ΕΜΒΑΘΥΝΣΗ 10 Εξαγωγή της σχέσης μεταξύ μακροσκοπικών και μοριακών ιδιοτήτων

Η ισόθερμη συμπιεστότητα ορίζεται ως $\kappa_T = -(\partial V/\partial p)_T/V$ και το μέτρο ελαστικότητας του όγκου K είναι απλά $1/\kappa_T$, έτσι έπεται ότι $K = -V(\partial p/\partial V)_T$. Στον ακόλουθο υπολογισμό υποθέτουμε ότι το T είναι σταθερό και ίσο με 0, έτσι δεν αποτελεί πλέον μεταβλητή και η μερική παράγωγος γίνεται ολική: $K = -V(\mathrm{d}p/\mathrm{d}V)$ για $T = 0$.

Βήμα 1 *Εκφράζουμε την πίεση συναρτήσει της εσωτερικής ενέργειας*

Πρέπει να ξεκινήσουμε από τη θεμελιώδη θερμοδυναμική εξίσωση $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$ (αυτή είναι η εξ. 3Ε.1 της Ενότητας 3Ε), και να επιβάλουμε τη συνθήκη $T = 0$· έπεται ότι $p = -\mathrm{d}U/\mathrm{d}V$ για $T = 0$. Η σχέση αυτή συνδυάζεται τώρα με τον ορισμό του K για να δώσει

$$K = -V\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}V} = V\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}V^2} \qquad (\text{για } T = 0)$$

Η έκφραση αυτή δείχνει ότι το μέτρο ελαστικότητας του όγκου (και μέσω της εξ. 15Δ.3, τα άλλα δύο μέτρα) εξαρτάται από την καμπυλότητα της γραφικής παράστασης της εσωτερικής ενέργειας ως προς τον όγκο.

Βήμα 2 *Συσχετίζουμε τη μεταβολή του όγκου με τη μεταβολή μιας πλεγματικής παραμέτρου*

Εκφράζουμε τώρα τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας με τον όγκο συναρτήσει της μεταβολής μιας πλεγματικής παραμέτρου, a, όπως το μήκος της πλευράς μιας μοναδιαίας κυψελίδας:

$$\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V} = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}a}\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}V}$$

Τότε

$$\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}V^2} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}V}\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}a}\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}V}\right) = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}a}\left(\frac{\mathrm{d}^2a}{\mathrm{d}V^2}\right) + \left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}V\mathrm{d}a}\right)\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}V}$$

Χρησιμοποιούμε τώρα την

$$\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}V\mathrm{d}a} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}a}\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}V}\right) = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}a}\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}a}\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}V}\right) = \left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}a^2}\right)\left(\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}V}\right) + \left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}a}\right)\frac{\mathrm{d}^2a}{\mathrm{d}V\mathrm{d}a}$$

και έτσι παίρνουμε

$$\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}V^2} = \left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}a}\right)\left(\frac{\mathrm{d}^2a}{\mathrm{d}V^2}\right) + \left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}a^2}\right)\left(\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}V}\right)^2 + \left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}a}\right)\overbrace{\left(\frac{\mathrm{d}^2a}{\mathrm{d}V\mathrm{d}a}\right)\left(\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}V}\right)}^{(\mathrm{d}^2a/\mathrm{d}V^2)} = 2\left(\frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}a}\right)\left(\frac{\mathrm{d}^2a}{\mathrm{d}V^2}\right) + \left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}a^2}\right)\left(\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}V}\right)^2$$

Για να υπολογίσουμε το K στον όγκο ισορροπίας του δείγματος, θέτουμε το a ίσο με την τιμή ισορροπίας του, a_{eq}, και αναγνωρίζουμε ότι, στην ισορροπία, $\mathrm{d}U/\mathrm{d}a = 0$. Επομένως, ο πρώτος όρος (με το γαλάζιο χρώμα) στο δεξιό μέλος μηδενίζεται, και έτσι απομένει

$$\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}V^2} = \left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}a^2}\right)\left(\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}V}\right)^2$$

Η σχέση αυτή συνεπάγεται τώρα ότι, για $T = 0$,

$$K = V\left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}V^2}\right)_0 = V\left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}a^2}\right)_0\left(\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}V}\right)_0^2 \qquad (1)$$

