

A fázisszabály és a szabadságfok újragondolása. Harmadik cikkem Gibbs főművének 150. évfordulójára

Rethinking the phase rule and degrees of freedom. My third article on the 150th anniversary of Gibbs's masterpiece

KAPTAY GYÖRGY^{1,2}@

¹Miskolci Egyetem, Fémtechnológiai, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet, Miskolc-Egyetemváros

²HUN-REN Anyagtudományi Kutatócsoport, Miskolc -Egyetemváros

@E-mail: kaptay@hotmail.com



Ez a cikk ugyanezen folyóirat 2024-es és 2025-ös évfolyamainak IV. számaiban megjelent cikkek részletes továbbfejlesztése az egyik lehetséges irányba. A fázisszabály és a szabadságfok újragondolásának hat lényegi eleme: a) egy rendszerben egymással egyensúlyt tartani maximum annyi fázis tud, amennyi a komponensek számának és a nem-koncentráció-jellegű független állapotváltozóknak (pl. nyomás, hőmérséklet, de lehet más is) az összege; b) a szabadságfok az így meghatározott maximális fázisszám mínusz a rendszerben jelenlévő fázisok száma, vagy a kémiai potenciálokat determináló paraméterek száma mínusz a heterogén egyensúlyt biztosító egyenletek száma; c) a szabadságfok azon független állapotváltozók számával egyenlő, melyek (legalábbis egy véges értéktartományon belül) szabadon változtathatóak meg anélkül, hogy megváltozna a rendszer egyensúlyi állapota, azaz megváltozna az egyensúlyi fázisok száma, azok mibenléte és egyensúlyi fázisaránya; d) ha a fázisdiagram egy speciális pontjában két fázis összetétele megegyezik (ami nem jellemző), akkor a szabadságfok értékét ebben (és csak ebben) a speciális pontban le kell csökkenteni ezen független egvezések számával; e) egy rendszerben az elméletileg meghatározható egyensúlyi fázisarányok száma a komponensek számával egyenlő; ha több fázis van jelen, akkor a többi fázis fázisarányát a mérnök szabadon beállíthatja a rendszer entalpiáján, és/vagy térfogatán keresztül; f) ha a komponensek rendszerre vonatkozó átlagos koncentrációira matematikai szabályokat kényszerítünk azért, hogy a többkomponensű fázisdiagramot kétdimenziós fázisdiagram-metszeten tudjam bemutatni, ez se a maximális fázisszámot, se a szabadságfokok számát nem változtatja meg; ekkor azonban a maximális szabadságfok nagyobb lesz, mint a független állapotváltozók száma, de ez csak azt jelenti, hogy az adott egyfázisú koncentráció-tartomány (ami a maximális szabadságfokhoz tartozik) szélesebb, mint ami az adott fázisdiagram-metszeten látszik, azaz stabilitási tartománya kiterjed a fázisdiagram metszeten be nem mutatott állapotváltozók mentén is. A cikk végén megállapítom, hogy a mesterséges intelligencia nem intelligens, csak gyorsan keres.

Kulcsszavak: Gibbs kémiai termodinamikája, fázisszabály, szabadságfok

This article is a detailed development of the articles published in the IV. issues of the same journal in 2024 and 2025 in one possible direction. The six essential elements of the rethinking of the phase rule and degrees of freedom are: a) the maximum number of phases that can maintain equilibrium with each other in a system is the sum of the number of components and the number of independent noncompositional state variables (e.g., pressure, temperature, but there may be others); b) the degree of freedom is the maximum number of phases thus determined minus the number of phases present in the system, or the number of parameters determining the chemical potentials minus the number of equations ensuring heterogeneous equilibrium; c) the degree of freedom is equal to the number of independent state variables that can be freely changed (at least within a finite range of values) without changing the equilibrium state of the system, i.e. the number of equilibrium phases, their nature and their equilibrium phase ratios; d) if at a special point of the phase diagram the compositions of two phases are the same (which is not typical), then the value of the degree of freedom at this (and only this) special point must be reduced by the number of these independent matches; e) the number of theoretically determinable equilibrium phase ratios in a system is equal to the number of components; if more phases are present, then the phase ratios of the other phases can be freely set by the engineer through the enthalpy and/or volume of the system; f) if mathematical rules are imposed between the average concentrations of the components to represent a 2D

section of a multi-component phase diagram, this does not change either the maximum number of phases or the number of degrees of freedom; however, in this case the maximum degree of freedom will be greater than the number of independent state variables, but this only means that the given 1-phase concentration range (which corresponds to the maximum degree of freedom) is wider than what is shown on the given phase diagram section, i.e. its stability range extends along the state variables not shown on the phase diagram section. It is also stated that artificial intelligence is not intelligent, it only searches fast.

Keywords: Gibbs' chemical thermodynamics, phase rule, degrees of freedom

1. Bevezetés

A cikksorozat első két részében bemutattam a Gibbs által 1875–1878 között publikált mű [1] lényegét, amelynek segítségével többkomponensű és többfázisú rendszerek egyensúlyi állapota számolható ki (lásd [2]). A cikkek végén megígértem, hogy a jövőben ezt az alapművet a legkülönbözőbb irányokban fogom kiterjeszteni, azaz nem javítom (hiszen nem nagyon van rajta javítanivaló), hanem olyan új kérdésekre fogok válaszolni, amelyekre minden bizonnyal Gibbs is tudott volna, ha feltette volna neki valaki ezeket a kérdéseket (de nem tette fel, ezért az új kérdések feltétele és az új válaszok megtalálása rám maradt, meg persze mindenki másra, aki hajlandó ezeket a kérdéseket behatóan vizsgálni). Mivel Gibbs főműve 1875–1878 között jelent meg részletekben, ezzel a harmadik cikkel is a megjelenés 150. évfordulója előtt tisztelgek.

Ebben a cikkben a fázisszabállyal fogok foglalkozni, amely matematikailag primitívnek tűnhet, hiszen pozitív, egész, 10-nél kisebb számokat kell összeadogatni és kivonogatni egymásból. A bonyodalom e mennyiségek precíz definiálásában és értelmezésében rejlik, amibe sajnos szinte mindenkinek így vagy úgy beletört eddig a bicskájá. Amit Gibbs a témáról írt, az ugyan tökéletes, de annyira tömör, hogy tág teret hagyott az utódok helyes és helytelen továbbgondolására (ez a mondat persze Gibbs szinte bármelyik kijelentésére igaz). Ugyanakkor talán ez a legszebb példája annak, hogy még a legprimitívebb matematika is milyen mértékben tudja feltárni az anyag működésének titkait. Mivel e cikkben különböző mennyiségek darabszámaival fogok foglalkozni, ezért ezeket hasonlóan N_{xxx} jelekkel fogom jelölni, ahol „xxx” az adott mennyiség rövidítése lesz, és minden ilyen mennyiség mértékegység nélküli szám lesz, mivel a „darab” nem SI mértékegység.

Kezdjük azzal, hogy újraírom az első rész [2] három egyenletét az új jelölésekkel:

$$N_{P-\max} = N_C + 2, \quad (1a)$$

$$N_F \equiv N_{P-\max} - N_P, \quad (1b)$$

$$N_F = N_C + 2 - N_P, \quad (1c)$$

ahol N_C a független komponensek száma (melyek maximális száma a „komponensszabály” szerint a kémiai elemek számával egyenlő [3]); N_P a rendszerben egymás mellett létező, egymással egyensúlyt tartó fázisok száma; $N_{P-\max}$ a rendszerben egymás mellett létező, egymással egyensúlyt tartó fázisok maximális száma; N_F a szabadságfok (értsd: azok száma), amelynek klasszikus definíciója: „azon paraméterek száma, melyek értéke (általában bizonyos véges határok között) szabadon változtatható anélkül, hogy a rendszer egyensúlyi állapotában változás következne be, azaz anélkül, hogy megváltozna az egyensúlyi fázisok száma és mibenléte”. A „2” az (1a), (1c) egyenletekben a nyomást és a hőmérsékletet jelenti, azaz a Gibbs által használt alapvetően fontos két (= 2) állapothatározót. Láthatjuk, hogy ha a rendszerben a maximális számú fázis van jelen, akkor az (1b) egyenletből $N_F = 0$; a rendszer ekkor non-variáns, azaz semmilyen paraméter nem változtatható meg anélkül, hogy a rendszerben minőségi változás ne állna be.

