

Metaller har samme varmfylde - næsten

- vel at mærke når det gælder den molære varmfylde/varmekapacitet

af Børge L Nielsen mig@borgeleo.dk

Det er næppe alle, er opmærksom på, at metaller har næsten samme molære varmekapacitet, se fx nedenstående tabel med data fra databogen.

| metal | Varmefylde c ($\frac{\text{J}}{\text{kg}\cdot\text{K}}$) | Molarmasse M ($\frac{\text{g}}{\text{mol}}$) | Molær varmekapacitet $c_{\text{molær}}$ ($\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$) |
|-----------|--|--|--|
| kobber | 387 | 63,55 | 24,6 |
| aluminium | 896 | 26,98 | 24,2 |
| jern | 452 | 55,85 | 25,2 |
| bly | 130 | 207,20 | 26,9 |
| sølv | 235 | 107,87 | 25,3 |

Som det ses, er de *molære* varmekapaciteter (ved konstant tryk) ret tæt på hinanden.

Her er $c_{\text{molær}} = M \cdot c$, hvor M er molarmassen.

Og de er alle tæt på

$$c_{\text{molær}} = 3R = 24,93 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

hvor R er gaskonstanten,

$$R = 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$$

Denne sammenhæng er også kendt som Dulong–Petit lov og har historisk været brugt til at estimere molarmasser.

Hvordan kan Dulong–Petits lov forklares?

Hvis der var tale om en gasart af enkeltatomer, ville vi forvente, at den middel-kinetiske energi pr. atom var givet ved

$$\overline{E_{\text{kin}}} = \frac{3}{2} k_B \cdot T$$

hvor k_B er Boltzmann's konstant, og T er den absolutte temperatur.

Herved bliver den molære kinetiske energi for gassen (N_A er Avogadros konstant):

$$E_{\text{kin,molær}} = N_A \cdot \overline{E_{\text{kin}}} = \frac{3}{2} N_A \cdot k_B \cdot T = \frac{3}{2} R \cdot T$$

idet jo $R = N_A \cdot k_B$.

Og gassens molære varmekapacitet (ved konstant volumen) bliver

$$c_{\text{molær}} = \frac{3}{2}R \quad \text{molær varmekapacitet, monoatomar gas}$$

Men i et metal har atomerne også potentiel energi!

Hvis vi antager, at

$$\overline{E_{\text{pot}}} = \frac{3}{2}k_B \cdot T$$

så vil

$$\overline{E_{\text{mek}}} = \overline{E_{\text{kin}}} + \overline{E_{\text{pot}}} = \frac{3}{2}k_B \cdot T + \frac{3}{2}k_B \cdot T = 3k_B \cdot T$$

Herved bliver den molære energi

$$E_{\text{molær}} = N_A \cdot \overline{E_{\text{mek}}} = 3N_A \cdot k_B \cdot T = 3R \cdot T$$

og den molære varmekapacitet (ved konstant volumen) bliver

$$c_{\text{molær}} = 3R \quad \text{molær varmekapacitet for metaller}$$

Men hvorfor skulle vi antage, at $\overline{E_{\text{pot}}} = \overline{E_{\text{kin}}} = \frac{3}{2}k_B \cdot T$?

Formlen $\overline{E_{\text{kin}}} = \frac{3}{2}k_B \cdot T$ følger af ligefordelings-princippet, der siger, at der pr. frihedsgrad er en kinetisk energi på $\frac{1}{2}k_B \cdot T$ – og der er som bekendt 3 rumlige frihedsgrader.

Men ligningen $\overline{E_{\text{pot}}} = \overline{E_{\text{kin}}}$ er ikke så indlysende. Men hvis vi antager, at kræfterne mellem atomerne er proportionale med afstanden til ligevægtsstedet for atomerne, så følger det, at $\overline{E_{\text{pot}}} = \overline{E_{\text{kin}}}$, som vi viser nedenfor.

Hvis et atom er påvirket af elastiske kræfter med samme 'fjederkonstant' i alle retninger, kan vi dele bevægelsen op i 3: nemlig en x-, en y- og en z-bevægelse, her vil vi kun behandle x-bevægelsen.

