

PRESEK

List za mlade matematike, fizike, astronome in računalnikarje

ISSN 0351-6652

Letnik 8 (1980/1981)

Številka 2

Strani 73-80

Janez Strnad:

O TEM, ZAKAJ SOLIJO CESTE IN ŠE O ČEM

Ključne besede: fizika.

Elektronska verzija: <http://www.presek.si/8/472-Strnad.pdf>

© 1980 Društvo matematikov, fizikov in astronomov Slovenije

© 2009 DMFA - založništvo

Vse pravice pridržane. Razmnoževanje ali reproduciranje celote ali posameznih delov brez poprejšnjega dovoljenja založnika ni dovoljeno.

O TEM, ZAKAJ SOLIJO CESTE IN ŠE O ČEM

Posoljena cesta ne poledeni. Navadno je sicer mokra, kar pa je še vedno boljše, kot da bi bila poledenela. Trenje avtomobilskih koles na poledeneli cesti je zelo majhno in na njej rado pride do prometnih nezgod.

Trenje na cesti

V laboratoriju so izmerili *koeficient trenja* za avtomobilsko kolo na asfalt nem cestišču. Na suhem cestišču so dobili okoli 1, na mokrem okoli 3/4 in na poledenelem samo okoli 1/3. Pri merjenju na cesti z vozečim se avtomobilom pa so vse tri vrednosti do dvakrat manjše. Podatki so samo okvirni, saj je koeficient odvisen še od vrste koles, vrste cestne obloge in njene onesnaženosti.

Koeficient trenja k_t nastopa v enačbi

$$F_t = k_t F$$

Podlaga deluje s *sililo trenja* F_t na telo, ki drsi po njej. Sila F tišči telo na podlago; na vodoravni podlagi je to navadno teža telesa.

Radovedni bralec bi rad zvedel o zadevi kaj več. Vzemimo, da je tlak konstanten in enak navadnemu tlaku 1 bar = 1000 milibar. Pri tem tlaku je *tališče* ledu pri temperaturi 0°C. Tedaj se led tali, če dovajamo toploto, in voda zmrzuje, če odvajamo toploto. Led je trdna faza in voda kapljevinska faza iste snovi (vode, H₂O), ki ju loči dobro vidna meja. Zanimajmo se za *ravnovesna stanja*. V takem stanju vztraja opazovani sistem, dokler se ne spremenijo zunanje okoliščine; majhna sprememba okoliščin izzove v sistemu le majhno spremembo. Tako smo zavili v *termodinamiko*, ki obravnava velike sisteme in opredeli njihovo stanje z majhnim številom podatkov - *spremenljivk*: temperaturo, tlakom, prostornino...

Mislimo si, da je opazovani sistem zaprt v valj, v katerem z batom dosežemo tlak 1 bar. Pri nižji temperaturi od 0°C imamo v ravnovesju eno samo fazo - led, in pri višji temperaturi prav tako eno samo fazo - vodo. Pri temperaturi 0°C, to je pri tališču, pa sta v ravnovesju dve fazi - led in voda. S *faznim diagramom* prikažimo, katere faze so v ravnovesju pri katerih vrednostih spremenljivk. Fazni diagram vode pri konstantnem

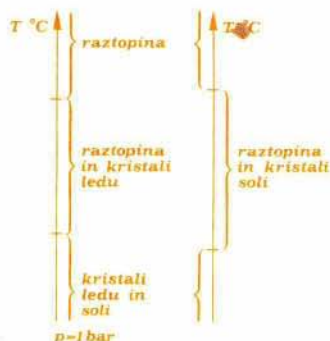
tlaku 1 bar je pri nizki temperaturi kar se da preprost (slika 1). Tako je pri sistemu z eno sestavino, se pravi z eno samo čisto snovjo (spojino ali elementom).

