lesz mechanikai egyensúlyban az azt körülvevő nagy méretű β fázissal, ha teljesül az (522 = 550) egyenlet.

25. A határfelületi Gibbs–Duhem-egyenlet levezetése (229–230. oldal)

Ezt követően Gibbs vette az (502) egyenlet teljes differenciálját. Ennek baloldala megegyezik az (501) egyenlet bal oldalával, így ezek jobb oldalainak is

meg kell egyezniük egymással. Némi átalakítás után megkapta a felületi Gibbs-Duhem egyenletet:

$$S_s \cdot dT + A \cdot d\sigma + \sum_i m_{i(s)} \cdot d\mu_i = 0. \quad (503)$$

Megjegyzem, hogy Végh Ádám és Korózs József doktoranduszaimmal ezentúl több felületi Gibbs-Duhem-egyenletet vezettünk le [7].

26. Gibbs adszorpciós egyenletének levezetése (230–237. oldal)

A többlet felületi tömegeket osztva a felülettel kapjuk a Γ_i (kg/m²) mennyiségek definícióját, amelyek az i komponens határfelületi többletei:

$$\Gamma_i \equiv m_{i(s)}/A. \quad (505)$$

Osszuk el az (503) egyenletet a határfelület alapterületével és helyettesítsük be az így adódó egyenletbe az (505) egyenlettel definiált mennyiségeket! Innen következik Gibbs adszorpciós egyenlete konstans hőmérsékleten:

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i \cdot d\mu_i. \quad (508)$$

Az (508) egyenlet elvileg a határfelületi energia kiszámítására alkalmas a térfogati összetétel függvényében, adott hőmérsékleten. De csak elvileg, mert az (508) egyenlet még egy kétkomponensű A – B rendszerben is három ismeretlent tartalmaz (σ , Γ_A és Γ_B) még akkor is, ha ismert a kémiai potenciálok függése a térfogati összetételtől:

$$d\sigma = -\Gamma_A \cdot d\mu_A - \Gamma_B \cdot d\mu_B. \quad (508K)$$

Gibbs egy lépéssel közelebb került az (508K) egyenlet hasznossá tételéhez azzal, hogy az egyik komponens felületi többletét formálisan kinullázta ($\Gamma_A \equiv 0$), és ekkor csak a másik komponens relatív felületi többlete marad meg az (508) egyenletben, amelyet $\Gamma_{B(A)}$ -val jelölhetünk. Ekkor egy kétkomponensű rendszerben konstans hőmérsékleten:

$$d\sigma = -\Gamma_{B(A)} \cdot d\mu_B. \quad (514)$$

Sajnos még az (514) egyenlet sem alkalmas a felületi feszültség és a felületi összetétel együttes modellezésére, hiszen az egyetlen (514) egyenlet mindkét határfelületi ismeretlent tartalmazza (σ és $\Gamma_{B(A)}$). Ennek ellenére az (514) egyenletet főleg a kolloidkémiaiban gyakran használják, hiszen a vizes oldatokban gyorsan és könnyedén lehet a térfogati koncentráció függvényében felületi feszültséget mérni. Ha ezentúl lemérjük a kémiai potenciálok függését is a térfogati koncentrációk függvényében, akkor az (514) egyenletből legalább $\Gamma_{B(A)}$ értéke kiszámítható, ami fontos a kétkomponensű oldatok felületi dúsulásának értelmezéséhez.

Ha azonban mindkét ismeretlent (a felületi feszültséget és a felületi koncentrációt is) ismeretlen-

nek tekintjük, és modellezni akarjuk, akkor az (508), (514) egyenletek helyett az 1932-ben publikált Butler-egyenletet [8], illetve annak kiterjesztését [9] érdemes használni. Arról, hogy a Butler-egyenlet is Gibbs termodinamikájából eredeztethető, lásd [10].

27. Csíráképződés (252–258. oldal)

Gibbs megvizsgálta egy gömb alakú, r sugarú csíra (α fázis) keletkezésének feltételét egy nagy méretű β fázisból, annak belsejében. Gibbs W -vel jelölte azt a munkát (J), amely ennek a csírának a keletkezéséhez szükséges, és amely egy térfogati és egy felületi tagot tartalmaz:

$$W = -(4/3)\pi r^3(p_\alpha - p_\beta) + 4\pi r^2\sigma. \quad (554 = 559)$$

Majd Gibbs kifejezte a csíra sugarát az (522) egyenletből, és behelyettesítette ezt a kifejezést az (554) egyenletbe, így a csíráképződéshez szükséges maximális munkához jutott:

$$W_{\max} = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\sigma^3}{(p_\alpha - p_\beta)^2}. \quad (557)$$