Ez a cikk nem született volna meg, ha a szerző maradéktalanul elégedett lenne a fenti egyenletekkel és definíciókkal. Lássuk elégedetlenkedéseim lényegét hat kérdésben.

1. Az (1a), (1c) egyenletekben használt „2” érték általában nem igaz. Azt az esetek többségében meg kell változtatni még azt megelőzően, hogy ezekben az egyenletekbe behelyettesítsenék; ez egyrészt teljesen szokatlan (én ugyanis csak olyan egyenleteket szoktam publikálni, amelyekbe elegendő behelyettesíteni, és nem kell azokat megváltoztatni a behelyettesítést megelőzően), másrészt ez a dolog

lényegéből fakadóan rengeteg hibás értelmezéshez és bukott vizsgálóhoz vezet, pedig ez elkerülhető lenne, ha a 2-est egy általánosan érvényes fizikai mennyiségre cserélnék. No, de melyikre?

2. Olyan speciális egyensúlyi pontok is léteznek egyes fázisdiagramokon, amikor szokatlan módon két vagy több egyensúlyi fázisnak azonos az egyensúlyi összetétele – ekkor az (1c) egyenlet nem érvényes. Vajon milyen egyenletet kell ilyenkor használni?
3. A szabadságfok definíciójában vajon mire vonatkozik a „paraméterek” kifejezés, azaz vajon a paraméterek mely listájából választandóak ki a szabadságfokok; avagy ezen paraméterek száma és mibenléte tetszőleges?
4. A szabadságfok definíciójában vajon valóban elég-e az egyensúlyi állapot változását csak attól függővé tenni, hogy megváltozik-e az egyensúlyi fázisok száma és mibenléte?
5. Nem minden esetben következik a Gibbs-féle termodinamikából minden egyensúlyi fázisarány. Vajon mennyi azon fázisok maximális száma, melyekre ez a számítás elvégezhető, és mit tehet a mérnök azokkal a fázisokkal, melyekre ez a számítás nem végezhető el?
6. Mi történik a fázisszabállyal akkor, ha a komponensek átlagos koncentrációira vezetnek be korlátozásokat, mert pl. egy többkomponensű, és ezért sokdimenziós fázisdiagram metszetét akarom bemutatni abból a célból, hogy a kétdimenziós metszeten jól lehessen látni mindent? (Avagy amikor egy sokdimenziós fázisdiagramot egy kétdimenziós lapra rajzolva mutatunk be, ott rengeteg vonal átlapolódik, és emiatt a lényeg zavarossá válik.)

Ez a cikk ezekre a kérdésekre adja meg a választ, részben a szerző előzőleg angol nyelven publikált cikke alapján [3]. Itt meg kell jegyezni, hogy a fázisszabályról jelentős számú írás született az elmúlt 150 évben [4–26], de ezek közül egyik sem tisztázta a fenti összes kérdést számomra is megnyugtató és általánosan érvényes módon (lásd a [3] cikkemre az elmúlt egy évben érkezett hivatkozásokat is [27–32]).

2. Néhány alaplennyiség definíciója

Hadd kezdjem azzal az állítással, hogy a fázisszabályban használatos mennyiségek szabatos definíciója nélkül a fázisszabályban óhatatlanul zavarok támadnak, mint ahogy az az irodalomban sajnos megfigyelhető. Ezért szentelek ennek a kérdésnek külön figyelmet.

Csak azok az állapothatározók számítanak a fázisszabály általános levezetésénél, melyek értéke nincs lefixálva egy fázisdiagramon, azaz amelyek változók, ezért ezeket ebben a cikkben állapotváltozóknak nevezem. Innen következik az, hogy minden állapotváltozó egyben állapothatározó is, de nem minden állapothatározó állapotváltozó, hiszen lehetnek konstans értékűre választott állapothatározók is. Az állapotváltozók azok a mennyiségek, melyek értékét a mérnök dönti el a számítás megkezdése előtt, és szignifikáns hatással vannak a fázisegyensúlyokra.

Az általánosított fázisszabály általános levezetésének kulcsa az, hogy kettéválasszuk az állapotváltozókat „koncentrációjellegű” és „nem koncentrációjellegű” állapotváltozókra; ennek a lépésnek a hiánya okozta azt, hogy az elmúlt 150 évben senkinek sem sikerült a fázisszabályt általánosítani, pedig többen nekifutottak. A független állapotváltozók számának képlete (N_{ISV} , ahol az „ISV” az angol „independent state variables” = „független állapotváltozók” kifejezés rövidítése):

$$N_{ISV} = N_C - 1 + N_{NC-ISV}, \quad (2)$$

ahol az „NC – ISV” az angol „non-compositional independent state variables” = „nem koncentrációjellegű független állapotváltozók” kifejezés rövidítése. Ilyenek pl. a nyomás és a hőmérséklet, de vannak más hasonló mennyiségek is, mint pl. a külső mágneses erőter stb. (részletesen lásd [3]). A (2) egyenlet jobb oldalán látható ($N_C - 1$) a koncentrációjellegű független állapotváltozók száma; ezek a komponensek átlagos móltörtjei a rendszerben, melyek száma azért kisebb a komponensek számánál, mert ezek összege 1 kell, hogy legyen (= 100%), azaz az utolsó komponens átlagos móltörtje = 1 mínusz a többi összege, azaz ezen utolsó érték nem választható meg szabadon, a többitől függetlenül a mérnök által. A (2) egyenlet felírásakor átmenetileg elhanyagoltam azt az esetet, amikor a komponensek átlagos móltörtjeire kényszerítünk rá valamilyen matematikai feltételt (lásd lent).

A (2) egyenlettel definiált független állapothatározók értékei determinálják az egyensúlyi állapotot jellemző paramétereket, amelyek az egyensúlyi fázisok összetételei (ezek száma a (3) egyenlet első tagja) és fázisarányai (ezek száma a (3) egyenlet második tagja):

$$N_{CES} = N_P \cdot (N_C - 1) + (N_P - 1) = N_P \cdot N_C - 1, \quad (3)$$

ahol „CES” az angol „characteristics of equilibrium state” = „az egyensúlyi állapot jellemzői” kifejezés rövidítése. Ezek az egyensúlyi jellemzők a fázisegyensúly számítás ismeretlenjei. Magyarul a mérnök nem tudja rákényszeríteni a rendszerre az egyensúlyi fázisok jellemzőit, esetleg csak okosan tervezheti azokat Gibbs (és szerénységem) tanításait követve.

A heterogén fázisegyensúlyok feltétele szintén Gibbs után az, hogy az egyes komponensek kémiai potenciáljainak meg kell egyezniük egymással minden fázisban (lásd [2] cikkek); ezen független egyenletek száma:

$$N_{\text{EQ-HE}} = N_C \cdot (N_P - 1), \quad (4)$$

ahol „EQ – HE” az angol „equations for heterogeneous equilibria” = „a heterogén egyensúlyok számításához szükséges egyenletek” kifejezés rövidítése. A (4) egyenlet szerint ezen egyenleteknek minden komponensre érvényesülniük kell, de pl. három fázis (α , β , γ) esetén elegendő, ha a kémiai potenciálok azonossága az α - β fázispárra és az α - γ fázispárra érvényesül, hiszen ekkor a harmadik, β - γ fázispárra a kémiai potenciálok azonossága automatikusan teljesülni fog – innen következik a (4) egyenlet ($N_P - 1$) tagja. Most vizsgáljuk meg, hogy az ezekben az egyensúlyi feltételekben szereplő kémiai potenciálok vajon hány paraméter függvényei. Átmenetileg elhanyagolva azt a ritka esetet, amikor az egyensúlyi fázisok összetételei megegyeznek (lásd lent), ezen paraméterek száma:

$$N_{\text{PAR}} = N_P \cdot (N_C - 1) + N_{\text{NC-ISV}}, \quad (5)$$

ahol „PAR” = az angol „parameter” = „paraméter” szó rövidítése. Mint látjuk, ezek a paraméterek a fázisok összetételei (vesd össze a (3) és (5) egyenletek első tagjait) és a fent definiált nem koncentrációjellegű független állapotváltozók, mint pl. a nyomás és/vagy a hőmérséklet stb. Ezen a ponton érdemes vizsgatérni a fenti 3. számú kérdésre és kiegészíteni azt: a szabadságfok definíciójában vajon mire vonatkozik a „paraméterek” kifejezés? – a (2), a (3) vagy az (5) egyenletekkel leírt paraméterekre? Pl. egy kétkomponensű, kétfázisú esetben, konstans nyomáson, de változó hőmérsékleten ábrázolt fázisdiagram részleten $N_C = 2$, $N_P = 2$, $N_{\text{NC-ISV}} = 1$; ezeket az értékeket behelyettesítve a (2), (3), (5) egyenletekbe: $N_{\text{ISV}} = 2 - 1 + 1 = 2$, $N_{\text{CES}} = 2 \cdot 2 - 1 = 3$, $N_{\text{PAR}} = 2 \cdot (2 - 1) + 1 = 3$. A kérdés talán eldönthető azzal, ha meghatározzuk a szabadságfokok maximális számát, lásd lent.