V našem primeru moramo vključiti v razpravo še sol (kuhinsko sol, NaCl). Pred nami je tedaj sistem z dvema sestavinama - vodo in soljo. Še naprej se zanimamo za razmere pri nizki temperaturi in pri konstantnem tlaku. Mislimo si pač, da je sistem zaprt v valju z batom, s katerim uravnavamo tlak. Poleg temperature moramo zdaj upoštevati še eno spremenljivko. To je koncentracija soli x , ki jo vpeljemo kot kvocient mase soli in mase sistema, se pravi skupne mase vode in soli. Čista voda ima koncentracijo 0, čista sol pa koncentracijo 1 ali 100%. (Koncentracija vode, to je masa vode, deljena z maso sistema, je kar $1 - x$ in ni neodvisna spremenljivka.)

V kapljevini se sol in voda mešata brez omejitev. Dobimo raztopino, ki je ena sama faza, saj v njej ne moremo opaziti meje med vodo in soljo. V trdnini pa se sol in voda sploh ne mešata. Ni kristalov, ki bi vsebovali vodo in sol v spreminjajoči se koncentraciji (takšni enotni fazi bi rekli zlitina ali trdna raztopina). Tako imamo lahko v sistemu eno samo ali pa dve fazi: raztopino in kristale ledu, raztopino in kristale soli,



Slika 1: "Fazni diagram" sistema z eno sestavino pri konstantnem tlaku.

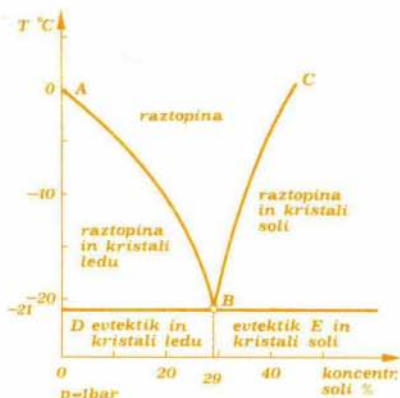


Slika 2: "Fazni diagram" sistema z dvema sestavinama pri konstantnem tlaku pri dveh koncentracijah.

kristale ledu in kristale soli. V faznem diagramu pri konstantnem tlaku in pri konstantni koncentraciji imamo več možnosti (slika 2).

Temperatura, pri kateri se začne izločati iz raztopine led, ustreza tališču čistega ledu. Pri koncentraciji 0 je ta temperatura 0°C , sicer pa je tem nižja, čim večja je koncentracija. Narišimo zdaj fazni diagram, v katerem naneseemo na abscisno os koncentracijo in na ordinatno os temperaturo. Nad črto ABC je v ravnovesju raztopina (slika 3). Na območju ABD so v ravnovesju raztopina in kristali ledu, na območju BCE pa raztopina in kristali soli. Kot vidimo, ni v ravnovesju raztopine z nižjo temperaturo od -21°C v točki B. To je *evtektična točka* pri koncentraciji 29%. Pri nadaljnjem ohlajanju raztopine v tej točki se raztopina strjuje v *evtetik*, to je drobnozrnato zmes kristalov ledu in kristalov soli. Kristali ledu in soli namreč drug drugega ovirajo pri rasti in se ne morejo razrasti. Pri nižji temperaturi od -21°C imamo v ravnovesju zmes evtetika in kristalov ledu (zmes drobnih kristalov ledu in soli in večjih kristalov ledu), če je koncentracija manjša kot 29%, in zmes evtetika in kristalov soli (zmes drobnih kristalov ledu in soli in večjih kristalov soli), če je koncentracija večja.

Zanima nas, kaj se dogaja v sistemu, ki spočetka ni v ravnovesnem stanju. Vzemimo, da imamo v toplotno izoliranem sistemu na



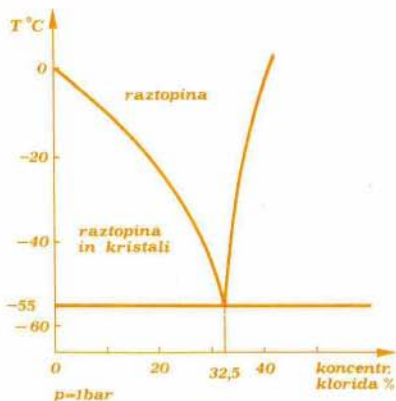
Slika 3: Fazni diagram sistema z dvema sestavinama - vodo in soljo - pri konstantnem tlaku. Narisan je le del diagrama pri temperaturi pod 0°C in koncentraciji soli do 40%.

