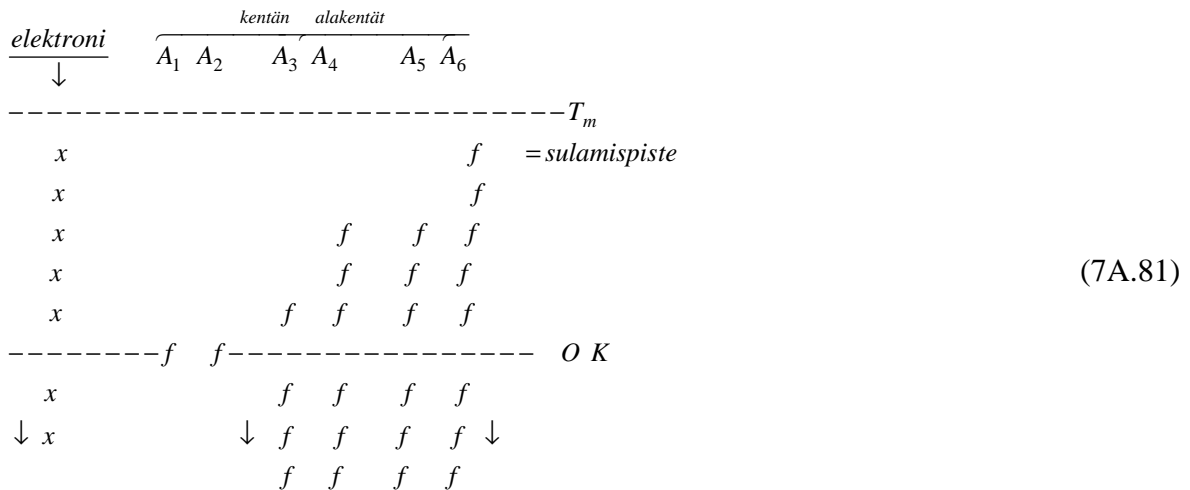
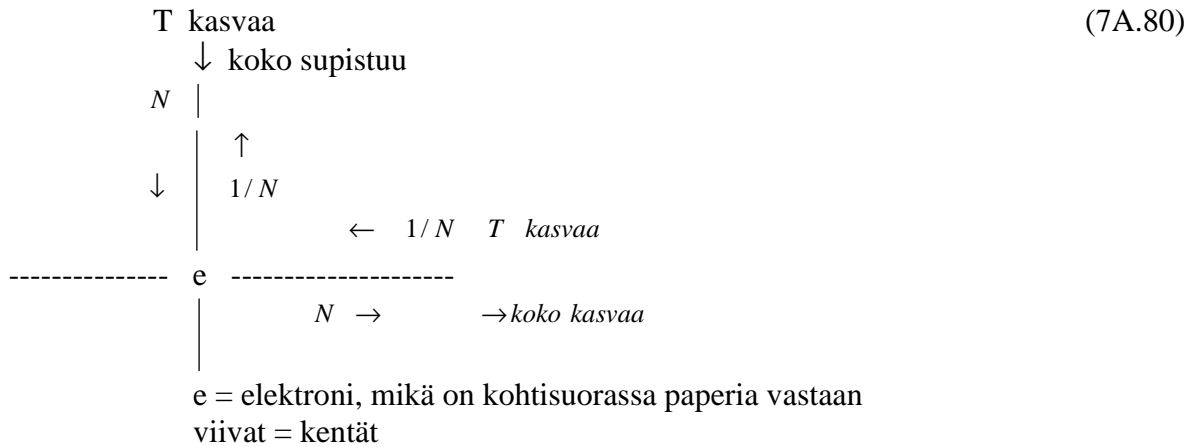


7A.10 Sulaminen, höyrystyminen ja entropia

Sulaminen, höyrystyminen ja entropia voidaan parhaiten ymmärtää kaavioiden 7A.80 ja 7A.81 avulla



Tarkastellaan jalokaasua lähellä olevaa malliainetta, jolla ei ole faasimuutoksia välillä O K T_m. Elektronilla voidaan ajatella olevan 2 · 6 = 12 kenttää, joista jokainen voidaan edelleen jakaa kuuteen alakenttään = kolme alakenttäparia. Sisimmäinen näistä on muotoa (1+1) ja on lähes inerti. Ulommat ovat rakennetta (1+3) ja (3+5). Lämpötilan noustessa kenttäparit kasvavat kuten 0:1:2 ja tuotu lämpömäärä menee pääosaltaan = 136/137-osaa elektroniin, minkä takia kiinteiden aineiden lämpölaajenema on karkeasti ottaen 1/137-osa kaasujen lämpölaajenemasta.

Kun suurin kenttä A₆ saavuttaa sulamispisteen T_m, mikä on eräs määrätty suosittu hiukkaskoko, niin sen kasvu pysähtyy. Tämän jälkeen lisälämpömäärä menee alakenttiin A₃, A₄ ja A₅ ja kun nämä täyttyvät, niin pienikin lisäys aiheuttaa kenttien jakautumisen uudelleen ja poikittaiskenttien supistumisen → sulaminen. Tämän takia sekä sulamislämpötila että sulamislämpö ovat usein teräviä, koska kiinteän aineen rakenne syntyy yleisesti poikittaiskenttien sekundaarielektronien kautta.