3. A általánosított fázisszabály levezetése

Most határozzuk meg az egyensúlyi fázisok maximális számát, amihez zéró szabadságfok tartozik (lásd fent), és ezért az (5) egyenlettel leírt paraméterek mindegyike valójában egy-egy ismeretlen. Ahhoz, hogy ezek értékei meghatározhatóak legyenek, teljesülnie kell az $N_{\text{EQ-HE}} = N_{\text{PAR}}$ egyenlőségnek. Behelyettesítve ide a (4), (5) egyenleteket:

$$N_C \cdot (N_{P-\text{max}} - 1) = N_{P-\text{max}} \cdot (N_C - 1) + N_{\text{NC-ISV}}, \quad (6a)$$

ahol az általános N_P értéket a konkrét $N_{P-\text{max}}$ értékekre cseréltem, hiszen az $N_{\text{EQ-HE}} = N_{\text{PAR}}$ egyenlőség csak ebben a konkrét esetben teljesül. A (6a) egyenletből

kifejezhető az egyensúlyi fázisok maximális száma, azaz a fázisszabály első általános egyenlete:

$$N_{P-\text{max}} = N_C + N_{\text{NC-ISV}}. \quad (6b)$$

Láthatjuk, hogy az általános érvényű (6b) egyenlet megegyezik Gibbs konkrét (1a) egyenletével, ha a (6a) egyenletbe a konkrét $N_{\text{NC-ISV}} = 2$ értéket helyettesítjük, ami a Gibbs által választott két mennyiségre, a nyomásra és a hőmérsékletre utal. Tehát az új (6b) egyenletünk nem mond ellent Gibbs általánosan elfogadott konkrét (1a) egyenletének.

A fenti logikából következik a szabadságfok másik definíciója: ha több paraméterünk van, mint egyenletünk, akkor e kettő különbsége adja a szabadon választható paraméterek, azaz a szabadságfokok számát:

$$N_F \equiv N_{\text{PAR}} - N_{\text{EQ-HE}}. \quad (7a)$$

Behelyettesítve a (7a) egyenletbe a (4-5) egyenleteket:

$$\begin{aligned} N_F &= N_P \cdot (N_C - 1) + N_{\text{NC-ISV}} - N_C \cdot (N_P - 1) \\ &= N_C + N_{\text{NC-ISV}} - N_P. \end{aligned} \quad (7b)$$

Ugyancsak a (7b) jobboldali egyenlethez jutunk, ha a (6b) egyenletet helyettesítjük az (1b) egyenletbe, azaz az (1b) és a (7a) definíciók azonosak egymással. Vegyük észre, hogy az általános (7b) egyenlet megegyezik Gibbs konkrét (1c) egyenletével, ha a (7b) egyenletbe a konkrét $N_{\text{NC-ISV}} = 2$ értéket helyettesítjük, amely a Gibbs által választott két mennyiségre, a nyomásra és a hőmérsékletre utal. Ez azt jelenti, hogy a (7b) egyenlet az általános fázisszabály második egyenlete. Megjegyzem, hogy az új (7b) egyenletünk nem mond ellent Gibbs általánosan elfogadott konkrét (1c) egyenletének.

Végeredményben az (1a), (1c) egyenletek helyett eljutottunk a (6b), (7b) egyenletekhez, melyekbe csak be kell helyettesíteni a komponensek számát, a fázisok számát és a nem koncentrációjellegű állapotváltozók számát ahhoz, hogy megkapjuk a keresett értékeket, azaz az egyensúlyi fázisok maximális számát és a szabadságfokok számát. Fontos tulajdonsága a (6b), (7b) egyenleteknek, hogy ezeket nem kell megváltoztatni a használatuk előtt, mint ahogy azt szinte minden alkalommal meg kell tenni az (1a), (1c) egyenletekkel. Ez könnyebb használatot és remélhetőleg kevesebb vizsga-bukást jelent.

Ezek szerint a Gibbs-féle „2” (= nyomás és hőmérséklet) a nem koncentrációjellegű állapotváltozók számával egyezik meg: ez a válaszom a fenti 1. számú kérdésre. Ez az eredmény ellentmondásmentes abból a szempontból is, hogy a Gibbs-féle „2” is a „nem koncentrációjellegű állapotváltozók számára” utal, de konkrétan csak a nyomásra és a hőmérsékletre, és nem általánosan; utóbbi azért fontos, mert kettőnél több ilyen állapotváltozó van. Ez az általános eredmény abból a szempontból is megegyezik a mai

gyakorlattel, hogy azokban az esetekben, amikor egy fázisdiagramon a nyomás értékét konstansra választjuk, de a hőmérséklet változó, az (1a), (1c) egyenletekben a „2”-t általában „1”-re cserélik, és ezt valóban jól teszik, hiszen ekkor $N_{NC-ISV} = 1$. Ugyanezek az egyenletek érvényesek a nano-egyensúlyokra általánosan régebben levezetett konkrét esetre is [33], amikor $N_{NC-ISV} = 3$ (a nyomás, a hőmérséklet és az atomok száma a nano-szemcsében), és innen az egykomponensű rendszerekre: $N_{P-max} = 1 + 3 = 4$: és valóban, az egykomponensű nano-fázisdiagramokon akár négyes pont is lehet, ami a makroanyagok esetében nem lehetséges. A (6b), (7b) egyenletek érvényességét további nem koncentrációjellegű állapotváltozókra a [3] cikkemben mutattam be részletesen.

4. A szabadságfokok maximális száma és azok „paraméterei”

Egy rendszerben tehát maximum annyi fázis lehet egyensúlyban, amennyit a (6b) egyenlet megenged. Ahhoz azonban nem kell egyenletet levezetni, hogy belássuk: egy rendszerben minimum egy fázisnak jelen kell lennie, ellenkező esetben nem létezne a rendszer, azaz $N_{P-min} = 1$. Behelyettesítve ezt az értéket a (7b) egyenletbe, a szabadságfokok maximális számát kapjuk:

$$N_{F-max} = N_C + N_{NC-ISV} - 1, \quad (8a)$$

ahol azért adódik maximális szabadságfok a minimális fázisszámból, mert a (7b) egyenletben a fázisszám előtt negatív előjel van. Most hasonlítsuk össze a (8a) egyenletet a (2), (3), (5) egyenletekkel, ahonnan a következő egyenlőség és egyenlőtlenségek következnek:

$$N_{F-max} = N_{ISV}, \quad (8b)$$

$$N_{F-max} \neq N_{CES}, \quad (8c)$$

$$N_{F-max} \neq N_{PAR}. \quad (8d)$$

A (8a)–(8d) egyenletek újak az irodalomban, azok az előző cikkekben sem szerepelnek. Mivel a (8b) egyenlet szerint a szabadságfokok maximális száma megegyezik a független állapotváltozók számával, de a (8c)–(8d) egyenletek szerint a szabadságfokok maximális számának semmi köze se az egyensúlyi állapot jellemzőihez, se a kémiai potenciál értékét meghatározó paraméterekhez, ezért nyilvánvaló, hogy a szabadságfokot csak a független állapotváltozók listájából lehet kiválasztani, azaz a szabadságfok rövid definíciója: „azon független állapotváltozók száma, melyek értéke (általában bizonyos véges határok között) szabadon változtatható anélkül, hogy a rendszer egyensúlyi állapotában változás következne be”. Tehát a fenti 3. kérdésben megadott bizonytalan defi-

nícióban lévő „paraméter” szót lecseréltük a konkrét „független állapotváltozók száma” kifejezésre. Ez praktikusán a következőket jelenti:

- 1) Szabadságfok csak az egyik komponens átlagos móltörtje lehet a rendszerben, vagy az egyik nem koncentrációjellegű független állapotváltozó (vagy mindezek együtt), azaz csak az olyan szabadságfok interpretációk helyesek, melyek csak ezekkel a mennyiségekkel operálnak.
- 2) Szabadságfok nem lehet egyik komponens egyensúlyi móltörtje sem, egyik egyensúlyi fázisban sem, azaz minden olyan szabadságfok interpretáció hibás, ami ezekkel a mennyiségekkel operál (és sajnos van ilyen az irodalomban – lásd lent).

