气体分子平均速率　$\bar{v} =\approx 1.60\sqrt{\frac{RT}{M_{mol}}}$

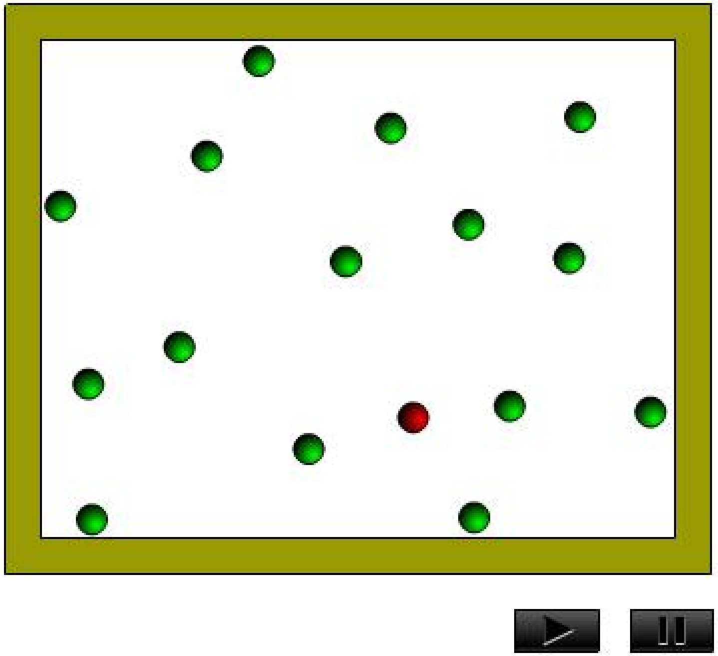
氮气分子在27^{0}C时的平均速率为476$m{\cdot}s^{-1}$.