začetku čist led in čisto sol pri temperaturi 0°C . Tlak naj bo ves čas enak zunanjemu zračnemu tlaku. S faznega diagrama razberemo, da led in sol v teh okoliščinah ne moreta obstajati drug ob drugem. Nekaj ledu se stali in nekaj soli se raztopi v nastali vodi. Raztopina pa je preveč koncentrirana, da bi bila v ravnovesju z ledom. Led se še nadalje tali, sol pa raztaplja; pozneje, ko je raztopljena vsa sol, pa se koncentracija raztopine zmanjšuje. Led potrebuje za taljenje toploto in prav tako potrebuje sol toploto za raztapljanje v vodi. Zato se sistemu znižuje temperatura. Opisane spremembe se nadaljujejo, če je dovolj ledu in soli, dokler ni dosežena temperatura -21°C , ki ustreza evtektični točki. Nekdaj so uporabljali zmes ledu in soli kot "mrazotvorno zmes". Z njo so obdali zaprto posodo, v kateri so prevažali na primer sladoleđ, in vse skupaj toplotno izolirali.

Pri ledu in soli na cesti pride do podobnih sprememb. Upošteva ti pa je treba, da nastopa pri tem še zrak. Vendar poskrbi ta le, da je tlak ves čas konstanten, drugače pa se ne udeležuje sprememb (le neznatno se raztaplja v raztopini). Pomembnejše je, da sistem, ki ga sestavljata led in sol na cesti, ni toplotno izoliran. Iz okolice, to je od zraka in od tal, prejema toplotno, če je njuna temperatura višja kot -21°C . Tedaj imamo lahko na cesti v ravnovesju le raztopino. Kako hitro se vzpostavi tako ravnovesje, je odvisno od okoliščin: temperature, debeline ledene ali snežne plasti (če je bila zasnežena cesta prej očiščena ali se je na njej nabrala le jutranja poledica, ta ni velika) in od mase soli, ki so jo posuli na ploskovno enoto ceste, ter od hitrosti vetra.

Mimo kuhinjske soli uporabljajo ponekod za soljenje cest tudi kalcijev klorid CaCl_2 . Medtem ko kuhinjska sol pri temperaturah pod -21°C ni več učinkovita, je kalcijev klorid uporaben celo do temperature -55°C . To je namreč temperatura v evtektični točki pri koncentraciji 32,5% (slika 4). Poleg tega kalcijev klorid manj razjeda kovinske površine od natrijevega, je pa dražji. Omenimo še amonklorid (salmiak NH_4Cl) z evtektično

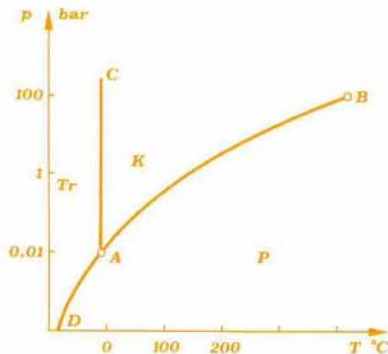
Slika 4: Fazni diagram sistema z dvema sestavinama - vodo in kalcijevim kloridom - pri konstantnem tlaku. Narisan je le del diagrama pri temperaturi pod 0°C in koncentraciji kalcijevega klorida do 40%.



temperaturo $-15,4^{\circ}\text{C}$. Nekatere podobne soli uporabljajo za utrjevanje smučarskih prog ob toplem vremenu. Nastali evtetik - "snežni cement" - pri nižji temperaturi od 0°C je še vedno boljša rešitev kot taleč se, moker sneg pri temperaturi 0°C . V tem primeru je snega več kot na posoljeni cesti in je mogoče za nekaj časa doseči evtetično točko.