5. Egy példa a szabadságfok hibás interpretációjára és annak új definíciója

Az *1. ábrán* egy eutektikus, kétalkotós ($N_C = 2$) egyensúlyi fázisdiagramot mutatok be, és ennek egyik két-fázisú ($N_P = 2$) tartományában (konkrétan a két szilárd oldat keverékében) fogom használni a fázisszabályt. Mivel az *1. ábra* konstans nyomáson érvényes, ezért $N_{NC-ISV} = 1$ (= hőmérséklet). Most helyettesítsük be ezeket az értékeket a (2)–(8) egyenletekbe:

- A független állapotváltozók száma a (2) egyenlet szerint: $N_{ISV} = 2 - 1 + 1 = 2$, ami a hőmérséklet és a B komponens átlagos móltörtje a rendszerben; ezek a független állapotváltozók vannak felmérve az *1. ábra* x és y tengelyei mentén.
- Az egyensúlyi állapot jellemzőinek száma a (3) egyenlet szerint: $N_{CES} = 2 \cdot 2 - 1 = 3$, amelyek a B komponens egyensúlyi móltörtjei a két egyensúlyi fázisban és az egyik fázis egyensúlyi fázisaránya.
- A fázisegyensúly feltételeinek független egyenletei a (4) egyenlet szerint: $N_{EQ-HE} = 2 \cdot (2 - 1) = 2$, amely az A komponens kémiai potenciáljainak egyenlősége a két egyensúlyi fázisban, és a B komponensre érvényes hasonló egyenlet.
- A fent használt kémiai potenciál értékeket meghatározó független paraméterek száma az (5) egyenlet szerint: $N_{PAR} = 2 \cdot (2 - 1) + 1 = 3$, amelyek a B komponens egyensúlyi móltörtjei a két fázisban és a hőmérséklet.
- A rendszerben egymással egyensúlyt tartani képes fázisok maximális száma a (6b) egyenlet szerint: $N_{P-max} = 2 + 1 = 3$, amely az *1. ábrán* az eutektikus pontban látszik is (lásd az $L + \alpha + \beta$ feliratot).
- A szabadságfokok száma a kérdéses pontban a (7b) egyenlet szerint: $N_F = 2 + 1 - 2 = 1$, amelyet a fentiek szerint a független állapot-

változók közül kell kiválasztani, tehát a mérnök tetszése szerint, ez vagy a hőmérséklet vagy a B komponens átlagos móltörtje a rendszerben (de semmiképpen sem a B komponens egyensúlyi móltörtje bármelyik fázisban); vegyük észre, hogy ugyanez az érték jön ki az (1b) egyenletből ($N_F = 3 - 2 = 1$) és a (7a) egyenletből is ($N_F = 3 - 2 = 1$).

- A szabadságfokok maximális száma a (8a) egyenlet szerint: $N_{F-\max} = 2 + 1 - 1 = 2$, amely a (8b) egyenlet szerint megegyezik a fenti kiszámolt $N_{ISV} = 2$ értékkel, de a (8c)–(8d) egyenletek szerint nem egyezik meg se a fent kiszámolt $N_{CES} = 3$, se a fent kiszámolt $N_{PAR} = 3$ értékkel.

Most lássuk, hogy hogyan interpretálja ugyanezt a pontot az *1. ábrán* a rendelkezésre álló irodalom (példaként lásd a nemzetközileg elismert [8] monográfiát). Abban ők is egyetértenek, hogy a szabadságfok ebben a pontban $N_F = 1$. Azonban interpretációjuk szerint azt úgy kell érteni, hogy csak a hőmérséklet értéke változtatható meg a mérnök által szabadon, de „a hőmérséklet függvényében a konóda le-fel csúszkál, és ezzel balra-jobbra csúszkálnak az egyensúlyi fázisok egyensúlyi összetételei is”. Szűk értelemben az utóbbi idézőjeles kijelentés igaz ugyan, csak sajnos semmi köze a fázisszabályhoz és a szabadságfokhoz. A hiba az, hogy a szerzők ezzel az interpretációval potenciális szabadságfoknak tekintik az egyensúlyi fázisok összetételeit is, pedig azok nem tartoznak a mérnök által szabadon megválasztható független állapotváltozók listájához. Van még egy hiba ebben az interpretációban: innen úgy tűnik, mintha maximum három szabadságfok lenne (a hőmérséklet és a két egyensúlyi fázis két egyensúlyi összetétele), de a fentiek szerint csak kettő van (a hőmérséklet és a B komponens átlagos összetétele a rendszerben).

Ennek (és a hasonló) hibás interpretációknak persze mélyebb oka van, amire a fenti 4. kérdésben kérdeztem rá: „a szabadságfok definíciójában vajon valóban elégséges-e az egyensúlyi állapot változását csak attól függővé tenni, hogy megváltozik-e az egyensúlyi fázisok száma és mibenléte?”. Ha a válasz igen, akkor a fenti hibás interpretációból nincs menekvés. Ha viszont örökké mindenben kételkedő tudósként megengedjük magunknak azt is (mint általában szinte mindent), hogy ezt a definíciót kiegészítsük, akkor a megoldás a következő: a szabadságfok definíciójában az egyensúlyi állapot akkor marad változatlan, ha változatlan marad az egyensúlyi fázisok számán és mibenlétén túl azok egyensúlyi fázisaránya is [3]. Kombinálva ezt az előző fejezet végén adott definíció-részlettel, a szabadságfok végső és teljes definíciója szerintem: „a szabadságfok azon független állapot-

változók száma, melyek értéke (általában bizonyos, véges határok között) szabadon változtatható anélkül, hogy a rendszer egyensúlyi állapotában változás következne be, azaz változás következne be az egyensúlyi fázisok számában, azok mibenlétében és azok egyensúlyi fázisarányában”. Ez a válaszom a fent fel-tett 3. és 4. számú kérdésekre.

Most lássuk, hogyan biztosítható az *1. ábrán* bemutatott pontban érvényes fázisarány konstans értéke a kétfázisú egyensúlyi tartományon belül. Ehhez írjuk újra a [2] cikkben bemutatott anyagmérleg egyenletet két fázisra (α és β) és a B komponensre!

$$x_B = y_\alpha \cdot x_{B(\alpha)} + y_\beta \cdot x_{B(\beta)}, \quad (9a)$$

ahol y_α az α fázis egyensúlyi fázisaránya, y_β a β fázis egyensúlyi fázisaránya, $x_{B(\alpha)}$ a B komponens egyensúlyi móltörtje az α fázisban, míg $x_{B(\beta)}$ a B komponens egyensúlyi móltörtje a β fázisban. Vegyük észre, hogy két fázis fázisarányainak összege 1 kell legyen (mivel nincs harmadik fázis), ezért $y_\alpha = 1 - y_\beta$. Behelyettesítve ezt az egyenletet a (9a) egyenletbe:

$$x_B = (1 - y_\beta) \cdot x_{B(\alpha)} + y_\beta \cdot x_{B(\beta)}. \quad (9b)$$

A (9b) egyenletből az ismeretlen fázisarány kifejezhető:

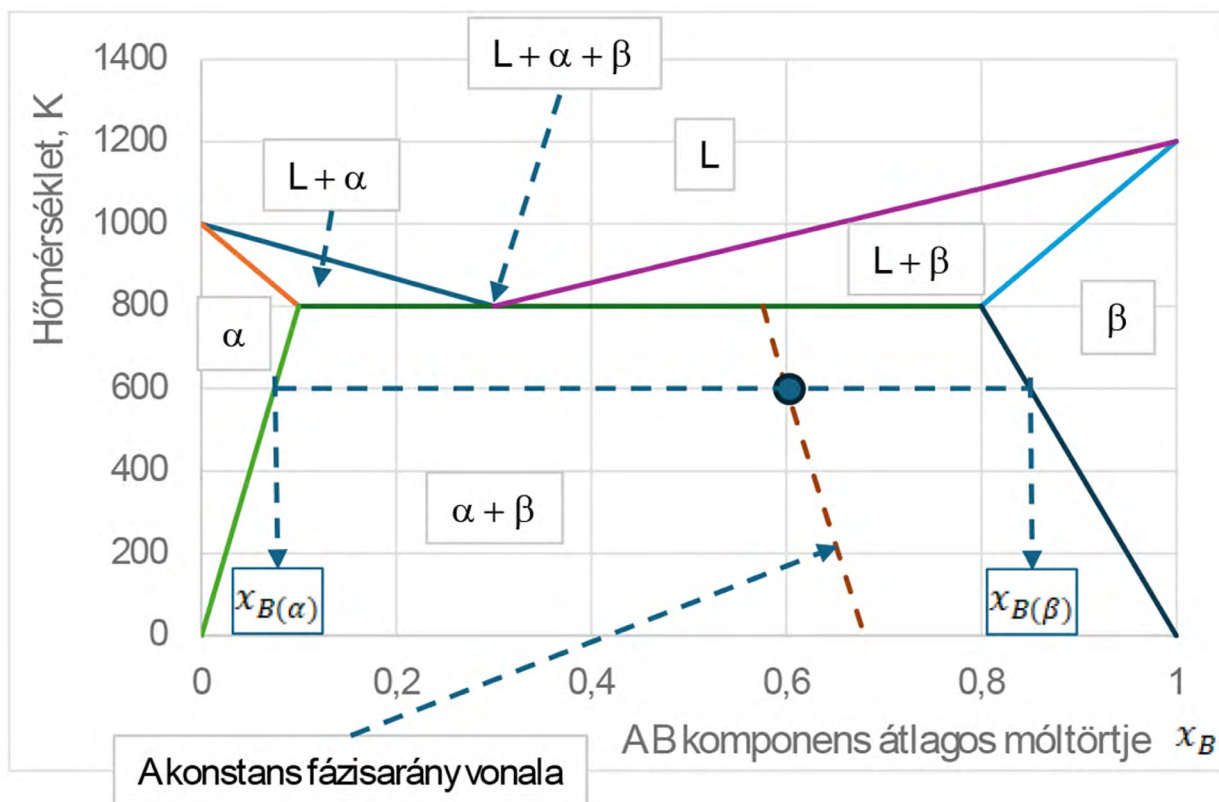
$$y_\beta = (x_B - x_{B(\alpha)}) / (x_{B(\beta)} - x_{B(\alpha)}). \quad (9c)$$

A (9c) egyenlet közismert az irodalomban, bár általában mechanikai analógián keresztül „vezetik le”, de az anyagtudományi képletek mechanikai analógiák nélkül is levezethetőek, sőt, szerintem minden anyagtudományi képletet meg kell tisztelni azzal, hogy anyagtudományi levezetést helyezünk mögéjük. Használjuk a (9c) egyenletet az *1. ábrán* látható pontra. Ehhez olvassuk le az *1. ábráról* a három móltört értékeit: $x_B = 0,600$, $x_{B(\alpha)} = 0,0727$, $x_{B(\beta)} = 0,849$. Behelyettesítve ezeket az értékeket a (9c) egyenletbe: $y_\beta = 0,680$ eredményt kapunk, ahonnan az $y_\alpha = 1 - y_\beta = 1 - 0,680 = 0,320$ eredmény is következik. Sőt, felhasználva azt, hogy csak két komponensünk van, a másik komponens két egyensúlyi móltörtje is kiszámítható az előző értékekből: $x_{A(\alpha)} = 1 - x_{B(\alpha)} = 1 - 0,0727 = 0,9273$ és $x_{A(\beta)} = 1 - x_{B(\beta)} = 1 - 0,849 = 0,151$. Megjegyzem, hogy a (3) egyenletből kiszámolt $N_{CES} = 3$ értékhez tartozó, az egyensúlyi állapotot jellemző három, egymástól független ismeretlen a következő: $x_{B(\alpha)} = 0,0727$, $x_{B(\beta)} = 0,849$ és $y_\beta = 0,680$, mely értékek pl. az *1. ábrán* bemutatott egyensúlyi fázisdiagramról a fent bemutatott módszerrel határozhatóak meg. Megjegyzem azt is, hogy a fent szintén kiszámolt $x_{A(\alpha)} = 0,9273$, $x_{A(\beta)} = 0,151$ és $y_\alpha = 0,320$ értékek nem függetlenek, hanem az előző háromból következnek, azaz függő mennyiségek (persze, hogy a hat ismeretlennél melyik hármat tekinti ismeretlennek, azt a mérnök szabadon eldönt-

heti, de csak úgy, hogy döntésében szerepeljen két összetétel és egy fázisarány).

Most használjuk fel a (9b) egyenletet arra, hogy belőle meghatározzuk azt az átlagos B móltörtöt, mely mentén a hőmérséklet függvényében konstans, $y_\beta = 0,680$ fázisarányt kapunk! Ez azért lehetséges, mert az $x_{B(\alpha)}$ és $x_{B(\beta)}$ mennyiségek hőmérsékletfüggőek, amelyek egyébként Gibbs heterogén egyensúlyfeltételeiből adódnak (a kémiai potenciálok egyenlősége ugyanarra a komponensre különböző fázisokban, lásd fent). Leolvassa tehát az 1. ábráról a különböző hőmérsékletekhez tartozó $x_{B(\alpha)}$ és $x_{B(\beta)}$ értékeket és behelyettesítve azokat a konstans $y_\beta = 0,680$ értékkel együtt a (9b) egyenletbe, megkapjuk a „konstans fázisarány vonalát”, amelyet az 1. ábrán a nem vízszintes, szaggatott vonallal mutatnak be. E vonal általánosan kétféleképpen írható fel: $x_B = f(T)$ vagy $T = f(x_B)$, ahol T és x_B a két független állapotváltozó az 1. ábrán.

Akkor végre lássuk, hogy a fentiek ismeretében hogyan kell helyesen értelmezni azt az eredményt, hogy egyrészt az 1. ábra „ $\alpha + \beta$ ” feliratú kétfázisú tartományában a fázisszabály szerint $N_F = 1$, másrészt a rendszerben $N_{ISV} = 2$ (ami T és x_B), harmadrészt szerintem (lásd fent) „a szabadságfok azon független állapotváltozók száma, melyek értéke (általában bizonyos véges határok között) szabadon változtatható anélkül, hogy a rendszer egyensúlyi állapotában változás következne be, azaz változás következne be az egyensúlyi fázisok számában, azok mibenlétében és azok egyensúlyi fázisarányában”. Innen következik az, hogy a mérnök szabadon kiválaszthatja a két független állapotváltozó közül (T vagy x_B), hogy melyiket akarja szabadságfoknak tekinteni, így a másik értékét óhatatlanul a természettörvények fogják meghatározni, ha a mérnök ugyanabban az egyensúlyi állapotban akar maradni. Válasszuk elsőként a hőmérsékletet, mint szabadságfokot. Az 1. ábra szerint a hőmérséklet



