



Kaynama noktası yükselmesi aralığı, donma noktası alçalması aralığından neden daha yüksektir? Ayrıca 1 kalori bazı kitaplarda tanımlanırken 1 gram maddenin sıcaklığını 14,5 dereceden 15,5 dereceye çıkarmak için gerekli olan enerji olarak tanımlanıyor. Buradaki sayı değerlerinin 14,5 ve 15,5 olmasının nedeni nedir?
İzzet Koçak

Büyük olasılıkla, basıncın değişmesinden kaynaklanan değişimlerden bahsediyorsunuz. Diğer olasılık, yani suya çözünen yabancı bir madde (tuz gibi) eklendiğinde meydana gelen değişimler için bağlantı bunun tam tersi. Bu durumda, donma noktasının düşmesi, kaynama noktasının yükselmesinden yaklaşık dört kat daha büyük.

Donma ve kaynama sıcaklığının basınca bağlı olmasının temel nedeni, maddenin değişik fazlarda farklı yoğunluklara sahip olması. Burada örnek olarak suyun donma noktası üzerinde yoğunlaşacağı. Buzun 0 °C'deki hacmi, aynı sıcaklık ve aynı kütledeki suyun hacminden % 9 oranında daha fazladır (yani yoğunluğu % 9 oranında daha az). İlk önce, yoğunluk farkıyla donma sıcaklığı arasındaki ilişkiyi aydınlatalım, sonra sorduğunuz sorunun cevabını daha rahat verebiliriz.

Şöyle bir deney düşünelim. Bir kabın içinde 0 °C sıcaklıkta ve normal atmosfer basıncı altında su ve buz karışımı hazırlanmış olsun. Su ve buzun bir arada bulunması, kabın sıcaklığının o koşullar altındaki donma sıcaklığına eşit olduğu anlamına geliyor. Şimdi kabın üzerini kapatıp bir şekilde karışımı sıkıştıralım (yani karışımın basıncını artıralım). Karışımın bir takım değişiklikler olacak ve sonuçta sıcaklığı değişecektir. Eğer su veya buzdan biri tükenmemişse (su ve buz hâlâ bir arada bulunuyorsa), kabın yeni sıcaklığının yeni koşullar altındaki donma sıcaklığına eşit olduğunu söyleyebiliriz. Yani bu deney donma sıcaklığının davranışını incelemek için oldukça uygun.

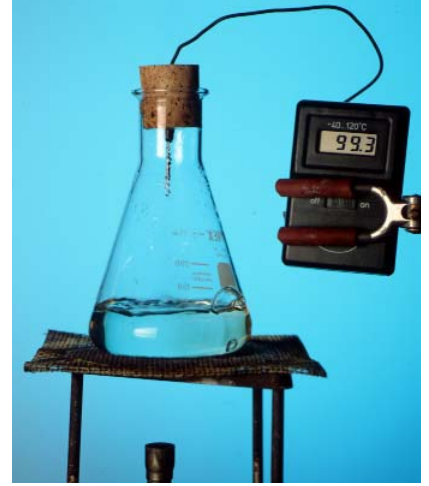
Karışımı sıkıştırdığımızda meydana gelen olaylar sırasıyla şöyle: (1) Maddenin bütün molekülleri birbirlerine daha yaklaşıp ve aralarındaki kuvvetler artar. Tüm sistem, moleküller arasındaki bu gerilimi azaltmak için bir tepki verir ve bunu toplam hacmi azaltarak yapar. Bizim karışımımız için bu, bir miktar buzun eriyerek sıvı hale geçmesi demektir (buzun hacmi suya göre büyük olduğu için). Özetle, karışımı sıkıştırarak basıncı artırıyoruz, karışım da hacmini azaltarak bu basıncı düşürmeye çalışıyor. Bu, Le Chatelier ilkesi olarak adlandırılan (bir sistemde bir değişiklik yapıldığında, sistem bu değişikliği azaltacak şekilde tepki verir) çok yararlı bir kuralın özel bir uygulaması.

(2) Buzun erimesi çevreden ısı soğurulmasını gerektirir (gram başına 80 kalori). Biz bu kuralı tersten daha iyi biliyoruz: Buzu ısıtırsak erir. Ama ikisi aynı şey. Buzun fiziksel değişime

uğraması için bir miktar enerjinin harcanması gerekiyor. Dolayısıyla, eğer bir miktar buz erirse, karışımın bir miktar enerjinin bu dönüşümü gerçekleştirerek için harcanmış olması gerekir. (3) Bu enerji, karışımın ısı enerjisinden karşılanacağı için karışımın sıcaklığı düşer. Erişilen son sıcaklık, yeni koşullar altındaki donma sıcaklığı olmalı. Buradan sonuç olarak, basıncı artırırsak, donma sıcaklığının düştüğü sonucuna ulaşırız.