Vi antager, at kraften i x-retningen er givet ved

$$F_x = -m \cdot \omega^2 \cdot x$$

hvor ω er egensvingnings(vinkel)frekvensen for atomerne og m er massen af atomerne. Størrelsen $m \cdot \omega^2$ er 'fjederkonstanten'.

Med denne resulterende kraft vil x-bevægelsen være en harmonisk svingning:

$$x(t) = A \cdot \sin(\omega \cdot t)$$

Vi beregner så hastigheden og den kinetiske energi:

$$v(t) = \frac{dx}{dt} = A\omega \cdot \cos(\omega \cdot t)$$

$$E_{\text{kin}}(t) = \frac{1}{2}m \cdot v^2 = \frac{1}{2}m \cdot A^2 \cdot \omega^2 \cdot (\cos(\omega \cdot t))^2$$

Herefter kan vi beregne tids-middelværdien af E_{kin} :

$$\overline{E_{\text{kin}}} = \frac{1}{T} \int_0^T E_{\text{kin}}(t) \cdot dt = \frac{1}{2} m \cdot A^2 \cdot \omega^2 \cdot \frac{1}{T} \int_0^T (\cos(\omega \cdot t))^2 \cdot dt$$

Her er T bevægelsens periode, og $\omega \cdot T = 2\pi$.

Integralet $\frac{1}{T} \int_0^T (\cos(\omega \cdot t))^2 \cdot dt$ er middelværdien af kvadratet på cosinusfunktionen over en periode, og dette tal et $\frac{1}{2}$. Dermed bliver

$$\overline{E_{\text{kin}}} = \frac{1}{T} \int_0^T E_{\text{kin}}(t) \cdot dt = \frac{1}{2} m \cdot A^2 \cdot \omega^2 \cdot \frac{1}{2}$$

Og hvad så med den potentielle energi?

$$E_{\text{pot}}(t) = \frac{1}{2} m \cdot \omega^2 \cdot x^2 = \frac{1}{2} m \cdot \omega^2 \cdot (A \cdot \sin(\omega \cdot t))^2$$

Vi beregner tids-middelværdien af den potentielle energi:

$$\overline{E_{\text{pot}}} = \frac{1}{T} \int_0^T E_{\text{pot}}(t) \cdot dt = \frac{1}{2} m \cdot \omega^2 \cdot A^2 \cdot \frac{1}{T} \int_0^T (\sin(\omega \cdot t))^2 dt$$

Integralet $\frac{1}{T} \int_0^T (\sin(\omega \cdot t))^2 \cdot dt$ er middelværdien af kvadratet på sinusfunktionen over en periode, og dette tal et $\frac{1}{2}$. Dermed bliver

$$\overline{E_{\text{pot}}} = \frac{1}{T} \int_0^T E_{\text{pot}}(t) \cdot dt = \frac{1}{2} m \cdot \omega^2 \cdot A^2 \cdot \frac{1}{2}$$

Men dette tal er jo identisk med $\overline{E_{\text{kin}}}$!

Tilsvarende gælder for y - og z -retningerne.

Hermed har vi argumenteret for, at $\overline{E_{\text{pot}}} = \overline{E_{\text{kin}}} = \frac{3}{2} k_B \cdot T$, og derfor også

$$\overline{E_{\text{mek}}} = \overline{E_{\text{pot}}} + \overline{E_{\text{kin}}} = 3k_B \cdot T$$

Herved bliver som allerede nævnt:

$$c_{\text{molær}} = 3R \qquad \text{molær varmekapacitet for fx metaller}$$

Hvis kraftloven ikke helt er som nævnt ovenfor, vil der være forskelle på $\overline{E_{\text{pot}}}$ og $\overline{E_{\text{kin}}}$ – men de er ikke store – som fx tabellen over nogle metaller molære varmekapacitet viser.

Den molære varmekapacitet nærmer sig 0 ved lave temperaturer, det giver Dulong–Petits lov ikke nogen forklaring på – det kræver kvantemekanik. Men det er en ganske anden historie.