



A glicerín az egyik legérdekesebb folyadék. A „Négyjegyű” szerint például a glicerín fagyáspontja 18 °C. Sajtóhibára gyanakszunk (talán lemaradt egy negatív előjel), hiszen még senki se látott olyat, hogy megfagyott volna a glicerín a polcon az üvegben, ha csak mondjuk 15 °C volt a szobában. Ha utána nézünk komolyabb, részletesebb és pontosabb táblázatokban, nagy meglepetésre azt találjuk, hogy az adat helyes, legfeljebb még egy kissé pontosítható: a glicerín fagyáspontja 17,8 °C.

Hogy lehet ez? A tömény glicerín rendkívül higroszkópos (vízszívó) anyag. Ha levegővel érintkezik – például egy nyitott üvegben –, még a levegőből is magába szívja és megköti a vizgőzt. A szabad levegőn folyó kísérletekhez használt glicerín mindig vizes oldat. A patikában kapható glicerín is általában csak 80–90 százalékos töménységű, 10–20 százaléka víz. Mérések szerint a 80 tömegszázalékos glicerín fagyáspontja –20 °C, a 70 százalékosé még alacsonyabb. Tehát hiába tesszük be ezeket a –15 °C-os mélyhűtőbe, nem fognak megfagyni. Az igaz, hogy nagyon nehezen folyó, mézszerű állagúak lesznek, de nem szilárdulnak meg.

Vizsgáljuk meg a másik szélsőséges esetet, amikor sok vízben kevés glicerín van feloldva! A tiszta víz fagyáspontja 0 °C, ha a tiszta vízbe kevés glicerint öntünk, az elegy fagyáspontja 0 °C alá süllyed. Ha a glicerín aránya csak 1%, akkor a mérések szerint a fagyáspont –0,2 °C, 5%-os glicerínben csökken a fagyáspont –1 °C-ra.

Hogyan egyeztethetők össze az elég tömény és az elég híg glicerínre kapott, egymásnak látszólag ellentmondó tapasztalatok?

A „híg” oldatok olyan kétkomponensű elegyek, amelyekben a két – egymással tökéletesen elegyedő – összetevő tömegének aránya vagy nagyon nagy, vagy nagyon kicsi. Oldószernek nevezzük azt a komponenst, amiből sok van az elegyben. A híg oldatokra elméleti termodinamikai megfontolással le lehet vezetni egy olyan összefüggést, amely szerint a fagyáspont csökkenése arányos a két komponens tömegének arányával, s az arányossági tényező az oldószer fagyáspontjától, fagyáshőjétől és az oldott anyag móltömegétől függ. Ezt az összefüggést is megtalálhatjuk a „Négyjegyűben”, idézzük:

Híg oldatok (nem elektrolitok) fagyáspontjának csökkenése:

$$\Delta T = T_2 - T_1 = \frac{RT_2^2}{L_0} \frac{m}{M \cdot m_{\text{old}}},$$

(T_2 a tiszta oldószer, T_1 az oldat fagyáspontja, m az oldott anyag, m_{old} az oldószer tömege, M az oldott anyag moláris tömege, R az általános moláris gázállandó).

Alkalmazzuk a fenti összefüggést először a sok víz, kevés glicerín esetére:

$$\Delta T = \frac{RT_{\text{víz-jég}}^2}{L_{\text{víz fagyás}} \cdot M_{\text{glic.}}} \frac{m_{\text{glic.}}}{m_{\text{víz}}} = \frac{8,31 \text{ J/K} \cdot (273,15 \text{ K})^2}{334\,000 \text{ J/kg} \cdot 0,0921 \text{ kg}} \cdot \frac{m_{\text{glic.}}}{m_{\text{víz}}} = 20,16 \text{ K} \cdot \frac{m_{\text{glic.}}}{m_{\text{víz}}}.$$

(A glicerín szerkezeti képlete $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, ebből számítható az M moláris tömege.)

