

Sıvıların Gizemleri

Dr. Mahir E. Ocak [TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi

Sıvılar, maddenin temel hallerinin en gizemlisidir.

Katıların ve gazların aksine sıvıları tanımlamak ve kuramsal yöntemlerle incelemek çok zordur.



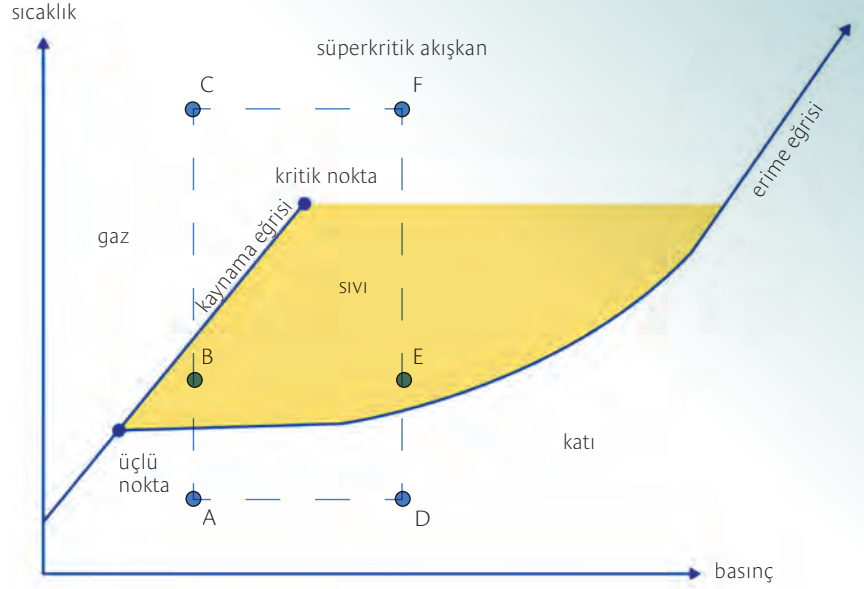
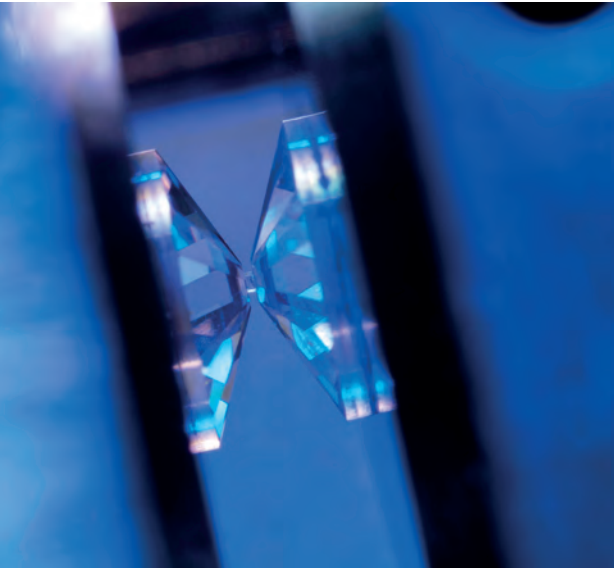
Kristalli bir katının yapısı hayli düzenlidir. Atomlar belirli konumların etrafında salınım hareketi yaparlar. Gazlarda ise düzensiz bir yapı ve parçacıklar arasında çok büyük boşluklar vardır. Öyle ki parçacıklar arasında neredeyse hiç etkileşim yoktur. Katıların ve gazların yapısının basitçe tanımlanabilmesi maddenin bu halleriyle ilgili modeller kurmayı ve benzetimler yapmayı hayli kolaylaştırır. Sıvı hali tanımlamak ve sıvılarla ilgili modeller kurmak ve benzetimler yapmaksa çok daha zordur. Ancak gün geçtikçe sıvıların yapısı daha iyi anlaşılıyor ve sıvılar hakkındaki bilinmeyenler giderek azalıyor.