1. ábra. Egy A–B kétalkotós eutektikus egyensúlyi fázisdiagram sematikusan, konstans nyomáson. Rövidítések: „L” = liquid = folyékony oldat, az egyfázisú folyékony oldatfázis egyensúlyi tartományát jelöli; „ α ” = az A komponensben gazdag, egyfázisú szilárd oldatfázis egyensúlyi tartományát jelöli; „ β ” = a B komponensben gazdag, egyfázisú szilárd oldatfázis egyensúlyi tartományát jelöli; „L + α ” a kétfázisú (folyékony oldatfázis + A-ban gazdag szilárd oldatfázis) keverékének egyensúlyi tartományát jelöli; „L + β ” a kétfázisú (folyékony oldatfázis + B-ben gazdag szilárd oldatfázis) keverékének egyensúlyi tartományát jelöli; „ $\alpha + \beta$ ” = a kétfázisú (A-ban gazdag szilárd oldatfázis + B-ben gazdag szilárd oldatfázis) keverékének egyensúlyi tartományát jelöli; „L + $\alpha + \beta$ ” a három fázis (folyékony oldatfázis + A-ban gazdag szilárd oldatfázis + B-ben gazdag szilárd oldatfázis) keverékének egyensúlyi, „eutektikus”-nak nevezett pontját jelöli. A vízszintes szaggatott vonal az „ $\alpha + \beta$ ” tartományban lévő ponton át húzott konóda, aminek metszéspontja a két szolvusz görbével megadja a két szilárd oldatfázis egyensúlyi móltörtjeit ($x_{B(\alpha)}$ és $x_{B(\beta)}$). A nem vízszintes szaggatott vonal a konstans fázisarány vonala, amely mentén a fázisarányok megegyeznek azzal az értékkel, ami a jelölt pontban érvényes

értéke szabadon megváltoztatható a 0 K és az eutektikus hőmérséklet közötti intervallumban anélkül, hogy a rendszer egyensúlyi állapotában változás állna be, de csak akkor, ha x_B értékét a fent talált $x_B = f(T)$ függvény szerint igazítjuk a szabadon választott hőmérsékletértékhez, ami a természettörvényekből jött ki, és ami azt biztosítja, hogy az egyensúlyi fázisok fázisarányai változatlanok maradjanak (lásd a nem vízszintes szaggatott vonalat az 1. ábrán). Válasszuk másodjára a B komponens átlagos móltörtjét a rendszerben, mint szabadságfokot. Az 1. ábra szerint ennek értéke szabadon megváltoztatható a 0,58 ... 0,65 tartományban anélkül, hogy a rendszer egyensúlyi állapotában változás állna be, de csak akkor, ha T értékét a fent talált $T = f(x_B)$ függvény szerint igazítjuk a szabadon megválasztott x_B értékhez, ami a természettörvényekből jött ki, és ami azt biztosítja, hogy az egyensúlyi fázisok fázisarányai változatlanok maradjanak (lásd a nem vízszintes szaggatott vonalat az 1. ábrán). Mint a [3] cikkemben több példán bemutattam, a szabadságfok általam javított definíciója minden esetben működik, és nem okoz újabb ellentmondást.

6. A módosított fázisszabály a fázisdiagram speciális pontjaiban

Ritkán, de előfordulnak olyan esetek, amikor az egymással egyensúlyt tartó fázisok összetételei megegyeznek, azaz pl. egy kétkomponensű és kétfázisú esetre előfordulhat, hogy $x_{B(\alpha)} = x_{B(\beta)}$. Ilyen pl. az azeotrópos pont, vagy a kongruensen olvadó vegyületek olvadáspontja. Jelöljük Z -vel az $x_{B(\alpha)} = x_{B(\beta)}$ típusú, egymástól független feltételek darabszámát (egy binér rendszer egy speciális pontjában $Z = 1$)! Kezdjük azzal, hogy ez a speciális feltétel kizárólag a fázisdiagram speciális pontjában igaz, de ugyanazon fázisdiagram összes többi pontjában nem! Tehát a speciális pontot tartalmazó fázisdiagram összes pontjára, a speciális pontot leszámítva a fent levezetett (6b), (7b) egyenletek érvényesek. Most vezessük le a speciális pontban érvényes egyenletet!

Kezdjük azzal, hogy az $x_{B(\alpha)} = x_{B(\beta)}$ típusú egyenlőségek nem változtatják meg a (4) egyenletet, azaz a heterogén egyensúly feltételeként felírható független egyenletek száma változatlan marad. Az egyetlen dolog, amit az $x_{B(\alpha)} = x_{B(\beta)}$ típusú egyenlőségek lecsökkentenek, az a (4) egyenlet mögött szereplő kémiai potenciálokat meghatározó független paraméterek száma, hiszen ebben az esetben $x_{B(\alpha)}$ és $x_{B(\beta)}$ értékei már nem lesznek függetlenek egymástól. Ezért erre az esetre az (5) egyenlet a következőképpen módosul:

$$N_{\text{PAR}}^* = N_P \cdot (N_C - 1) + N_{\text{NC-ISV}} - Z, \quad (10a)$$

ahol a felső csillag olyan mennyiségeket jelöl, melyek csak azokban a pontokban igazak, melyekben legalább egy $x_{B(\alpha)} = x_{B(\beta)}$ típusú egyenlőség érvényes. Most

elvileg be lehetne helyettesíteni a (4, 10a) egyenleteket a fent bemutatott $N_{\text{EQ-HE}} = N_{\text{PAR}}$ egyenlőségbe, és innen ki lehetne fejezni a maximális fázisszám korigált egyenletét. Ennek azonban azért nincs értelme, mert a maximális fázisszám a teljes fázisdiagramot jellemzi, míg ebben a fejezetben csak a speciális pontra vonatkozó korrekciókra vezetnek le egyenleteket.

A (7a) egyenletbe ($N_F = N_{\text{PAR}} - N_{\text{EQ-HE}}$) azonban van értelme behelyettesíteni a (4), (10a) egyenleteket, és ekkor a szabadságfok korigált képlete:

$$N_F^* = N_C + N_{\text{NC-ISV}} - N_P - Z. \quad (10b)$$

A (10b) egyenlet az a korigált egyenlet, ami a fenti 2. kérdésre adja meg a választ. Lássuk, hogyan működik a (10b) egyenlet egy kétkomponensű ($N_C = 2$) rendszer fázisdiagramjának azeotróp vagy kongruens olvadáspontjában, amikor két fázis van egyensúlyban egymással ($N_P = 2$), de közöttük egy $x_{B(\alpha)} = x_{B(\beta)}$ típusú egyenlőség érvényes ($Z = 1$) és a nyomás konstans értékű ($N_{\text{NC-ISV}} = 1$, ami a hőmérséklet). Behelyettesítve ezeket az értékeket a (10b) egyenletbe: $N_F^* = 2 + 1 - 2 - 1 = 0$. Tehát a rendszer nonvariáns, azaz egyik független állapotváltozó (se T , se x_B) értéke sem változtatható meg anélkül, hogy a rendszerben minőségi változás ne állna be. Ez összhangban van azzal, hogy az irodalom szerint az azeotrópos és a kongruens olvadáspontok a binér fázisdiagramokon valamilyen speciális hőmérséklet és átlagos összetétel pontokban jelennek meg, azaz nincs mérnöki szabadságfok ezek megválasztásában.

7. A természettörvények által determinált egyensúlyi fázisarányok maximális száma

Az előző cikkben [2] bemutattam, hogy a rendelkezésre álló heterogén egyensúlyt leíró egyenletek és az anyagmérleg egyenletek számainak összege megegyezik az ismeretlenek számának összegével, amelyek az egyensúlyi fázisösszetételek és egyensúlyi fázisarányok. Az anyagmérleg egyenletek (lásd például a (9a) egyenletet) tartalmazzák mind az egyensúlyi móltörtöket, mind az egyensúlyi fázisarányokat, tehát ezek az egyenletek alkalmasak mindkét típusú ismeretlen kiszámítására. Ugyanakkor a heterogén egyensúlyt leíró egyenletek (egy komponens kémiai potenciálja minden fázisban azonos kell, hogy legyen), csak a fázisok egyensúlyi koncentrációját tartalmazzák, ezért ezek az egyenletek nem alkalmasak arra, hogy belőlük az egyensúlyi fázisarányokat kiszámoljuk. Ezért állítottuk az előző cikkben azt, hogy $N_P > N_C$ esetben nem minden egyensúlyi fázisarány határozható meg. Most lássuk, hogy hány fázisra determinált a természettörvények által a fázisarányok értéke, jelöljük ezt az értéket $N_{P-\text{max}}^{**}$ jellel. Ehhez tudni kell, hogy az anyagmérlegből valójában csak $N_{P-\text{max}}^{**} - 1$ fázisarány meghatározására van szükség, mert az utol-

só fázis fázisaránya következik az 1 mínusz a többi összege mérlegegyenletből. Tudni kell azt is, hogy a (9a) típusú független anyagmérleg egyenletek száma $N_C - 1$, hiszen ilyen egyenlet minden komponensre felírható, de az utolsó komponensre felírt ilyen egyenlet már nem hordoz független információt. Tehát $N_C - 1$ egyenlet áll rendelkezésre ahhoz, hogy belőle $N_{P-\max}^{**} - 1$ ismeretlen fázisarányt kifejezzünk. E két mennyiség egyenlőségéből:

$$N_{P-\max}^{**} = N_C. \quad (11)$$

A (11) egyenlet szerint tehát azon fázisok maximális száma, melyeknek egyensúlyi fázisaránya a természettörvények által determinált, egyenlő a rendszerben lévő független komponensek számával; ez a válaszom a fenti 5. kérdésre. Most vessük össze a (11) egyenletet a (6b) egyenlettel ($N_{P-\max} = N_C + N_{NC-ISV}$). Innen az látszik, hogy két eset van:

- Ha $N_{NC-ISV} = 0$, akkor $N_{P-\max}^{**} = N_{P-\max}$, azaz, ha minden nem koncentrációjellegű állapotváltozó értékét lefixáltuk egy fázisdiagramon, akkor az azon előforduló összes fázis fázisaránya determinált, azaz kiszámítható a természettörvények által (bár ez nem jelenti azt, hogy ezek az értékek is olvashatóak minden fázisdiagram metszetről),
- Ha $N_{NC-ISV} > 0$, akkor $N_{P-\max}^{**} < N_{P-\max}$, azaz, ha legalább egy nem koncentrációjellegű állapotváltozó értékét változónak tekintjük egy fázisdiagramon, akkor az azon előforduló fázisok csak egy részének fázisaránya determinált, azaz számítható ki a természettörvények által. Ebben az esetben a mérnöknek támadt $N_P - N_C$ darab újabb, speciális szabadságfoka, avagy szabadon megváltoztathatja $N_P - N_C$ fázis fázisarányát a többfázisú rendszer entalpiájának vagy térfogatának beállításával.

8. Mi történik akkor, ha egyes komponensek átlagos móltörtje függő mennyiség?

A sokkomponensű fázisdiagramok ábrázolása nehézségekbe ütközik, hiszen a (2) egyenlet értelmében ($N_{ISV} = N_C - 1 + N_{NC-ISV}$) pl. egy négykomponensű ($N_C = 4$) rendszerben még akkor is három független állapotváltozónk van, ha minden nem koncentrációjellegű állapotváltozót konstans értékűnek tekintünk ($N_{NC-ISV} = 0$), hiszen ekkor $N_{ISV} = 4 - 1 + 0 = 3$. Ez azt jelenti, hogy a fázisdiagramnak minimum 3 tengelyt kell tartalmaznia, márpedig, ha egy kétdimenziós papíron bonyolult háromdimenziós ábrát rajzolunk, az lehet, hogy szép, de tudományosan értékelhetetlen, mivel a vonalak átlapolódnak rajta. Ezért általában egy vagy több komponens átlagos móltörtjére valamilyen matematikai feltételt kényszerítünk rá, mint pl.: $x_C = 0,2$ vagy $x_A/x_D = 2$ stb. Az ilyen koncentrációs kényszerek számát jelöljük Z_C -vel. Ekkor a (2) egyen-

let erre az esetre korrigált változata:

$$N_{ISV}^{***} = N_C - 1 + N_{NC-ISV} - Z_C. \quad (12a)$$

Ha például a fenti példában $Z_C = 1$, akkor a (12a) egyenlet szerint $N_{ISV}^{***} = 4 - 1 + 0 - 1 = 2$, azaz a fázisdiagram-metszet két tengellyel ábrázolható. Hasonló a helyzet a háromkomponensű ($N_C = 3$) esetben, amikor a nyomást ugyan konstans értéken tartjuk, de a hőmérsékletet változóként kezeljük, ezért $N_{NC-ISV} = 1$. Ekkor a (2) egyenlet szerint $N_{ISV} = 3 - 1 + 1 = 3$, és ekkor megint háromdimenziós diagramra lenne szükség. Ha ekkor nem a teljes fázisdiagramot, hanem annak csak például az $x_C = 0,2$ metszetét akarjuk ábrázolni, akkor $Z_C = 1$, és ekkor a (12a) egyenlet szerint $N_{ISV}^{***} = 3 - 1 + 1 - 1 = 2$, azaz a fázisdiagram-metszet két tengellyel is ábrázolható, ami jellemzően x_B és T (ekkor $x_A = 1 - x_B - 0,2$).

Felmerül a kérdés, hogyan kell ezekben az esetekben a fázisdiagram-metszeteket a fázisszabály szempontjából analizálni. Érdekes módon ekkor se a (4), se az (5) egyenletekben nem lesz változás, így a (6b), (7b) egyenletek is változatlanok maradnak, tehát első közelítésben állíthatjuk, hogy semmilyen változás nincs. Van azonban itt egy belső ellentmondás. Abban az esetben ugyanis, ha $Z_C > 0$, akkor a (8a), (12) egyenletek összehasonlításából azt kapjuk, hogy:

$$N_{F-\max} > N_{ISV}^*. \quad (12b)$$

Ekkor tehát az a probléma lép fel, hogy nem minden szabadságfokra jut független állapotváltozó, márpedig fent úgy találtuk, hogy a szabadságfokok csak a független állapotváltozók listájából választhatóak ki. Ennek a látszólagos ellentmondásnak egyszerű a feloldása: ez az eset azt jelenti, hogy pl. az $N_P = 1$ eset (amihez az $N_{F-\max}$ érték tartozik) nemcsak a rendszerre fent rákényszerített $x_C = 0,2$ esetben érvényes, hanem egyéb x_C értékek mellett is, azaz ekkor x_C szabadon választható értékével megnő a szabadságfokok száma, még akkor is, ha ezek az értékek az adott fázisdiagram-metszeten nem látszanak.

9. Következtetések

Ebben a cikkben újragondoltam Gibbs klasszikus fázisszabályát és a szabadságfok általában használt, túl általános definícióját, és a következő hat új megállapításra jutottam:

- Egy rendszerben egymással egyensúlyt tartani maximum annyi fázis tud, amennyi a komponensek számának és a nem koncentrációjellegű független állapotváltozóknak (pl. nyomás, hőmérséklet, de lehet más is) az összege: $N_{P-\max} = N_C + N_{NC-ISV}$, ami az általánosított fázisszabály első egyenlete.
- A szabadságfok az így meghatározott maximá-

lis fázisszám mínusz a rendszerben jelenlévő fázisok száma ($N_F \equiv N_{P-\max} - N_P$), vagy a kémiailag potenciálokot determináló paraméterek száma mínusz a heterogén egyensúlyt biztosító egyenletek száma ($N_F \equiv N_{\text{PAR}} - N_{\text{EQ-HE}}$) egyenletekkel definiálható, innen: $N_F = N_C + N_{\text{NC-ISV}} - N_P$, ami az általános fáziszabály második egyenlete.

- A szabadságfok azon független állapotváltozók számával egyenlő, melyek (legalábbis egy véges értéktartományon belül) szabadon változtathatók meg anélkül, hogy megváltozna a rendszer egyensúlyi állapota, azaz megváltozna az egyensúlyi fázisok száma, azok mibenléte és egyensúlyi fázisaránya;
- Ha a fázisdiagram egy speciális pontjában két fázis összetétele megegyezik (ami általában nem jellemző), akkor a szabadságfok értékét ebben (és csak ebben) a speciális pontban le kell csökkenteni ezen független egyezések számával, azaz $N_{\text{PAR}}^* = N_P \cdot (N_C - 1) + N_{\text{NC-ISV}} - Z$; így lesznek a kétkomponensű fázisdiagramokon az azeotrópos és kongruens olvadáspontok nonvariánsak.
- Egy rendszerben az elméletileg meghatározható egyensúlyi fázisarányok száma a komponensek számával egyenlő, azaz $N_{P-\max}^{**} = N_C$; ha több fázis van jelen, akkor a többi fázis fázisarányát a mérnök szabadon beállíthatja a rendszer entalpiáján és/vagy térfogatán keresztül.
- Ha a komponensek rendszerre vonatkozó átlagos koncentrációira matematikai szabályokat kényszeríték azért, hogy a többkomponensű fázisdiagramok metszetét kétdimenziós fázisdiagram-metszeten tudjam bemutatni, ez se a maximális fázisszámot, se a szabadságfokok számát nem változtatja meg; ekkor azonban a maximális szabadságfok nagyobb lesz, mint a független állapotváltozók száma, de ez csak azt jelenti, hogy az adott egyfázisú koncentráció-tartomány (ami a maximális szabadságfokhoz tartozik) szélesebb, mint ami az adott fázisdiagram-metszeten látszik.