όπου ο δείκτης 0 δηλώνει ότι οι τιμές των παραγώγων έχουν υπολογιστεί στις διαστάσεις ισορροπίας της μοναδιαίας κυψελίδας θέτοντας $a = a_{\mathrm{eq}}$ μετά την εύρεση της έκφρασης της παραγώγου. Σε αυτό το στάδιο, γράφουμε τον όγκο V ως $V = a_{\mathrm{eq}}^3$, οπότε $\mathrm{d}a/\mathrm{d}V = 1/3a^2$, και έτσι

$$K = \frac{V}{(3a_{\mathrm{eq}}^2)^2}\left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}a^2}\right)_0 = \frac{1}{9a_{\mathrm{eq}}}\left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}a^2}\right)_0$$

Βήμα 3 *Συσχετίζουμε την εσωτερική ενέργεια με τη διαμοριακή δυναμική ενέργεια*

Αν η αλληλεπίδραση των μορίων στο στερεό εκφράζεται μέσω μιας ανά ζεύγη δυναμικής ενέργειας Lennard-Jones (12,6) $E_{\mathrm{LJ}} = 4\varepsilon\{(R_0/R)^{12} - (R_0/R)^6\}$ όπου R η διαπυρηνική απόσταση μεταξύ ατόμων (εξ. 14Β.12 στην Ενότητα 14Β), έπεται ότι η εσωτερική ενέργεια του στερεού είναι $U = nN_{\mathrm{A}}E_{\mathrm{LJ}}$, όπου n η ποσότητα της ουσίας. Το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας εκφράζεται σε κλίμακα του R, οπότε $a = kR$, όπου k μια σταθερά που εξαρτάται από τον τύπο της μοναδιαίας κυψελίδας. Παρόμοια, $a_{\mathrm{eq}} = kR_{\mathrm{eq}}$. Η ελάχιστη δυναμική ενέργεια είναι $R_{\mathrm{eq}} = 2^{1/6}R_0$. Έχοντας αυτά κατά νου, παίρνουμε τη δεύτερη παράγωγο του U ως προς a και βρίσκουμε

$$\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}a^2}=\frac{1}{k^2}\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}R^2}=\frac{4\varepsilon nN_\mathrm{A}}{k^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}R}\left\{-12\frac{R_0^{12}}{R^{13}}+6\frac{R_0^6}{R^7}\right\}$$

$$=\frac{4\varepsilon nN_\mathrm{A}}{k^2}\left\{12\times13\frac{R_0^{12}}{R^{14}}-6\times7\frac{R_0^6}{R^8}\right\}$$

Τώρα θέτουμε το R ίσο με την τιμή ισορροπίας του:

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}a^2}\right)_0=\frac{4\varepsilon nN_\mathrm{A}}{k^2}\left\{12\times13\frac{R_0^{12}}{R_\mathrm{eq}^{14}}-6\times7\frac{R_0^8}{R_\mathrm{eq}^8}\right\}$$

$$=\frac{4\varepsilon nN_\mathrm{A}}{k^2}\left\{\frac{12\times13}{2^{7/3}R_0^2}-\frac{6\times7}{2^{4/3}R_0^2}\right\}=\frac{72\varepsilon nN_\mathrm{A}}{2^{1/3}k^2R_0^2}$$

Συναρτήσει της διαπυρηνικής απόστασης ισορροπίας, R_eq,

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2U}{\mathrm{d}a^2}\right)_0=\frac{72\varepsilon nN_\mathrm{A}}{2^{1/3}k^2(2^{-1/6}R_\mathrm{eq})^2}=\frac{72\varepsilon nN_\mathrm{A}}{k^2R_\mathrm{eq}^2}$$

Έπεται τότε από την εξ. 1 ότι

$$K=\frac{1}{9a_\mathrm{eq}}\times\underbrace{\frac{72\varepsilon nN_\mathrm{A}}{k^2R_\mathrm{eq}^2}}_{a_\mathrm{eq}^2}=\underbrace{\frac{8\varepsilon nN_\mathrm{A}}{a_\mathrm{eq}^3}}_{V}=\frac{8\varepsilon nN_\mathrm{A}}{V}$$

Ο γραμμομοριακός όγκος είναι $V_\mathrm{m}=V/n$, οπότε τελικά

$$K=\frac{8\varepsilon N_\mathrm{A}}{V_\mathrm{m}}$$

Δηλαδή, το μέτρο ελαστικότητας όγκου είναι μεγάλο αν η αλληλεπίδραση μεταξύ μορίων είναι ισχυρή και αν ο γραμμομοριακός όγκος είναι μικρός.