Hal Eğrisi

Bir maddenin çeşitli sıcaklık ve basınç koşulları altında hangi hallerde bulunacağını gösteren grafiklere hal eğrisi denir. Saf maddeler için tipik bir hal eğrisi yandaki gibidir. Düşük bir basınç ve düşük bir sıcaklık değerinden başlayan eğri, “üçlü nokta” olarak adlandırılan katı, sıvı ve gaz hallerin bir arada bulunabildiği bir basınç ve sıcaklık değerinde çatallanır. Altta devam eden eğri erime eğrisi, üstte devam eden eğriyse kaynama eğrisi olarak adlandırılır. Malzeme, erime eğrisinin altında kalan basınç ve sıcaklık değerlerinde katı, kaynama eğrisinin üzerinde kalan basınç ve sıcaklık değerlerinde gaz, iki eğrinin arasında kalan basınç ve sıcaklık değerlerindeyse sıvı halde bulunur.

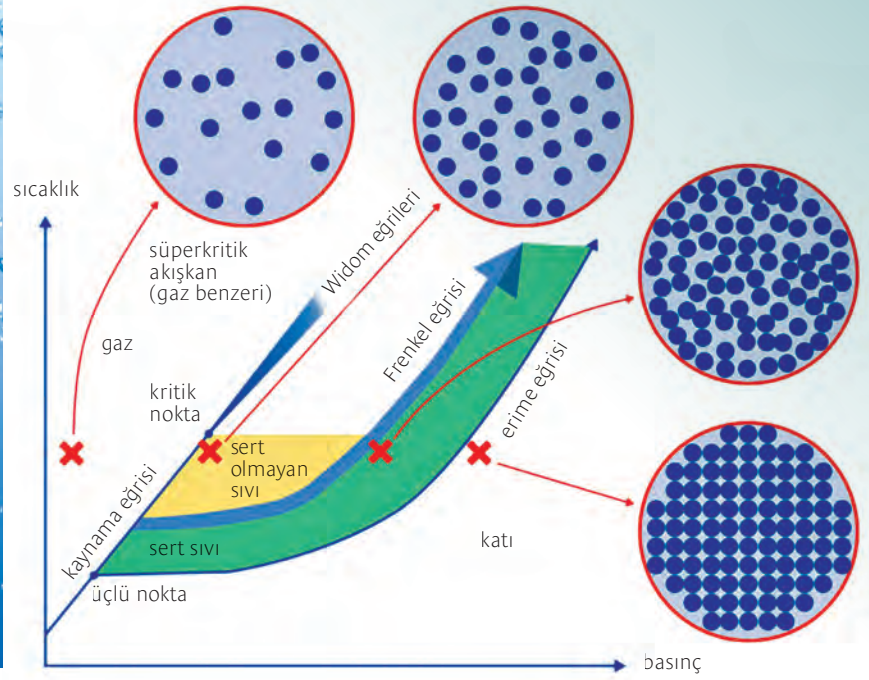
Saf bir maddeyi, sıcaklığı ne olursa olsun, üzerindeki basıncı yükselterek katılaştırmak mümkündür. Örneğin oda sıcaklığındaki azot gazı, uygulanan basınç 24.000 barın üzerine çıkarıldığında katlaşır. Oda sıcaklığındaki hidrojen gazını katılaştırmak içinse 55.000 bar basınç gerekir.

Yüksek basınç oluşturmak için kullanılan elmas örs göze



Ne kadar uçucu olursa olsun üzerindeki basınç artırılarak katılaştırılmayacak bir madde yoktur. Dolayısıyla üçlü noktadan başlayarak daha yüksek basınç ve sıcaklık değerlerine doğru ilerleyen erime eğrisi hiçbir noktada sonlanmaz. Ancak aynı durum kaynama eğrisi için geçerli değildir: Kritik nokta olarak adlandırılan, malzemenin türüne göre değişen belirli bir basınç ve sıcaklık değerinde sonlanır. Kritik basınçtan daha yüksek basınç değerlerinde kaynama görülmez. Sıvı ya da gaz haldeki bir maddenin sıcaklığı kritik sıcaklığın üzerine çıktığında madde süperkritik akışkan olarak adlandırılan bir hale geçer.