Az (557) egyenlettel leírt mennyiség a ma „kritikus csírasugár”-ként ismert, csírasugárhoz tartozó maximális munka, amit a csíra megteremtéséhez kívülről be kell fektetni: ezt a modern irodalom a csíráképződés aktiválási energiájának is nevezi. A csíra növekedése ezen méretig problematikus és bizonytalan. Ha azonban a csíra sugara (véletlenül) ezen kritikus érték fölé nő, akkor a csíra spontán növekedésnek indul és ennek csak az anyafázis mérete szab határt. Érdekes, de egyben gyanús is, hogy ez a kritikus csíraméret megegyezik az (522) egyenlettel leírt „mechanikai egyensúlyi” mérettel.

Gibbsnek ezt a levezetését kissé problematikusnak érzem. Nem értem, hogy milyen alapon tett negatív előjelet az (554) egyenlet első tagja elé. Ez a tag ugyanis azt a munkát fejezi ki, amely a nagyobb nyomású csíra térfogatának létrehozásához kell, de hogyan keletkezhethet egy nagy nyomású belső rész spontán egy kis nyomású fázis belsejében. A megoldás talán a belsőenergia-változás (11) egyenletében rejlik, ahol valóban negatív előjel van $p \cdot dV$ tag előtt, de esetünkben nem térfogatnövekedés (dV), hanem nyomásnövekedés ($dp = p_\alpha - p_\beta$) lép fel. Új-fent erre jó a Gibbs-energia használata, hiszen dG a (92) egyenletben a $+V \cdot dp$ taggal arányos, és ezek szerint az (554) egyenlet első tagja elé valóban pozitív előjelet kellene írni. Ha viszont így teszünk, akkor a $W_{\max} = \infty$ eredményre jutunk. A ma is elfogadott (557) egyenlet csak úgy jön ki, ha megőrizzük a negatív előjelet az (554) egyenlet első jobb oldali tagja előtt.

Most röviden bemutatom, hogy a mai korban hogyan jutunk el közel ugyanehhez az (557) egyenlethez

[6]. Vegyük figyelembe, hogy α csíra azért képződik a β fázis közepén, mert az α és β fázisok különböznek egymástól. Ezért a csíra keletkezése az anyafázisból térfogati Gibbs-energia-változással jár, amelynek a jele egységnyi térfogatú csírára: ΔG_V (J/m³), ahol ΔG_V hőmérséklet- és nyomásfüggő, és értéke függ az α és β fázisok anyagi minőségétől is. Ekkor a csíráképződéssel kapcsolatos munka, avagy Gibbs-energia-változás:

$$W = (4/3)\pi r^3 \cdot \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma. \quad (554K)$$

Mivel ΔG_V hőmérséklet- és nyomásfüggő mennyiség, van olyan hőmérséklet és/vagy nyomásintervallum, amelyen belül $\Delta G_V \geq 0$, azaz a csíráképződés a térfogati tag szerint sem előnyös, és ekkor az (554K) egyenlet szerint a csírasugár növelésével W értéke monoton módon nő a végtelenig. Általában van azonban olyan hőmérséklet- és/vagy nyomástartomány is, amelyen belül a csíráképződés legalább a térfogati tag szempontjából előnyös, azaz $\Delta G_V < 0$. Ekkor az (554K) egyenlet szerint a $W = f(r)$ függvény egy maximumon megy át, ahol a maximumhoz tartozó kritikus csírasugár (r_{cr} , m) úgy kapható meg, ha az (554K) egyenlet r szerinti deriváltját nullával tesszük egyenlővé, és ekkor:

$$r_{cr} = 2\sigma/\Delta G_V. \quad (522K)$$

Ha ezt az egyenletet visszahelyettesítjük az (554) egyenletbe, akkor:

$$W_{max} = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\sigma^3}{\Delta G_V^2}. \quad (557K)$$

Vegyük észre, hogy az (522K), (554K), (557K) egyenletek megegyeznek az (522), (554), (557) egyenletekkel, ha elkövetjük a $\Delta G_V \rightarrow (p_\alpha - p_\beta)$ átalakítást, és nagyvonalúan kezeljük az előjeleket. De fontos, hogy az (522K) egyenlet a kritikus és nem az egyensúlyi csíraméretre vonatkozik, ami különösen a nanoanyagok egyensúlya szempontjából lényeges különbség [6, 11]. Ezért fontos, hogy az (522) egyenletben csak mechanikai szempontból, de nem a fázis-egyensúly szempontjából értelmezett egyensúlyi méretről írtam, bár Gibbs sajnos ezt a különbséget nem tette egyértelművé, így sokan még mindig a fázis görbületéről gondolják, hogy az meghatározza a nanoanyagok fázisegyensúlyát [6, 11].