Ha bevezetjük a glicerín oldatbeli koncentrációjára, más szóval tömegszázalékára az x jelölést $\left(x \equiv \frac{m_{\text{glic.}}}{m_{\text{víz}} + m_{\text{glic.}}}\right)$, akkor $\frac{m_{\text{glic.}}}{m_{\text{víz}}} = \frac{x}{1-x}$, amivel a híg vizes oldat °C-ban mérhető t_{I} fagyáspontját számszerűen az alábbi összefüggés fejezi ki:

$$t_{\text{I}} = -20,16 \frac{x}{1-x} \quad (0 \leq x \ll 1).$$

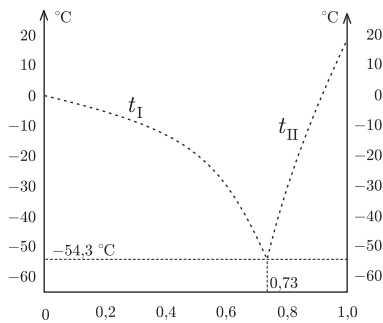
Most foglalkozzunk azzal az esettel, amikor az elegyben sokkal több a glicerín, mint a víz. Ekkor a fagyáspont csökkenése:

$$\begin{aligned} \Delta T &= \frac{RT_{\text{glic. fagyás}}^2}{L_{\text{glic. fagyás}} \cdot M_{\text{víz}}} \cdot \frac{m_{\text{víz}}}{m_{\text{glic.}}} = \frac{8,31 \text{ J/K} \cdot (273,15 + 17,8)^2 \text{ K}^2}{201\,000 \text{ J/kg} \cdot 0,018 \text{ kg}} \cdot \frac{m_{\text{víz}}}{m_{\text{glic.}}} = \\ &= 194,43 \text{ K} \cdot \frac{m_{\text{víz}}}{m_{\text{glic.}}}. \end{aligned}$$

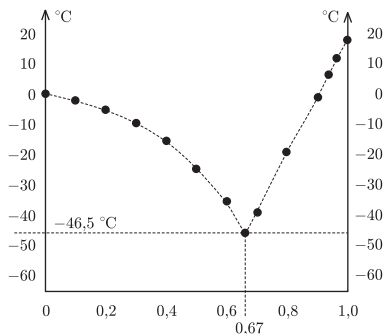
Továbbra is a glicerín koncentrációját jelölve x -szel, most $\frac{m_{\text{víz}}}{m_{\text{glic.}}} = \frac{1-x}{x}$, ezzel a °C-ban mérhető t_{II} fagyáspontot a következő összefüggés adja:

$$t_{\text{II}} = 17,8 - 194,43 \frac{1-x}{x} \quad (0 \ll x \leq 1).$$

Ábrázoljuk mindkét függvényt, s terjesszük ki érvényességüket formálisan egészen addig, amíg a függvényértéket ábrázoló görbék „összeérnek” (1. ábra), majd vessük össze ezt a grafikont reális mérési adatokkal (Beilsteins Handbuch, 1941) (2. ábra).



1. ábra



2. ábra

Meglepő a hasonlóság! Függvényeink (t_I és t_{II}) indokolatlan kiterjesztése, úgy látszik, mégse jár messze az igazságtól. Jól jelzi például, hogy a glicerín-víz elegy fagyáspontjának van egy minimális értéke. Igaz, nem $x = 0,729$ -nél, hanem a mérések szerint $x = 0,667$ -nél, és ez a minimális érték nem $-54,3$ °C, hanem $-46,5$ °C. A mérési pontok tökéletesen követik az elméleti görbét $x \leq 0,3$ esetén, utána is közel vannak hozzá, nagy x -ekre pedig a másik görbe végéhez ($x = 1$) húzott érintőn, egy egyenesen helyezkednek el.

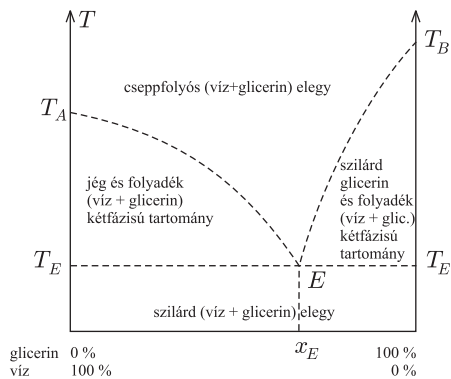
Persze a t_I és t_{II} elméleti görbéket is kísérleti adatok felhasználásával nyertük: a tiszta víz és a tiszta glicerín fagyáspontjának és fagyáshőjének mért értékeit használtuk fel a függvények meghatározásához.

A kétkomponensű elegyek fagyáspont-görbéje általában is ilyen lefutású, mint amit most, a víz-glicerín elegyre láttunk. Nem véletlenül nevezik ezt fagyáspont-görbének: hűtés közben itt kezdődik meg a fagyás.

