

◀	<i>Tartalom</i>	<i>Fogalmak</i>	<i>Törvények</i>	<i>Képletek</i>	<i>Lexikon</i>	▶
---	-----------------	-----------------	------------------	-----------------	----------------	---

Az ekvipartíció elve

Hasonlítsuk össze az ideális gáz izobár és izochor mólhőjére elméleti úton kapott eredményeket és a valóságos gázokkal végzett tényleges mérések adatait!

GÁZ		$C_{p,m}$ $\left(\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)$	$C_{V,m}$ $\left(\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)$	$C_{p,m} - C_{V,m}$ $\left(\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)$
Ideális gáz	-	20,8	12,5	8,31
Argon	Ar	20,9	12,7	8,2
Hélium	He	20,9	12,6	8,3
Neon	Ne	20,6	12,5	8,1
Hidrogén	H ₂	28,5	20,2	8,3
Oxigén	O ₂	29,3	20,9	8,4
Szén-monoxid	CO	29,3	20,9	8,4
Ammónia	NH ₃	35,0	26,6	8,4
Metán	CH ₄	34,6	26,2	8,4
Vízgőz	H ₂ O	33,2	24,9	8,3

A Mayer-egyenlet gyakorlatilag valamennyi gáznál teljesül. A mólhő értéke viszont csak a nemesgázoknál egyezik meg az elméleti úton kapott értékekkel. Megfigyelhetjük azonban, hogy azoknak a gázoknak a mólhője is egyenlő egymással, amelyek molekulái két atomból állnak, és azoké is, amelyek molekuláit három vagy több atom alkotja.

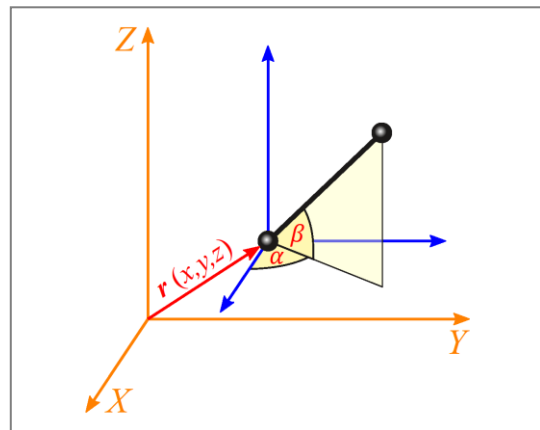
Az eltérés oka, hogy az ideális gáz modelljében a részecskéket pontszerűnek tekintettük és nem vettük figyelembe alakjukat. Ennek alapján feltételeztük, hogy a gáz belső energiája csak haladó mozgásból származik. A két vagy több atomos molekulákból álló gázok belső energiájának, illetve mólhőjének kiszámításakor azonban figyelembe kell venni a

részecskék forgásából származó energiát is. Ezért az ideális gáz modelljét pontosítani kell, a gáz kettő vagy több atomból álló molekuláit nem tekinthetjük pontszerűnek.

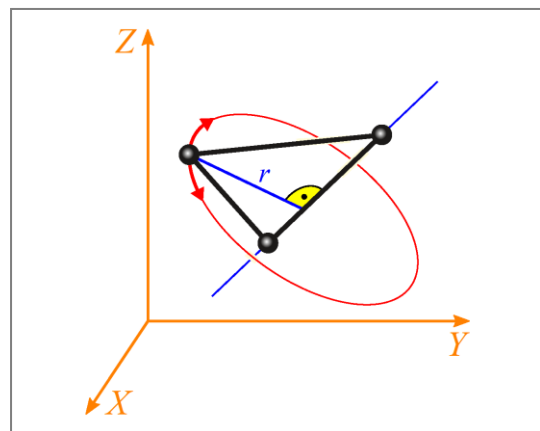
A részecskék jellemzéséhez szükség van egy új fogalom bevezetésére. A részecske helyzetét megadó független adatok számát a részecske szabadsági fokának nevezzük. A szabadsági fok jele f , mértékegysége $[f] = 1$.