Nyilatkozat: a cikk megírásához az automatikus helyesírás-ellenőrzésén túl nem használtam semmilyen MI (mesterséges intelligencia) segítségét, sőt, természetes intelligenciát is csak annyiban vettem igénybe, hogy odafigyeltem hallgatóim értetlenkedésére, amikor nekik anno a klasszikus fáziszabályt tanítottam (az utóbbi években már az itt leírt korrigáltat tanítottam). Házi feladat a mesterséges intelligenciát imádó kollégáim számára: tegyék fel bármely MI-szoftvernek a fenti hat kérdést, és a válaszokat hasonlítsák össze az én válaszaimmal. Egy dolog persze biztos:

a mesterséges intelligencia sokkal gyorsabban fog az irodalomban félig hibás válaszokat találni, mint amennyi időmbe nekem került a szerintem helyes válaszok megtalálása. Ezért van még értelme annak, hogy ha nyugdíjasan lelassulva is, de még mindig új válaszokat keresek. A mesterséges intelligencia ugyanis a valóságban nem intelligens: csak nálunk sokkal gyorsabban keres az interneten vagy bármi más adathalmazban. Gondolkodni és ezért új gondolatokat létrehozni azonban nem képes. Én még igen (vagy legalábbis ezzel áltatom magam).

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 Tekhniko-Teoreticheskoi Literaturi (1950).
- [2] 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. és Kaptay Gy.: J. W. Gibbs „A heterogén anyagok egyensúlyáról” című művének kivonata a megjelenés 150. évfordulójára Bányászati és Kohászati Lapok, 158 (2025-IV) 2–16. <https://doi.org/10.63457/BKL.158.2025.4.1>
- [3] 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>
- [4] L. Tisza. The thermodynamics of phase equilibrium. Ann. Phys. 13 (1961) 1–92. [https://doi.org/10.1016/0003-4916\(61\)90027-6](https://doi.org/10.1016/0003-4916(61)90027-6)
- [5] L. Kaufman, H. Bernstein. Computer Calculation of Phase Diagrams (with Special Reference to Refractory Metals); Academic Press: New York, NY, USA, 1970.
- [6] E.E. Daub. Gibbs phase rule: A centenary retrospect. J. Chem. Educ. 53 (1976) 747. <https://doi.org/10.1021/ed053p747>
- [7] Berecz E. Fizikai Kémia, Tankönyvkiadó, Budapest, 1988.
- [8] D.A. Porter, K.E. Easterling. Phase Transformations in Metals and Alloys, 2nd ed.; Chapman Hall: Northampton County, PA, USA, 1992. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3051-4>
- [9] M. Hillert. Gibbs' phase rule applied to phase diagrams and transformations. J. Phase Equilibria Diffus. 14 (1993) 418–424. <https://doi.org/10.1007/BF02671959>
- [10] Z.K. Liu, J. Agren. Thermodynamics of Constrained and Unconstrained Equilibrium Systems and Their Phase Rules. J. Phase Equilibria Diffus. 16 (1995)

- 30–35. <https://doi.org/10.1007/BF02646246>
- [11] G. Gutiérrez. Gibbs phase rule revisited. *Theor. Math. Phys.* 108 (1996) 1222–1224. <https://doi.org/10.1007/BF02070248>
- [12] W.B. Jensen. Generalizing the Phase Rule. *J. Chem. Ed.* 78 (2001) 1369–1370. <https://doi.org/10.1021/ed078p1369>
- [13] F. Corni, M. Michellini. The Gibbs phase rule: An experimental path for its recognition and application. *Eur. J. Phys.* 27 (2006) 793. <https://doi.org/10.1088/0143-0807/27/4/011>
- [14] H.L. Lukas, S.G. Fries, B. Sundman. *Computational Thermodynamics the Calphad Method*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2007. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511804137>
- [15] S.L. Chen, R. Schmid-Fetzer, K.C. Chou, Y.A. Chang, W.A. Oates. A note on the application of the phase rule. *Int. J. Mater. Res.* 99 (2008) 1210–1212. <https://doi.org/10.3139/146.101754>
- [16] M. Hillert. *Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations Their Thermodynamic Basis*, 2nd ed.; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2008. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511812781>
- [17] M. Zhao, L. Song, X. Fan. *The Boundary Theory of Phase Diagrams and Its Application*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2009. https://doi.org/10.1007/978-3-642-02940-0_2
- [18] A. Roósz. *Fémtan I. Miskolci Egyetem*, 2011.
- [19] G. Kaptay. *Anyagegyensúlyok. Miskolci Egyetem*, 2011.
- [20] R. Ravi. Toward a unified framework for interpreting the phase rule. *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 13853–13861. <https://doi.org/10.1021/ie301417n>
- [21] Z.K. Liu, Y. Wang. *Computational Thermodynamics of Materials*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2016. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139018265>
- [22] D.R. Gaskell, D.E. Laughlin. *Introduction to the Thermodynamics of Materials*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2017.
- [23] D. Janakiraman. The Gibbs Phase Rule: What Happens When Some Phases Lack Some Components? *J. Chem. Educ.* 95 (2018) 2086–2088. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.8b00377>
- [24] D.A. Dias, F.W.S. Lima, J.A. Plascak. Generalized Gibbs Phase Rule and Multicriticality Applied to Magnetic Systems. *Entropy* 24 (2022) 63. <https://doi.org/10.3390/e24010063>
- [25] Y. Du, R. Schmid-Fetzer, J. Wang, S.H. Liu, J.C. Wang, Z.P. Jin. *Computational Design of Engineering Materials: Fundamentals and Case Studies*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, 2023. <https://doi.org/10.1017/9781108643764>
- [26] D.V. Malakhov, A.A. DeBoer. Thermodynamic Aspects of Powder-Pack Boronizing. *J. Phase Equilibria Diffus.* 45 (2024) 367–383. <https://doi.org/10.1007/s11669-024-01081-3>
- [27] V. Gueskine, P. Dingh, R. Crispin, M. Vagin. Overcoming dichotomy between surface and bulk of electrode: Conducting polymers. *Curr Opin Electrochem* 51 (2025) 101691. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2025.101691>
- [28] P.U. Kelkar, M. Kaboolian, C.A. Atherton, E.R. Williams, S. Lindberg, K.A. Erk. Effects of additives on the rheology and phase behavior of lamellar-structured concentrated surfactant solutions. *Soft Matter* 21 (2025) 6735. <https://doi.org/10.1039/D5SM00597C>
- [29] I. Davydov, V. Lubchenko. Poly-liquid behaviors of self-associating fluids and mesoscopic aggregation in liquid solutions. *J Chem Phys* 163 (2025) 094502. <https://doi.org/10.1063/5.0285298>
- [30] R.J. Pelka, E.A. Ekiert. Study of the System of Two Parallel Reactions-Carburization of Nanocrystalline Iron and Formation of a Carbon Deposit. *Crystals* 15 (2025) 823. <https://doi.org/10.3390/cryst15090823>
- [31] L. Sun, J. Ye, J. Qiu, C. Liu. Phase equilibrium relationship of CaO-Al₂O₃-Ce₂O₃-CaF₂ slag system at 1300-1500 C. *Metals* (2025). <https://doi.org/10.3390/met15111209>
- [32] M.L. Naumenko. Alumínium és 3d átmeneti fémek alkotta nagyentrópiájú ötvözetek és boridok vizsgálata (ukrán nyelven). *Kijevi Műszaki Egyetem*, 2025.
- [33] G. Kaptay. The Extension of the Phase Rule to Nano-Systems and on the Quaternary Point in One-Component Nano Phase Diagrams. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 10 (2010) 8164–8170. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.3047>