Fazni diagram sistema z eno sestavino

Morda so pozornost kakega bralca pritegnili fazni diagrami. Povejmo prav na kratko nekaj več o njih. Začnimo s sistemom z eno sestavino. Vedno vključimo odvisnost od tlaka, "faznega diagrama" pri konstantnem tlaku (slika 1) sploh ne rišemo. Na območjih je v ravnovesju ena faza: plin P ali kapljevina K ali trdnina Tr (slika 5). Na meji območij, to je na krivuljah, sta v ravnovesju dve fazi: AB kapljevina in plin, AC kapljevina in trdnina ter



Slika 5: Fazni diagram sistema z eno sestavino - vodo. Druge snovi imajo v grobem podoben diagram. Led se odlikuje le po tem, da ima pri tališču manjšo gostoto od vode in se tališče z naraščajočim tlakom znižuje. Pri večini drugih snovi je pri tališču gostota trdnine večja od gostote kapljevine in se tališče z naraščajočim tlakom zvišuje. Del diagrama pri nizkih temperaturah in visokih tlakih ni narisan - tam se javljajo druge kristalne oblike ledu.

DA trdnina in plin. (Prva krivulja kaže odvisnost *nasičenega pamega tlaka* od temperature ali *vrelišča* od tlaka, druga odvisnost tališča od tlaka in tretja odvisnost sublimacijske temperature od tlaka.) V sečišču krivulj - v *trojni točki A* - so v ravnovesju tri faze: plin, kapljevina in trdnina. B je *kritična točka*. Nad kritično temperaturo, ki ji ustreza, ni mogoče utekočiniti plina s še tako visokim tlakom.

V sistemu z eno sestavino velja *fazno pravilo* (odkril ga je J.W. Gibbs 1875):

$$\text{število neodvisnih spremenljivk} = 3 - \text{število faz}$$

Kot neodvisni spremenljivki nastopata tlak in temperatura, če katero izmed njiju lahko spreminjamo neodvisno od vrednosti drugih spremenljivk. Število neodvisnih spremenljivk je: 2 na območjih, na katerih je v ravnovesju ena faza, 1 na krivuljah, na katerih sta v ravnovesju dve fazi, in 0 v trojni točki, v kateri so v ravnovesju tri faze.

Fazni diagram sistema z dvema sestavinama

Pri tem faznem diagramu nastopa dodatna spremenljivka, zato vzamemo tlak za parameter. V obravnavo vključimo še plinsko fazo. V njej se vse snovi mešajo brez omejitve, zato imamo vedno enotno plinsko fazo.

Za sistem z dvema sestavinama velja fazno pravilo

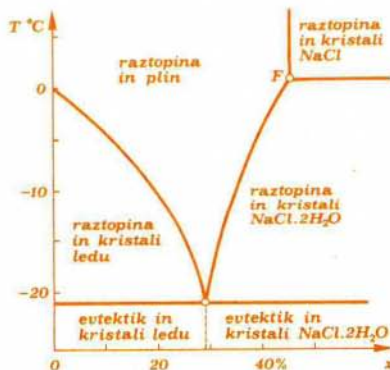
$$\text{število neodvisnih spremenljivk} = 4 - \text{število faz}$$

Kot neodvisne spremenljivke nastopajo tlak, temperatura in koncentracija ene sestavine, če katero izmed njih lahko spreminjamo neodvisno od drugih.

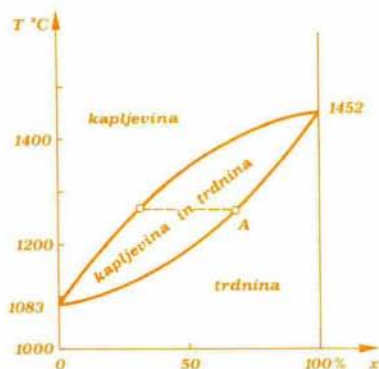
(Splošna oblika faznega pravila je:

$$\text{število neodvisnih spremenljivk} = \text{število sestavin} + 2 - \text{število faz}.)$$