Burada, suyun gerçekten özel bir madde olduğunu, diğer maddelerin çoğunluğunun tam tersi bir davranış sergilediğini ekleyelim. Yani basınç artarsa, diğer hemen tüm maddelerin donma sıcaklığı artar! Bunun nedeni, bu maddelerin sıvılarının katılarından daha fazla hacim kaplaması. Bu nedenle, yukarıdaki deneyi bunlar için yaptığımızda karışımın hacminin azalması için bir miktar sıvı donarak katı hale geçer. Bu da çevreye ısı verdiğinden, karışımın sıcaklığı artar. Son bir örnek: Eğer bir maddenin katı ve sıvısı aynı yoğunluğa sahipse, bu maddenin donma noktası basınçla değişmez.

Yukarıdaki paragraf bize, basınç artması sonucu meydana gelen donma sıcaklığındaki değişimin (artma veya azalma), katı ve sıvının hacimleri arasındaki farklı orantılı olduğunu söylüyor. Aynı şeyi kaynama sıcaklığı için de söyleyebiliriz. Böylece ilk soruyu cevaplayabiliriz. Su buharlaşarak gaz haline geçtiğinde, hacmindeki değişim çok daha büyüktür. Buharın hacmi sıvınının yaklaşık 1600 katıdır! Erime sırasında ki % 9'luk hacim değişimini, kaynama sırasında ki 1600 katlık değişimle karşılaştırın. Bu nedenle, kaynama sıcaklığı basınçla çok daha hızlı değişmeli. Sayılara dökersek, suyun donma sıcaklığını 1 derece azaltmak için basıncı normal atmosfer basıncının 135 katına çıkarmak gerekir. Buna karşın, kaynama sıcaklığını



1 derece artırmak için, basıncın % 3 oranında artırılması yeterlidir. Sonuç olarak, kaynama noktasının basınçla daha hızlı yükselmesinin, buna karşın donma noktasının daha yavaş düşmesinin (su için) nedeni, bu dönüşümlerdeki hacim değişikliği arasındaki büyük farktır.

Kalori birimiyle ilgili soruna gelince, bilim adamları arasında bir kaloringin nasıl tanımlanması gerektiği konusunda bir uzlaşma sağlanmış değil. Gelecekte de böyle bir uzlaşma olası görünmüyor, çünkü çok daha iyi tanımlı bir enerji birimi (joule) zaten yaygın olarak kullanılıyor ve hassas deneyler için bu birimin kullanılması tavsiye ediliyor. Kalorideki karışıklık şu: Bahsettiğin "15 °C kalorisinin" dışında, "4 °C kalorisini" ve "20 °C kalorisini" (nasıl tanımlandığını tahmin etmişsinizdir), ayrıca "1-100 °C ortalama kalorisini" ve bir iki tane daha değişik tanım var ve kullanılıyor. Bunların değerleri 4,1840 joule ile 4,1868 joule arasında değişiyor. Bunlar yetmezmiş gibi, bir de gıda ürünlerinde kullanılan "gıda kalorisini" diye bir şey var ki bunun bir tanesi bizim normalde 1000 kalori dediğimiz enerjiye eşit! Kısacası, bu kadar karışıklık içinde, bu tanımları çok ciddiye almak gerekiyor.

Bu özel tanımın (ve karışıklığın) nedeni şu: Suyun ısı sığası sıcaklıkla az da olsa değişir (ısı sığası, cisme verilen ısının, cismin sıcaklığındaki artışa oranıdır). 150 yıl kadar önce, bilim adamlarının çok hassas deneyler yapma imkanı yokken, bu değişimin önemi yoktu. Böylece, suyun ısı sığasını derece başına 1 kalori alıp, kalorideki bir standart enerji birimi olarak kullanıyorlardı. Fakat deneylerdeki hassaslık arttıkça (ondalık noktadan sonraki 3. ve 4. rakamlar önemli hale geldikçe) bu ölçümün hangi sıcaklıkta alındığı ve hangi sıcaklık aralığının kullanıldığı önemli olmaya başladı. Her ne kadar bazıları belli tanımları benimsemişlerse de, joule biriminin yaygınlaşması nedeniyle, bu tanımlardan hiç biri üzerinde uluslararası bir uzlaşma sağlanamadı. Bahsettiğin tanımın özelliği, tam 15 °C'nin sıcaklık aralığının ortasına düşmesi. Böylece, suyun 15 °C'deki ısı sığası neredeyse tam 1 kalori olarak tanımlanmış oluyor. Bunun özel bir yararı var mı? Bence yok.