Höyrystymislämpötilassa T_b tapahtuu sitten edellä kuvattu uudelleen, mutta tällä kertaa purkautuu myös kerros elektronista kentäksi. Kun kaasuuntuneen olomuodon kentät ovat 137^{1/2} = 11,7-

kertaisia, niin kentät kasvavat $11,7 - 1,0 = 10,7$ osaa lisää. Tästä puolet on tuotava sulamislämpöön verrattuna lisää eli höyrystymislämpö on noin 5,4-kertainen, mikä on myös kokeellisen fysiikan todellinen tulos jalokaasuilla. Kaasujen sidostumisen aukottomaksi hilajärjestelmäksi voidaan nyt ajatella muodostuvan näin syntyneiden fotonien kondensoitumispisteiden kautta. Erikoisesti on huomattava, että rajapinnalla kentät ovat jo ennestään kasvaneita, minkä takia haihtuminen on mahdollista ja mistä seuraa esimerkiksi pinta-jännitysilmiot sekä äänen kulun hidastuminen pintakerroksissa.

Jalokaasuilla voidaan todeta kokeellisen fysiikan kaksi hyvin merkillistä tulosta

$$\text{ominaislämpö } c \sim \text{massa, kun } T < 5 \text{ K} \quad (7A.82)$$

$$\text{ominaislämpö } c \sim \text{mooli, kun } T > 200 \text{ K}$$

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m} \approx \text{vakio} \approx 14,18 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (7A.83)$$

$$\Delta S_b = \frac{\Delta H_b}{T_b} \approx \text{vakio} \approx 75 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (7A.84)$$

Näitä tuloksia on varmasti moni ihmetellyt ja miettinyt sitä, että miten ne sopivat tunnettuun fysiikkaan. Clausiuksen historiallisella entropiakäsitteellä saattaa olla alkuperä juuri tuloksissa 7A.83 ja 7A.84.

Yhtälön 7A.83 osoittama entropian muutos voidaan kaavion 7A.81 avulla ymmärtää kenttien vajaukseksi ja tällä tavalla ymmärrettyä saadaan myös aivan oikea matemaattinen tulos. Tämä on erittäin mielenkiintoista, sillä ominaislämpö menee sulamislämpötilan lähellä pääosin elektroniin, mutta sulamispisteessä se meneekin kenttiin. Kun kaasumuodossa normaali jalokaasujen ominaislämpö on $20,79 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ja vajaita kenttiä on 8, niin saadaan yhtälön 7A.83 mukaiseksi entropian muutokseksi

$$\frac{\text{vajaat kentät}=8}{\text{täytetyt kentät}=12} \cdot 20,79 = 13,9 \text{ J / mol} \cdot \text{K} \quad (7A.85)$$

Tulos on hyvinkin oikea, kun huomioidaan alempiin lämpötiloihin liittyvät hieman korkeammat ominaislämmöt juuri sulamispisteen lähellä. Siis vielä kerran: tulos 7A.85 tulee ymmärtää siksi kenttien vajaukseksi, mikä syntyy jokaista astetta kohti jalokaasua lämmitettäessä ja jos tätä vajausta kutsutaan entropiaksi, niin sulamislämpö on

$$T_m \cdot \Delta S_m = Q_m \quad (7A.86)$$

Näinhän asia juuri on.

Kun sulamispisteen jälkeen jalokaasuun tuodaan lisälämpöä, niin alakentät A_5 ja A_6 lähtevät kasvuun, mutta alakentille A_3 ja A_4 käy päinvastoin. Höyrystymispisteessä ollaan taas kaavion 7A.81 mukaisessa tilanteessa ja edellä esitetty toistuu uudestaan. Nyt on kuitenkin huomattava, että kaasumaisessa olomuodossa atomin kenttä on 11,7-kertainen $\rightarrow 11,7 - 1,0 = 10,7$ -osaa lisää ja että sen ulommainen kondensoitumispiste on nyt fotoniryhmä, kun sen kiinteillä aineilla on elektroniiryhmä. Edelleen on huomattava, että lämmitysvaiheissa $T_o \rightarrow T_m$ ja $T_m \rightarrow T_b$ on elektroniin taltioitu puolet kentästä. Tämän takia tarvittava höyrystymislämpö on 5,35-kertaa sulamislämpö ja näin näyttävät myös fysiikan kokeelliset tulokset. Edellä esitetyn mukaisesti jokaista lämpötila-astetta kohti on syntynyt kaasukenttään nähden vajausta

$$5,35 \cdot 13,9 \rightarrow 75 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (7A.87)$$

joten höyrystymislämpö on

$$T_b \cdot \Delta S_b = Q_b \quad (7A.88)$$

Tämä on tunnettu tulos. Näiden tulosten 7A.86 ja 7A.88 mukaan entropioiden yhteenlasku ja integrointi osamäärästä C_p/T ei näytä ollenkaan järkevältä eikä tällaisilla tuloksilla näytä olevan realiteettia fysiikassa.

Entropia voidaan määritellä myös Boltzmannin kaavalla $S = -k \ln P$, missä P liittyy saman kokonaissisäenergian sisältämään energiavaihtoehtojen lukumäärään tai se on termodynaaminen todennäköisyys, mitkä tietyssä mielessä ovat sama asia. Se voi olla mikrotilojen lukumäärä $10^{20} \dots 10^{30}$ tai todennäköisyys lähellä arvoa 0 alueella $0 \dots 1$. Usein sanotaan, että entropia on mitta systeemin epäjärjestykselle. Kiistely näistä eri tulkinnoista on arvotonta, sillä mallitapauksessa millä tahansa kaasulla ja nesteellä tasapainotilassa kaikki tilat ovat samanlaisia energiatiloja, joita ei millään fysiikan mittausmenetelmällä voida erottaa toisistaan. Tällöin ei myöskään mitään edellä tarkoitettua epäjärjestyttä tai jakaumaa ole, joten $P = 1 \rightarrow \ln P = 0$ eikä koko entropiakäsitettä sen enempää ole kuin tarvita.