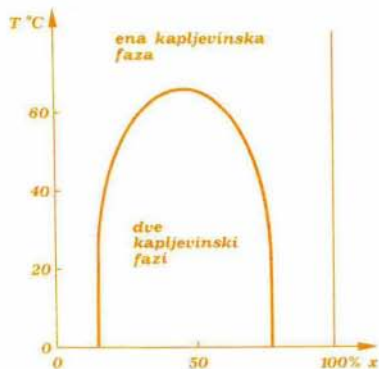
Območje nad črto ABC (slika 6) ustreza ravnovesju dveh faz - plina in raztopine, tako da imamo dve neodvisni spremenljivki. Brž ko podamo tlak in temperaturo, je določena koncentracija. Na krivulji AB so v ravnovesju tri faze - plin, raztopina in kristali ledu, tako da imamo le eno neodvisno spremenljivko. Brž ko podamo tlak, sta določeni temperatura in koncentracija. V eutektični točki so v ravnovesju štiri faze - plin, raztopina, kristali ledu in kristali soli. Neodvisnih spremenljivk ni, tlak, temperatura in koncentracija so določeni.



Slika 6: Fazni diagram sistema vode in soli pri konstantnem tlaku z vključitvijo plinske faze in koncentracije soli do 50% (to je le dopolnjena slika 3). Voda in sol se v kapljevini neomejeno mešata, v trdnini pa sploh ne.



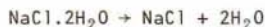
a



b

Slika 7: Fazni diagram sistema z dvema sestavinama - bakrom in nikljem, ki se neomejeno mešata v trdnem (a), in del faznega diagrama sistema z vodo in fenolom, ki se v kapljevinskem stanju ne mešata neomejeno (b). Pri taljenju kapljevine s koncentracijo A ima prva kaplja kapljevine koncentracijo B in obratno, pri strjevanju kapljevine s koncentracijo B ima prvi kristal trdnine koncentracijo A. (Z x je označena koncentracija niklja oziroma vode.) Pribijmo, da ustreza točki na diagramu ravnovesno stanje. Prehoda med dvema ravnovesnima stanjema ne moremo pojasniti samo s faznim diagramom, ampak le po dodatnih podatkih o spremembah, ki jih navadno spremlja dovajanje ali odvajanje toplote. Tak prehod lahko vnesemo v diagram kot črto med točko, ki ustreza začetnemu stanju, in točko, ki ustreza končnemu stanju, samo če so vmesna stanja, preko katerih poteka, vsaj približno ravnovesna. Sprememba je v tem primeru zelo počasna.

Vse to velja le, dokler v sistemu ni *kemijske reakcije*. Če poteka kemijska reakcija, je drugače. V točki F pride v sistemu voda-kuhinjska sol do reakcije



Doslej smo mislili s kristali soli na kristale dihidrata $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Pri dovolj veliki koncentraciji soli pa obstajajo kristali kuhinjske soli NaCl brez kristalne vode. V točki F (slika 6) so v ravnovesju štiri faze - plin, raztopina, kristali dihidrata $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in kristali soli NaCl brez kristalne vode. Po faznem pravilu v prejšnji obliki bi sklepali, da je v točki F v ravnovesju pet faz, saj imamo zdaj sistem s tremi sestavinami. Fazno pravilo pa ne velja v prejšnji obliki: zaradi kemijske reakcije so razmere takšne, kot da bi imeli eno sestavino manj.

Fazni diagram kalcijevega klorida je še bolj zapleten. Doslej smo s kristali kalcijevega klorida mislili na kristale heksahidrata $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Pri naraščajoči koncentraciji in naraščajoči temperaturi pa se pojavijo kristali $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in CaCl_2 .

Pri različnih parih sestavin naletimo na različne fazne diagrame. Navedimo samo zgled za sistem, v katerem se sestavini v trdnem neomejeno mešata in imamo eno samo trdno fazo (zlitino ali trdno raztopino) (slika 7a). Drugi zgled pa je sistem, v katerem se niti kapljevini ne mešata neomejeno in obstajata na izbranem območju dve kapljevinski fazi (slika 7b).

Fazni diagrami so izredno raznolični: pomislimo samo na različne kemijske reakcije in še posebej na možnost, da imamo več kot dve sestavini. Fazni diagrami so zelo pomembni v kemiji in metalurgiji.

Janez Strnad