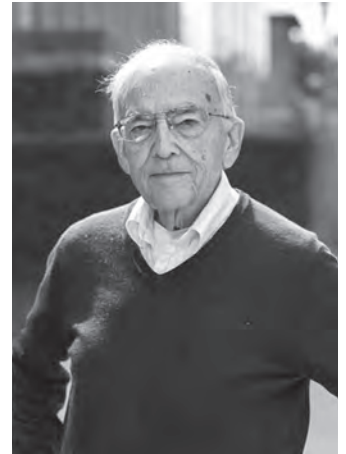
Bir maddeyi grafikteki A noktasından başlayarak C noktasına kadar yavaş yavaş ısıttığımızı düşünelim. Madde, AC doğrusunun erime eğrisini kestiği noktada katı halden sıvı hale, kaynama eğrisini kestiği noktada da sıvı halden gaz haline geçer. Erime ve kaynama, bilimsel yazında “birinci derece faz dönüşümleri” olarak adlandırılan faz dönüşümlerinin örneklerindedir. Bu faz değişimleri sırasında malzemenin yoğunluk, ısı kapasitesi gibi özelliklerinde “süresiz” değişimler olur. Örneğin bir malzemenin sıvı hali ile gaz



hali arasında çok büyük yoğunluk farkı vardır. Kaynama sırasında sıvı halden gaz haline geçen malzemenin yoğunluğunda süresiz bir değişim meydana gelir (belirli bir basınç ve sıcaklık değerinde ani bir değişim yaşanır).

Bir sıvının üzerindeki basınç arttıkça kaynama sıcaklığı da artar. Faz değişimi sırasında yoğunluk ve ısı kapasitesi gibi özelliklerinde meydana gelen değişimse giderek azalır. Örneğin daha yüksek basınç altında gerçekleşen bir kaynama sürecinde, sıvı ve gaz halleri arasındaki yoğunluk farkı daha küçüktür. Kaynama eğrisi boyunca daha yüksek basınçlara gidildikçe eninde sonunda yoğunluk, ısı kapasitesi gibi özelliklerde süresiz bir değişimin görülmediği kritik noktaya ulaşılır. Örneğin bir malzemeyi D noktasından başlayarak yavaş yavaş F noktasına kadar ısıttığımızda sıcaklık DF doğrusunun erime eğrisini kestiği noktaya ulaştığında malzeme erimeye başlar ve yoğunluk, ısı kapasitesi gibi özelliklerinde ani değişimler görülür. Ancak sıcaklık kritik sıcaklığın üzerine çıkarken benzer bir süreç yaşanmaz. Kaynama benzeri, birinci dereceden bir faz dönüşümü yoktur.

Üniversite ders kitaplarındaki bilgi seviyesinin üzerine çıktığında hal eğrisine bazı eklemeler yapılabilir (*bkz.* yukarıdaki grafik). Kritik noktanın üzerindeki, ancak yine de kritiktan çok yakın noktalardaki, faz dönüşümleri incelendiğinde yoğunluk ve ısı kapasitesi gibi özelliklerin dar bir basınç ve sıcaklık aralığı içinde -birinci dereceden faz dönüşümlerinin aksine- “sürekli” bir biçimde değiştiği görülür. Bu durum kaynama eğrisinin kritik noktanın üzerinde de devam ettirilebileceği anlamına gelir. Ancak sürekli bir biçimde değişen her bir özellik için farklı eğriler çizilmelidir. ABD’li kimyacı Benjamin Widom’a ithafen Widom eğrileri olarak adlandırılan bu eğriler, belirli bir özelliğin sürekli bir biçimde değiştiği basınç-sıcaklık noktalarını birbirine bağlar. Bu çizgilerin tamamı kritik noktadan başlar, ancak giderek birbirinden iraksar ve yavaş yavaş yok olurlar.



Benjamin Widom

Gazlardan Sıvılara

Sıvıları, birincil ilkelerden başlayarak tanımlamak ve özelliklerini açıklamak çok zor olduğu için bazı araştırmacılar sıvıları gazlara benzeterek modellemeye çalışır.