Jól tudjuk, hogy az egykomponensű, tiszta anyag olvadáspontja megegyezik a fagyáspontjával; akár az olvadás, akár a fagyás ugyanazon a hőmérsékleten történik, s e hőmérséklet állandó marad mindaddig, amíg csak az olvadás vagy a fagyás be nem fejeződik. Jól ismert, hogy a Celsius-skála alappontjait először az olvadó jéghez és a normál légköri nyomáson forrásban levő vízhez kötötték.

Az állandó összetételű kétkomponensű elegyet a folyadékállapotból lassan lehűtve akkor érjük el a fagyáspontot, amikor az első kristálydarabkák megjelennek benne. A hűtést tovább folytatva a hőmérséklet azonban már nem marad állandó, hanem csökken. A kifagyott kristályok az oldószerből keletkeznek, ezért a megmaradó folyadékfázis nemcsak egyre hidegebb, de egyre töményebb is lesz.

Vizsgáljuk meg a víz + glicerín elegy példáján a kétkomponensű elegyek egyensúlyi fázisdiagramját (3. ábra).



3. ábra

Megállapításaink bizonyos fokig a kétkomponensű fémötvözetekre is érvényesek; az ottani szaknyelv *eutektikus pontnak* nevezi a két fagyáspont-görbe találkozási pontját. Csak az ehhez tartozó x_E koncentráció esetén fordulhat elő (víz-glicerin elegy esetén $x_E = 0,667$), hogy az elegy az egykomponensű, tiszta anyagokhoz hasonlóan egyetlen, állandó T_E hőmérsékleten fagy meg a hűtés hatására. Eutektikus arányú szilárd elegy pedig ezen az állandó hőmérsékleten olvad meg a melegítés hatására. Minden más koncentráció esetén mind a fagyás, mind az olvadás közben változik a hőmérséklet. Fagyáskor az anyag kétfázisú állapotokon keresztül megy át a tisztán cseppfolyós állapotból a tökéletesen szilárd, kristályos állapotba, és közben a hőmérséklete változik!

Érdekességként megemlíjtük, hogy a kétfázisú tartományokban a szilárd fázis mindig csak az egyik komponensből áll, míg a folyadék fázisban a két komponens tömegarányát két szakasz hosszának arányából állapíthatjuk meg. Ha a vizsgált állapotot reprezentáló ponton keresztül húzunk egy vízszintes egyenest az egyensúlyi fázisdiagramon, akkor a ponttól a fagyáspont-görbéig, illetve a függőleges tengelyig tart az egyenesen az említett két szakasz.

Ha valaki mégis úgy akarja meghatározni a kétkomponensű elegy fagyáspontját, hogy elég jól lehűti, majd lassan melegíteni kezdi, tisztában kell lennie azzal, hogy legtöbbször a jól lehűtött anyag se fagyott meg egészen. A glicerin híg vizes oldatát megfagyasztva víz-jég keletkezik, amelynek belsejében, felületén még ott a tömény glicerinoldat, csak nem vehető könnyen észre, mert nagyon kicsi a tömege a jég tömegéhez képest. Ha most melegíteni kezdjük, szépen lassan olvad a jég, és nő a hőmérséklet. Az a hőmérséklet lesz a fagyáspont, amikor az utolsó kis jégkristály éppen felolvad. Mielőtt ez az állapot bekövetkezne, a fagyáspontnál alacsonyabb hőmérsékleteken is megfigyelhetünk érdekes tünetenyeket, például azt, hogy a jég hókristályszerűvé töredezik, aprózódik szét, ez azonban nem a fázisátalakulás jellegzetes hőmérsékletén történik.

Végül érdemes megemlíteni, hogy eddig végig a kétkomponensű rendszerek *egyensúlyi* állapotairól volt szó. Ha ugyanis túl gyorsan hűtjük vagy fűtjük a rendszert, nem hagyunk időt az egyensúly beállítására, úgynevezett „*nem-egyensúlyi*” állapotok alakulhatnak ki. Ezt elsősorban a hőmérséklet inhomogenitása jelzi (más a hőmérséklet az edény szélénél, mint a közepén), s a betett hőmérő által mért értékek reprodukálhatatlansága. Ilyenkor nem a hőmérő hibás, hanem maga az állapot határozatlan. Még egy egykomponensű, tiszta anyagnál is előfordulhat, hogy a folyadékállapotból való gyors lehűtés során az anyag megszilárdul, de nem lesz kristályos szerkezetű. Ezt hívják üvegállapotnak, s üvegesedési hőmérsékletnek azt a hőmérsékletet, amikor az anyag viszkozitása végtelen nagyra nő. Tömény glicerinre ez $-88\text{ }^\circ\text{C}$.