Egyetlen atomból álló részecske helyzete a három koordinátájával (x, y és z) egyértelműen megadható, tehát az egyatomos molekulák szabadsági foka 3.

Ha a gáz molekulái két-két atomból álló merev testként modellezhetők, akkor a molekula helyzete öt adattal adható meg. Három adat (x, y és z) megadja az egyik atom helyzetét. Mivel a két atom távolsága állandó, így már csak a másik atom irányát kell megadni. Ehhez további két adat elegendő (α és β). Eszerint a kétatomos molekulák szabadsági foka 5.



Három vagy több atomból álló, merev testnek tekinthető molekula helyzetét három kiválasztott (nem ugyanazon az egyenesen fekvő) atomjának a helyzete már egyértelműen meghatározza. A háromból két atom helyzete öt független adattal adható meg. A harmadik atom a rögzített távolságok miatt csak egy körvonalon lehet, így helyzetének megadásához



már csak egy további adat (irányszög) kell. Az ilyen molekula helyzete tehát hat független adattal jellemezhető, azaz a három vagy több atomból álló molekulák szabadsági foka 6.

Láttuk, hogy az egyatomos molekulák szabadsági foka 3, és az ilyen részecskékből álló gáz belső energiája:

$$E = \frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T.$$

Ilyen gáznál tehát egy-egy szabadsági fokra ennek harmada, azaz

$$\frac{1}{2} \cdot n \cdot R \cdot T.$$

energia jut. Ha ezt *tetszőleges rendszerre* általánosítjuk, akkor az *ekvipartíció elvét* kapjuk: *A hőmérsékleti egyensúlyban levő rendszerben a részecskék minden szabadsági fokára ugyanakkora,*

$$\frac{1}{2} \cdot n \cdot R \cdot T.$$

energia jut. Ha tehát a T hőmérsékletű, n anyagmennyiségű rendszer részecskéinek szabadsági foka f , akkor a rendszer belső energiája

$$E = \frac{f}{2} \cdot n \cdot R \cdot T.$$

Ebből *Az ideális gáz mólhője* című fejezetben látott gondolatmenetet követve igazolható, hogy az *izochor* és az *izobár mólhő*:

$$C_{V,m} = \frac{f}{2} \cdot R, \quad \text{illetve} \quad C_{p,m} = \frac{f+2}{2} \cdot R.$$

Ezt felhasználva igazolható, hogy a Mayer-egyenlet bármilyen szabadsági foknál teljesül:

$$C_{p,m} - C_{V,m} = \frac{f+2}{2} \cdot R - \frac{f}{2} \cdot R = \frac{2}{2} \cdot R = R.$$

A következő táblázatban összefoglaltuk a gázok belső energiájára, illetve izochor és izobár mólhőjére levezetett eredményeket:

MOLEKULÁK	f	E	$C_{p,m}$	$C_{V,m}$	$C_{p,m} - C_{V,m}$
Egyatomos	3	$\frac{3}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$	$\frac{5}{2} \cdot R$	$\frac{3}{2} \cdot R$	R
Kéttatomos	5	$\frac{5}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$	$\frac{7}{2} \cdot R$	$\frac{5}{2} \cdot R$	R
Többatomos	6	$\frac{6}{2} \cdot n \cdot R \cdot T$	$\frac{8}{2} \cdot R$	$\frac{6}{2} \cdot R$	R

Látható, hogy az izobár és az izochor mólhő különbsége minden esetben megegyezik a moláris gázállandóval, azaz a Mayer-egyenlet ebből a modelltől is levezethető. Az

egyetemes gázállandó értékét behelyettesítve a mólhőre kapott összefüggésekbe, a következő értékeket kapjuk:

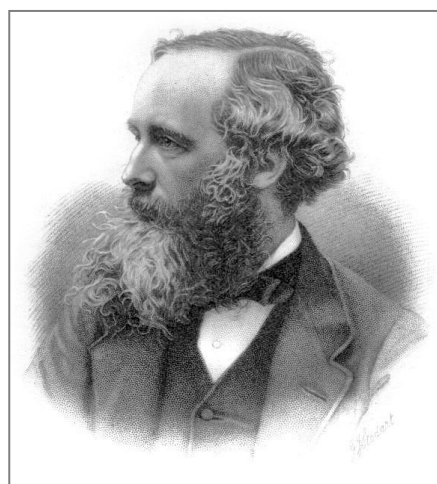
MOLEKULÁK	$c_{p,m}$ $\left(\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)$	$c_{v,m}$ $\left(\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)$
Egyatomos	20,8	12,5
Kéttatomos	29,1	20,8
Többatomos	33,2	24,9

Ezen értékek, illetve a fejezet első táblázatában szereplő, ténylegesen mért értékek gyakorlatilag megegyeznek. Mindez közvetve az ekvipartíció elvét támasztja alá.

Összefoglalva: Az ideális gáz modellje alapján kiszámított mólhő csak a nemesgázoknál egyezett a tapasztalati értékekkel. Ha a részecskék alakjának figyelembevételével módosítottuk a gázmodellt, akkor a módosított modell alapján nyert eredmények gyakorlatilag megegyeztek a mérési adatokkal. Nem szabad azonban megfélekedni arról, hogy továbbra is csak modellt használtunk, és így például az elméleti értéktől való néhány százalékos eltérések ezzel a modellel nem magyarázhatók. (Modellünkben ugyanis nem vettük például figyelembe, hogy a molekulán belül az atomok rezeghetnek.) További finomításokkal még pontosabban írhatnánk le a valóságot, de ezzel egyidejűleg a modell egyre bonyolultabbá válna.

Kiegészítés

1. Az *ekvi-* latin eredetű, jelentése egyen-, egyenlő. A *partíció* szintén latin eredetű szó, jelentése részekre osztás, felosztás.
2. Az ekvipartíció elvének megfogalmazásában jelentős szerepe volt *James Clerk Maxwell* (1831–1879) skót fizikusnak. Ezzel kapcsolatos eredményeit egy 1860-ban megjelent cikkében tette közzé.



3. *Az ideális gáz állapotegyenlete* című fejezetben láttuk, hogy $n \cdot R = N \cdot k$, ezért a gáz belső energiája a részecskeszámmal kifejezve:

$$E = \frac{f}{2} \cdot n \cdot R \cdot T = \frac{f}{2} \cdot N \cdot k \cdot T,$$

azaz

$$E = \frac{f}{2} \cdot N \cdot k \cdot T.$$

Ennek az összefüggésnek mindkét oldalát elosztva a részecskék számával (N), azt kapjuk, hogy *egyetlen részecske átlagos energiája*:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{f}{2} \cdot k \cdot T.$$

Ebből adódóan *a hőmérsékleti egyensúlyban levő, T hőmérsékletű rendszer részecskéinek minden szabadsági fokára átlagosan ugyanakkora*

$$\frac{1}{2} \cdot k \cdot T.$$

energia jut. Ez az ekvipartíció elvének másik alakja.

Képek jegyzéke

	Rajz a kétatomos molekula szabadsági fokának értelmezéséhez © http://www.fizikakonyv.hu/rajzok/0266.svg
	Rajz a háromatomos molekula szabadsági fokának értelmezéséhez © http://www.fizikakonyv.hu/rajzok/0267.svg
	James Clerk Maxwell arcképe W https://commons.wikimedia.org/wiki/File:James_Clerk_Maxwell_big.jpg

Jelmagyarázat:

- © **Jogvédtett anyag**, felhasználása csak a szerző (és az egyéb jogtulajdonosok) írásos engedélyével.
- W A *Wikimedia Commons*-ból származó kép, felhasználása az eredeti kép leírásának megfelelően.