Gazlarla ilgili en basit model “ideal gazlar” içindir. Bu yaklaşımda gazı oluşturan taneciklerin uzayda bir hacim kaplamadığı ve aralarında hiç etkileşim olmadığı varsayılır. Daha gerçekçi bir modeldeyse gazı oluşturan tanecikler uzayda belirli bir hacim kaplar ve aralarında zayıf çekim kuvvetleri vardır. Sıvıları gazlara benzeterek modellemeye çalışan araştırmacılar genellikle bu “ideal olmayan gaz modeli”nden yola çıkarlar. Ancak bu yaklaşımla sıvılar her koşul altında modellenemez. Erime eğrisine yakın noktalarda, yüksek basınç altındayken sıvılardaki ve süperkritik akışkanlardaki tanecikler bir araya gelmeye zorlanır ve katılardakine benzeyen düzenli yapılar ortaya çıkmaya başlar. Hatta yüksek yoğunluklu akışkanların enine dalgaları aktardığını gösteren deneysel veriler var. Bu davranışların her ikisi de tanecikleri arasında çok büyük boşluklar olan düzensiz yapıdaki gazlarda gözlemlenmez. Dolayısıyla yüksek yoğunluklu sıvıları ve süperkritik akışkanları gazlara benzeterek modellemek çok zordur.



Katılardan Sıvılara

Sıvıları modellemek için kullanılan ikinci yaklaşımda katılardan yola çıkılır. Bu yaklaşımla yakın zamanlarda yapılan kuramsal çalışmalar, sıcaklıkları düşürüldükçe ve üzerlerindeki basınç arttırıldıkça, yoğun akışkanların katılara benzer özellikler kazandığını gösterdi. Sıvıları katılara benzeterek modelleme çalışmalarını ilk başlatan Sovyet fizikçi Yakov Ilyich Frenkel'e ithafen yoğun akışkanların katılara benzer özellikler gösterdiği dar basınç-sıcaklık aralığı “Frenkel eğrisi” olarak adlandırılıyor. Deneysel çalışmalar, Frenkel eğrisi ile erime eğrisi arasındaki basınç ve sıcaklık değerlerinde, akışkanı oluşturan iki komşu tanecik arasındaki mesafenin araya yeni bir tanecik girmesine izin vermeyecek kadar küçüldüğünü, akışkanın yoğunluğunun neredeyse katı halinki kadar yüksek olduğunu gösteriyor. Kritik nokta civarındaki akışkanların yoğunluğu genellikle yüksek değildir. Dolayısıyla Frenkel eğrisi kritik noktanın hayli uzağından geçer. Yükselen sıcaklıkla birlikte süperkritik bölgeye, düşen sıcaklıkla birlikte sıvı bölgeye uzanır.

Frenkel eğrisinin yüksek basınç tarafında akışkan o kadar serttir ki, katı malzemeler gibi içinden enine dalgaların geçmesine izin verir. Sıcaklık yükseldikçe akışkanı “sert sıvı” bölgesine geçirmek daha çok basınç ister. Ancak kritik sıcaklığın üzerinde bile sert sıvı elde etmek mümkündür. Frenkel eğrisinin sonlanmasına sebep olabilecek tek şey süperkritik akışkanın iyonlaşarak plazma haline geçmesidir. Frenkel eğrisinin düşük basınç tarafındaki sıvı halin yapısı ise günlük hayatta aşına olduğumuz “sert olmayan” sıvılara benzer.



