§5-8分子平均碰撞次数 平均自由程

1. 分子碰撞

分子相互作用的过程。

碰撞的效果是：

a. 频繁地与其他分子相碰撞，分子的实际运动路径是曲折无规的。

b. 正是碰撞，使得气体分子能量按自由度均分。

c. 在气体由非平衡态过渡到平衡态中起关键作用。

d. 气体速度按一定规律达到稳定分布。

e. 利用分子碰撞，可探索分子内部结构和运动规律。

2. 平均自由程 平均碰撞频率

平均自由程：在一定的宏观条件下，一个气体分子在连续两次碰撞间可能经过的各段自由路程的平均值，用 $\overline{\lambda}$ 表示。

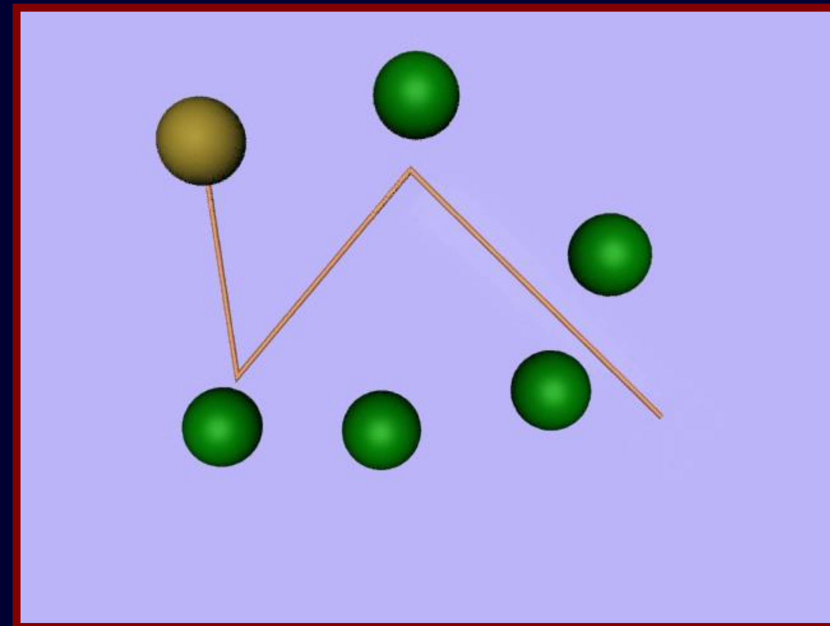
平均碰撞频率：在一定的宏观条件下，一个气体分子在单位时间内受到的平均碰撞次数，用 $\overline{Z}$ 表示。

若 Δt 运动过程中，分子运动平均速度为 $\overline{v}$

则分子运动平均自由程为

$$\overline{\lambda}=\frac{\overline{v}\Delta t}{\overline{Z}\Delta t}=\frac{\overline{v}}{\overline{Z}}$$

设分子A以平均相对速率 $\bar{u}$ 运动，其他分子不动，只有与分子A的中心距离小于或等于分子有效直径d的分子才能与A相碰。



在Δt时间内，凡分子中心在以分子A运动轨迹为轴，半径等于分子有效直径 d，长为 $\bar{u}\Delta t$ 的曲折圆柱体内的分子均能与 A 相碰，设分子数密度为 n，则碰撞频率：

$$\bar{Z}=\frac{n\sigma\bar{u}\Delta t}{\Delta t}=n\sigma\bar{u}$$

$$\because \quad \bar{u} = \sqrt{2}\bar{v}, \quad \sigma = \pi d^2$$

$$\therefore \quad \bar{Z} = \sqrt{2} n \sigma \bar{v} = \sqrt{2} \pi d^2 \bar{v} n$$

$$\therefore \quad \bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}$$

说明：平均自由程与分子有效直径的平方及单位体积内的分子数成反比，与平均速率无关。

$$\because \quad P = nkT \qquad \therefore \quad \bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p}$$

平均自由程与压强成反比，当压强很小，有可能$\bar{\lambda}$大于容器线度，即分子很少与其它分子碰撞，不断与器壁碰撞，其平均自由程即容器的线度。

例题5-6 求氢在标准状态下，在1s 内分子的平均碰撞次数。已知氢分子的有效直径为$2\times10^{-10}m$。

解:按气体分子算术平均速率公式 算得

$$\bar{v}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{mol}}}$$

$$\bar{v}=\sqrt{\frac{8RT}{\pi M_{mol}}}=\sqrt{\frac{8\times8.31\times273}{3.14\times2\times10^{-3}}}m/s=1.70\times10^{3}m/s$$

按公式 $p=nkT$ 可知单位体积中分子数为

$$n=\frac{p}{kT}=\frac{1.013\times10^{5}}{1.38\times10^{-23}\times273}m^{-3}=2.69\times10^{25}m^{-3}$$

因此

$$\bar{\lambda}=\frac{1}{\sqrt{2}\pi d^{2}n}$$

$$=\frac{1}{1.414\times3.14\times\left(2\times10^{-10}\right)^{2}\times2.69\times10^{25}273}m$$

$$=2.10\times10^{-7}m$$

$$\bar{Z}=\frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}}=\frac{1.70\times10^{3}}{2.10\times10^{-7}}s^{-1}=8.10\times10^{9}s^{-1}$$

即在标准状态下，在 1 s 内分子的平均碰撞次数约有 80 亿次。