$$\begin{array}{c} \mathrm{OH} \quad \mathrm{OH} \quad \mathrm{OH} \\ | \qquad\; | \qquad\; | \\ (\mathrm{CH_2{-}CH{-}CH_2}) \end{array}$$

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

Hogy lehet ez? A tömény glicerin rendkívül higroszkópos (vízszívó) anyag. Ha levegővel érintkezik – például egy nyitott üvegben –, még a levegőből is magába szívja és megköti a vízgőzt. A szabad levegőn folyó kísérletekhez használt glicerin mindig vizes oldat. A patikában kapható glicerin is általában csak 80–90 százalékos töménységű, 10–20 százaléka víz. Mérések szerint a 80 tömegszázalékos glicerin 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 glicerin van feloldva! A tiszta víz fagyáspontja 0 °C, ha a tiszta vízbe kevés glicerint öntünk, az elegy fagyáspontja 0 °C alá süllyed. Ha a glicerin aránya csak 1%, akkor a mérések szerint a fagyáspont −0,2 °C, 5%-os glicerinben csökken a fagyáspont −1 °C-ra.

Hogyan egyeztethetők össze az elég tömény és az elég híg glicerinre 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 meggondolással 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:

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

(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 glicerin esetére:

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

(A glicerin szerkezeti képlete $C_3H_5(OH)_3$, ebből számítható az M moláris tömege.)

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

$$t_{\mathrm{I}} = -20{,}16\,\frac{x}{1-x} \qquad (0 \le x \ll 1).$$

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

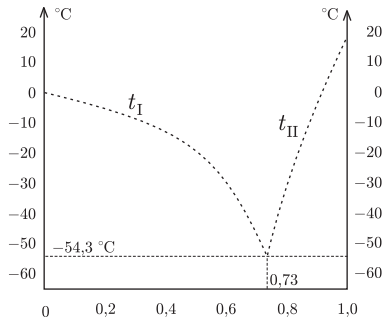
$$\Delta T = \frac{RT^2_{\text{glic. fagyás}}}{L_{\text{glic. fagyás}} \cdot M_{\text{víz}}} \cdot \frac{m_{\text{víz}}}{m_{\text{glic.}}} = \frac{8{,}31\,\mathrm{J/K} \cdot (273{,}15 + 17{,}8)^2\,\mathrm{K}^2}{201\,000\,\mathrm{J/kg} \cdot 0{,}018\,\mathrm{kg}} \cdot \frac{m_{\text{víz}}}{m_{\text{glic.}}} =$$

$$= 194{,}43\ \mathrm{K} \cdot \frac{m_{\text{víz}}}{m_{\text{glic.}}}.$$

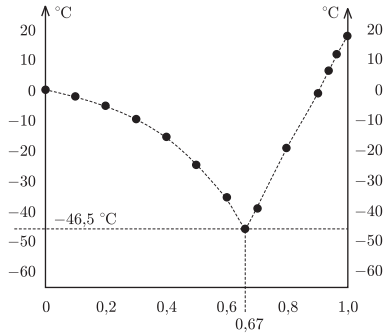
Továbbra is a glicerin koncentrációját jelölve x-szel, most $\dfrac{m_{\text{víz}}}{m_{\text{glic.}}} = \dfrac{1-x}{x}$, ezzel a °C-ban mérhető t_{II} fagyáspontot a következő összefüggés adja:

$$t_{\mathrm{II}} = 17{,}8 - 194{,}43\,\frac{1-x}{x} \qquad (0 \ll x \le 1).$$

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 glicerin–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.

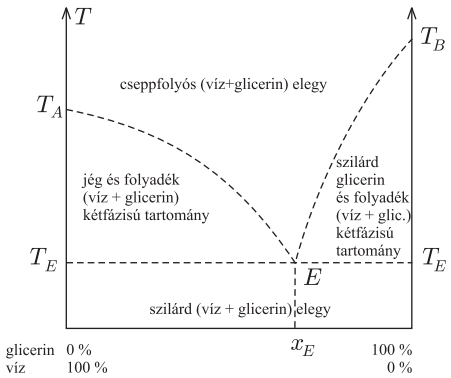
Persze a t_{I} és t_{II} elméleti görbéket is kísérleti adatok felhasználásával nyertük: a tiszta víz és a tiszta glicerin fagyáspontjának és fagyáshőjének mért értékeit használtuk fel e függvények meghatározásához.

A kétkomponensű elegyek fagyáspont-görbéje általában is ilyen lefutású, mint amit most, a víz–glicerin 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 + glicerin 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 megemlítjük, 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 tüneményeket, 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 beállására, 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 $-88\ ^\circ\mathrm{C}$.