Yakov Ilyich Frenkel,

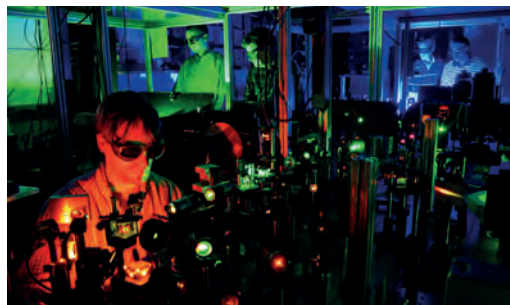
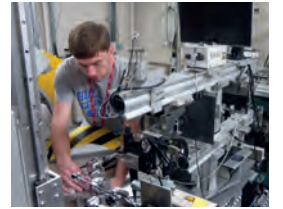
10 Şubat 1894 - 23 Ocak 1952

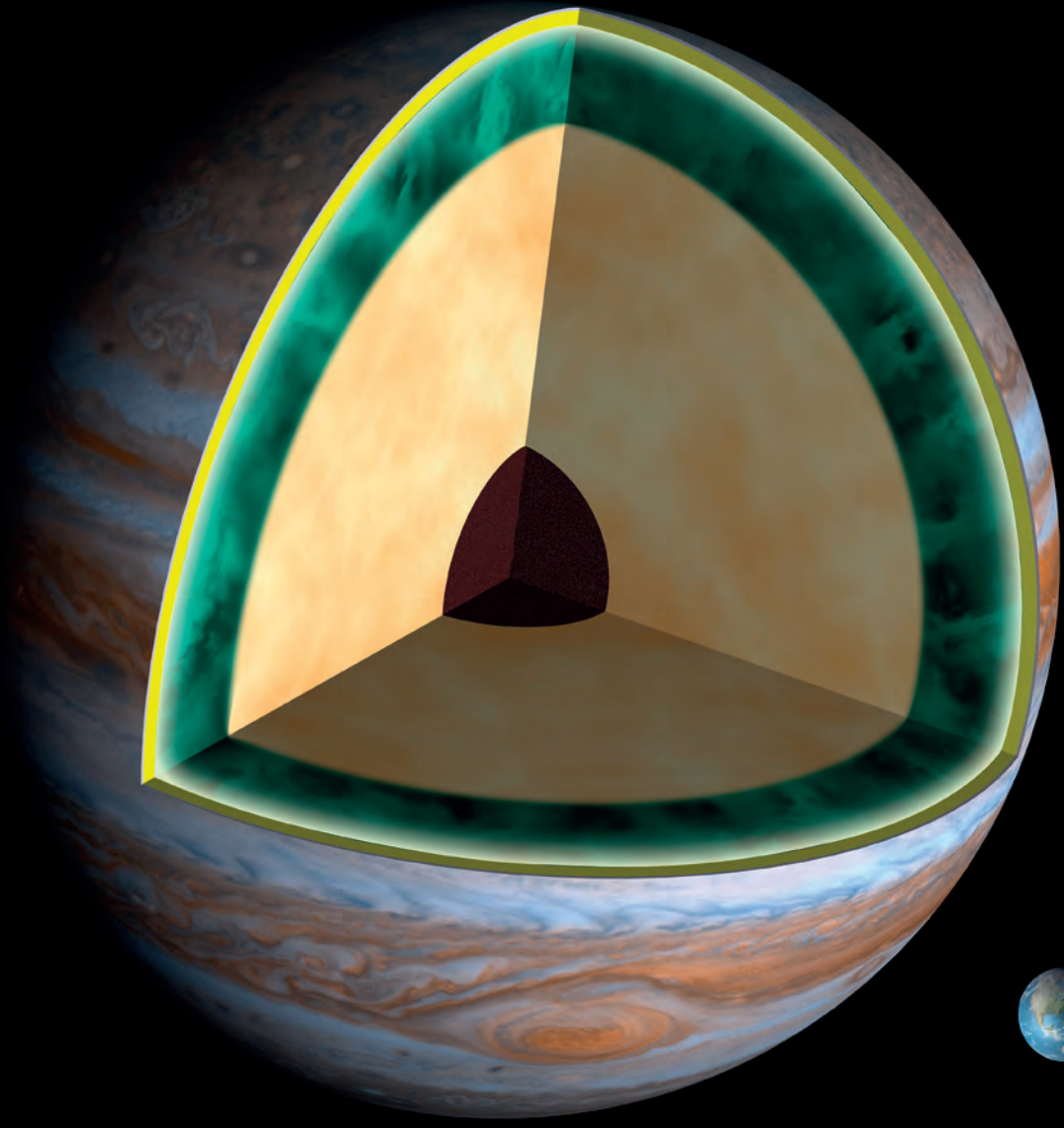


Sonuç

Widom eğrisinin önemi ve kritik bölgenin ne kadar üzerine uzandığı bugün hâlâ tartışma konusudur. Ancak gıda üretimi, enerji elde edilmesi ve soğutma gibi çeşitli endüstri dallarındaki önemlerinden dolayı, kritik nokta civarındaki akışkanlar üzerinde uzun zamandır yapılan araştırmalar sonucunda, bugün bilim insanları arasında Widom eğrisinin gerçekten de var olduğu üzerinde bir uzlaşma vardır. Aynı şeyleri görece yakın bir kavram olan Frenkel eğrisi için söylemekse zordur. Her ne kadar yoğun akışkanların katılara benzer özelliklere sahip olduğunu gösteren deneysel çalışmalar olsa da bu özelliklerin nasıl ortaya çıktığına dair bugüne kadar yapılmış çok az bilimsel çalışma var. Hatta katılara benzer özelliklerin yeteri kadar dar bir basınçsıcaklık aralığında ortaya çıkıp çıkmadığı bile bilinmediği için Frenkel “eğrisi” teriminin gerçekten de uygun bir adlandırma olup olmadığı bile bilinmiyor.

Yakın zamanlarda yapılmış, Frenkel eğrisinin varlığına işaret eden iki deneysel çalışmadan bahsedilebilir. Almanya’daki Köln Üniversitesi’nde Prof. Dr. Clemens Prescher önderliğinde çalışmalar yapan bir grup araştırmacı, süperkritik akışkan halindeki neonu X-ışını kırınım deneyleriyle incelemiştir. Sonuçlar yükselen basınçla birlikte katılaşmaya benzer, orta ölçekte düzenli bir yapının ani biçimde ortaya çıktığını gösteriyor ki bu durum Frenkel