Mint látjuk, én ugyan nem pontosan értem Gibbs fenti logikáját, de Gibbs végeredménye hasonlít a maihoz, és ezért joggal állíthatjuk az egész világgal egyetértésben, hogy a csíráképződés elmélete is Gibbstől származik, és tény, hogy ez az elmélet ma is az anyagtudomány fontos fejezete. A feni értetlenségem miatt pedig nevezhetjük ezt a történetet 3. számú „véletlen” egybeesésnek.

28. Egy új sík fázis instabilitásának feltétele két fázis határán (258-265. oldal)

Gibbs egy α és egy β fázisok sík határfelületét vizsgálta, és arra a kérdésre kereste a választ, hogy mi a feltétele annak, hogy ezen a határfelületen ne tudjon megjelenni egy sík γ fázis, amely elválasztaná az eredeti α és β fázisokat egymástól. Úgy találta, hogy a γ sík fázis instabilitásának a feltétele:

$$\sigma_{\alpha/\beta} < \sigma_{\alpha/\gamma} + \sigma_{\beta/\gamma}, \quad (560+)$$

ahol $\sigma_{\alpha/\beta}$ (J/m²) az α és β fázisokat elválasztó határfelület határfelületi energiája, $\sigma_{\alpha/\gamma}$ (J/m²) az α és γ fázisokat elválasztó határfelület határfelületi energiája, $\sigma_{\beta/\gamma}$ (J/m²) a β és γ fázisokat elválasztó határfelület határfelületi energiája. Gibbs a γ fázist elég vastagnak tekintette ahhoz, hogy az utóbbi két mennyiség ne legyen a γ fázis vastagságának függvénye. Az (560+) egyenlet, azaz a fenti kérdésre adott válasz egyébként már a (497K) egyenletből is következik, miszerint egyensúlyban $\sigma \rightarrow \min$.

Gibbs azt is helyesen látta, hogy ha az (560+) egyenlőtlenség teljesül, akkor az α és β fázisok sík határfelületén nem sík, hanem lencse alakú γ fázis fog megjelenni. Gibbs bonyolult képletet is levezetett ennek a fázisnak a pontos alakjára, de az ebben a kivonatban túl specifikus információ lenne.

29. Az egyensúlyi peremszög Young egyenletének levezetése (326. oldal)

Gibbs több, a fentihez hasonló példája közül érdemes kiemelni egy speciális fáziskonfigurációt, amikor egy kis méretű, nyugvó folyadékcsepp egy sík szilárd fázison pihen egy gázfázisban úgy, hogy a gravitáció hiányában gömbsüveg alakú folyadékfázis Θ peremszöget alkot a sík szilárd fázison. Erre az esetre Gibbs levezette (reprodukálta) a Young-egyenletet:

$$\sigma_{lg} \cdot \cos \Theta = \sigma_{sg} - \sigma_{sl}, \quad (672)$$

ahol σ_{lg} (J/m²) a folyékony fázis felületi feszültsége, σ_{sg} (J/m²) a szilárd fázis felületi energiája, σ_{sl} (J/m²) a szilárd/folyadék határfelületi energia.

30. Az elektromotoros erő hatása az anyag-egyensúlyra (331–349. oldal)

Gibbs ebben a fejezetben áttért az elektrokémiai rendszerek tárgyalására. Az ő idejében az atomok létezése sem volt biztos, így töltött atomokról, azaz ionokról pláne nehéz volt beszélni. Gibbs mindenestre túltette magát ezen, és úgy kezelte, hogy az elektrolitokban lévő ionok képesek az elektromosság (azaz az elektromos töltések) vezetésére, bár arról még nem tudhatott, hogy az ion olyan atom, amely vagy elveszített vagy nyert egy vagy több elektront, mivel ekkor még nem fedezték fel az elektront. Ezen

túl két, anyagában azonos fémes elektródát helyezett gondolatban az elektrolitba, és azt az elektromos áramot vizsgálta, amely az egyik elektródán keresztül belép az elektrolitba, majd a másikon át kilép abból. A lényegig végül a cikke utolsó egyenletében jutott el, amikor a Gibbs-energia változásának megadja egy újabb, az elektromos töltésátvitellel kapcsolatos tagját úgy, hogy a kettő közötti arányossági tényező a potenciálkülönbség, avagy „elektromotoros erő” ($\Delta E, V$):

$$dG = -\Delta E \cdot dq, \quad (700)$$

ahol q (C) az elektromos töltés. Gibbsnek ebben a cikkében ez az utolsó és egyben utolsó zseniális egyenlete. Ma a (700) egyenlet az elektrokémiai termodinamika alapegyenlete.