eğrisinin bir tarafından diğer tarafına geçildiği şeklinde yorumlanıyor. İngiltere’deki Salford Üniversitesi’nde Prof. Dr. John Proctor önderliğinde yapılan çalışmalarda süperkritik akışkan haldeki metanın özellikleri optik spektroskopi yöntemleriyle incelenmiştir.





Araştırmacılar, basınç düşürüldüğünde akışkanın özelliklerinin ani biçimde değiştiğini, başlangıçta sert sıvılarınkilere benzeyen özelliklerin daha sonra gaz benzeri malzemelerinkine benzer duruma dönüştüğünü gözlemlemişler. Bu sonuçlar da Frenkel eğrisinin bir tarafından diğer tarafına geçildiği şeklinde yorumlanıyor.

Yoğun akışkanlar ve Frenkel eğrisi üzerine yapılan araştırmalar özellikle Güneş Sistemi'nin dış kısmındaki devasa gezegenlerin yapısının daha iyi anlaşılmasını sağlayabilir. Örneğin Jüpiter, Satürn, Uranüs ve Neptün çeşitli akışkanlardan oluşuyor ancak bu akışkanların ne ölçüde birbiriyle karıştığı bilinmiyor. Gazların aksine akış-

kanlar her durumda karışmazlar. Süperkritik akışkanların birbiriyle ne ölçüde karıştığı ve Frenkel eğrisinin bu duruma etkisi üzerinde yapılacak araştırmalar Jüpiter ve Satürn gibi gezegenlerin yapısı hakkında önemli bilgiler verebilir. Ayrıca enine dalgaları taşıyabilmeleri, sert sıvıların sert olmayan sıvılara göre ısı depolamanın bir başka yoluna daha sahip oldukları anlamına gelir. Dolayısıyla yoğun akışkanlar üzerine yapılan çalışmalar Jüpiter ve Satürn gibi gaz devlerinde ısının nasıl depolandığının daha iyi anlaşılmasını da sağlayabilir. ■

Kaynak

<https://physicsworld.com/a/liquid-mysteries/>