Összefoglalás

A fenti kivonatban három alkalommal is „véletlen egybeesést” véltem felfedezni Gibbs eredményei és a saját gondolataim között. Ez azonban lehet, hogy csak azért van, mert Gibbs akkora zseni volt, hogy a még nekem illogikusnak tűnő levezetései is helyes eredményre vezettek, avagy én sajnos nem látok át mindent, amit Gibbs átlátott.

Mivel Gibbs idejében még nem volt ismert se a mol fogalma, se az Avogadro-szám értéke, se a mai értelemben (g/mol mértékegységgel) megadott moláris atomtömegek, ezért Gibbs nem dolgozhatott moláris mennyiségekkel, illetve anyagmennyiségekkel (mólok). Ehelyett tömegekkel dolgozott. A kettő között ma ismert kapcsolat: anyagmennyiség (mol) = tömeg (g) / moláris tömeg (g/mol). Tehát az anyagmennyiség arányos a tömeggel, az arányossági tényező pedig csak a komponens milyenségétől függ, de nem függ attól, hogy a komponens milyen fázisban van oldva, vagy milyen kémiai vegyületben van lekötve. Így Gibbs tömegalapú egyenletei könnyen átalakíthatóak anyagmennyiség-alapú egyenletekké.

Ennél sokkal nagyobb probléma volt az, hogy Gibbs nem azzal kezdte a cikkét², hogy a komponensek tömegeiből átlagos komponens-tömeghányadot (= a komponens teljes tömege osztva a teljes rendszer tömegével), a komponensek egy fázisra vonatkozó egyensúlyi tömeghányadát (= a fázisban oldott komponens tömege osztva a teljes fázis tömegével) és fázis-tömegarányt (= az adott fázis tömege osztva a

teljes rendszer tömegével) definiált volna. Emiatt persze esélye se volt felírni az anyagmérleg (vagy tömegmérleg) egyenletet, amivel kiegészíthette volna az általa feltalált (21) egyenleteket. Emiatt nem láthatta át a mérnöki probléma lényegi részét sem. Nevezetesen azt, hogy a mérnök által kiválasztott hőmérséklet, nyomás és átlagos komponens-tömegtörtek mellett keressük azt, hogy hány fázis van egyensúlyban a rendszerben, és melyek ezek, mekkorák ezekben a komponensek egyensúlyi tömeghányadai és mennyi ezek egyensúlyi fázis-tömegarányai (lásd [4]). Ezért van az, hogy a mérnök által kontrollálható koncentrációk helyett a mérnök számára ködös „potenciálok”-ról szól Gibbs főműve, és szerintem ezért vesztette el potenciális olvasóinak jelentős részét.

Ellenére Gibbs 150 éve szinte „a semmiből” megalkotta a kémiai termodinamika majdnem teljes, de kicsit hiányos csontvázát – köszönjük ezt meg neki! A csontvázzal azonban hiányzott néhány kisebb csont és főleg az izomzat és a hús. Az elmúlt 150 év részben arról szólt, hogy néhányan újabb kis méretű csonttal ékesítették fel a csontvázat, de főleg arról, hogy rengetegen rengeteg munkaóránál külön-külön komponensek kémiai potenciáljait mérték meg különböző fázisokban az összetétel, a hőmérséklet, a nyomás (stb.) függvényében, illetve határozták meg a legkülönbözőbb anyagok egyensúlyi állapotát a legkülönbözőbb nyomásokon, hőmérsékleteken stb. Az 1970-es években megjelentek a személyi számítógépek, így azóta egyre többen foglalkoznak azzal is, hogy Gibbs tanaiból szoftvereket írnak, amivel persze csak akkor tudnak akármit is kiszámolni, ha ezeket kiegészítik olyan adatbankok is (amelyeket megint mások építtetnek), amelyek a rengeteg mérésből desztillált modellparamétereket tartalmazza, amelyek segítségével „minden” lehetséges fázisban oldott „minden” komponens kémiai potenciálja számolható minimum a fázis összetételének, a hőmérsékletnek és a nyomásnak a függvényében. A többi már „csak” a numerikus módszereken, a számítástechnikán és némi gépigényen múlik és mindezt „Calphad” (= Calculation of Phase Diagrams = Fázisdiagramok Számítása) módszernek nevezzük.

Mint minden területen, újabban ezen a területen is vannak olyanok is, akik saját természetes intelligenciájukban nem bízva az anyagegyensúlyi számításokat is az ún. mesterséges intelligenciára bíznák. Én nem tartozom közéjük, szerintem ez az irány zsákutca. De engem nem is kérdeznek meg erről azok, akik ezt a témát művelik, és ráadásul mindezt nem állják „tudománynak” nevezni.

² Tóth Levente kohómérnök barátom kedvenc mondását idézve talán az volt itt is a baj, hogy „a sas nem kapkod legyek után”, azaz a magasan szárnyaló Gibbsnek a koncentrációkkal való bajlódás szint alattinak tűnt, hiszen ő a NAGY kérdések megoldására fókuszált, és ezért Clausistól indította a cikkét.

1. táblázat. Gibbs jelölései (és nevezéktana) összevetve a modern verziókkal (ha ezek különböznek egymástól), a szövegben való előfordulás sorrendjében

Mai jelölés	Mai elnevezés, SI mértékegység	Gibbs jelölése és elnevezése
U	belső energia, J	ϵ , energia
S	entrópia, J/K	η , entrópia
T	hőmérséklet, K	t , hőmérséklet
V	térfogat, m ³	v , térfogat
N_C	a komponensek száma, –	n , a komponensek száma
N_P	a fázisok száma, –	ν , a fázisok száma
A	Helmholtz-energia, J	ψ , –
H	entalpia, J	χ , –
G	Gibbs-energia, J	ζ , –
A	alapterület, m ²	s , alapterület
q	elektromos töltés, C	e , az elektromosság mennyisége

2. táblázat. Gibbs és a modern szóhasználat összevetése

Gibbs kifejezése	Ugyanaz ma angolul	Ugyanaz ma magyarul
substances	materials	anyagok
energy	inner energy	belső energia
part	phase	fázis
mass	mass or system	tömeg vagy rendszer
potential	chemical potential	kémiai potenciál

IRODALOM

[1] J. W. Gibbs: On the equilibrium of heterogeneous substances. Trans of Connect Academy, III, pp. 108–248. (1875. május – 1876. október) <https://doi.org/10.5479/sil.421748.39088007099781>, és pp. 343–524. (1877. május – 1878. július).

[2] The collected works of J. Willard Gibbs in two volumes. Volume I: Thermodynamics. Longmans, Green and Co, NY, 1928.

[3] J. W. Gibbs: Abstract on the “equilibrium of heterogeneous substances”. Amer. J. Sci., Ser 3, Vol. XVI, (1878) 441–458. <https://doi.org/10.2475/ajs.s3-16.96.441>

[4] Kaptay Gy.: 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). Bányászati és Kohászati Lapok, 157 (2024-IV) 1–12. <https://ojs.mtak.hu/index.php/bkl/article/view/17916>

[5] G. Kaptay: The generalized phase rule, the extended definition of the degree of freedom, the component rule and the seven independent non-compositional state variables: to the 150th anniversary of the phase rule of Gibbs. Materials, 17 (2024) 6048. <https://doi.org/10.3390/ma17246048>

[6] G. Kaptay: The chemical (not mechanical) paradigm of thermodynamics of colloid and interface science. Adv. Colloid Interface Sci., 256 (2018) 163–192. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.04.007>

[7] A. Vegh, J. Korozs, G. Kaptay: Extension of the Gibbs–Duhem Equation to the Partial Molar Surface Thermodynamic Properties of Solutions. Langmuir 38 (2022) 4906–4912. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00229>

[8] J. A. V. Butler: The thermodynamics of the surfaces of solutions. Proc. R. Soc., A 135 (1932) 348–375. <https://doi.org/10.1098/rspa.1932.0040>

[9] G. Kaptay: A coherent set of model equations for various surface and interface energies in systems with liquid and solid metals and alloys. Adv. Colloid Interface Sci., 283 (2020) 102212. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102212>

[10] J. Korozs, G. Kaptay: Derivation of the Butler equation from the requirement of the minimum Gibbs energy of a solution phase, taking into account its surface area. Coll. Surf., A 533 (2017) 296–301. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.09.010>

[11] G. Kaptay: Comparison of different model equations for size- and shape-dependent integral and partial molar Gibbs energies of nanophases to screen out the incorrect ones. Langmuir (2025) <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5c04663>

[12] J. Lee, K. J. Sim: General equations of CALPHAD-type thermodynamic description for metallic nanoparticle systems. Calphad, 44 (2014) 129–132. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.07.008>