矛盾

气体分子热运动平均速率高，
但气体扩散过程进行得相当慢。

克劳修斯指出：气体分子的速度虽然很大，但前进中要与其他分子作频繁的碰撞，每碰一次，分子运动方向就发生改变，所走的路程非常曲折。

自由程： 分子两次相邻碰撞之间自由通过的路程．



在相同的Δt时间内，分子的位移大小比它经过的路程小得多

扩散速率（位移量/时间） < 平均速率（路程/时间）

- 分子平均自由程：每两次连续碰撞之间，一个分子自由运动的平均路程．

- 分子平均碰撞次数：单位时间内一个分子和其它分子碰撞的平均次数．

简化模型

1．分子为刚性小球，

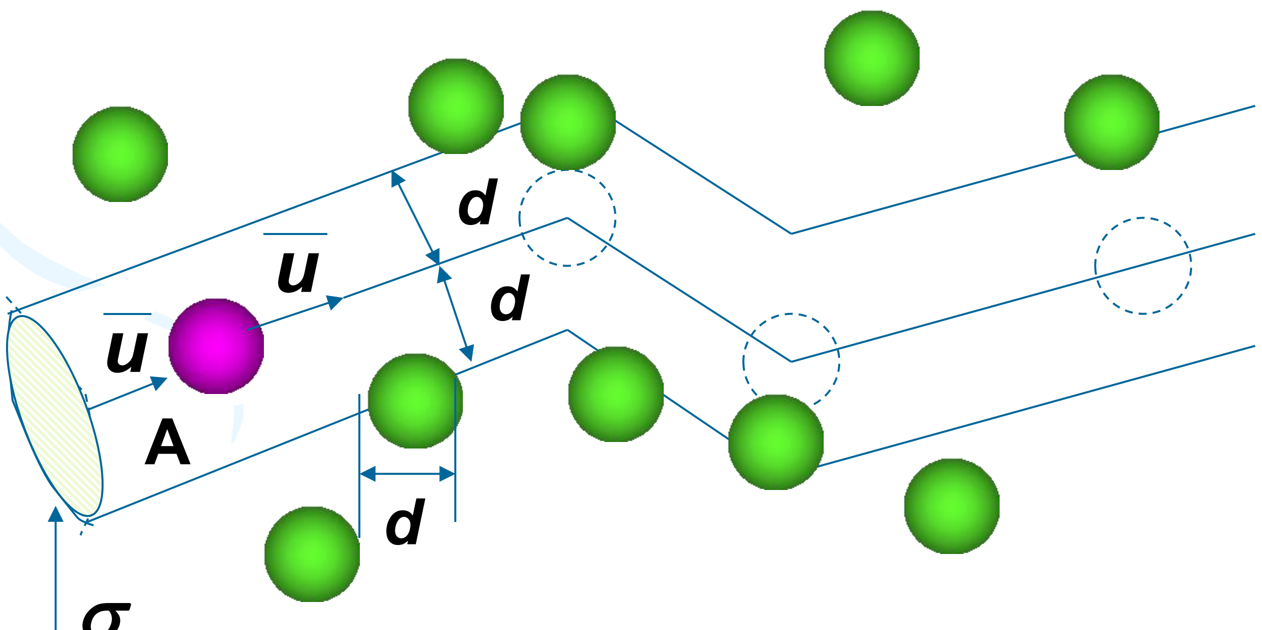
2．分子有效直径为 d（分子间距平均值），

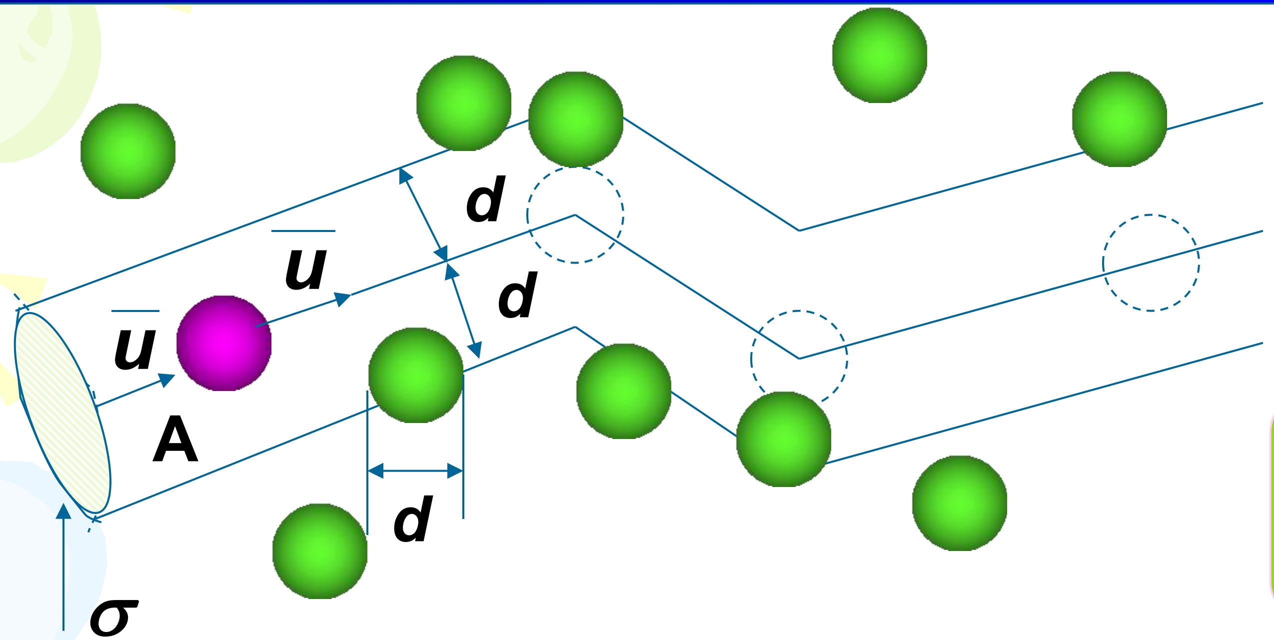
3．其它分子皆静止, 某一分子以平均速率 $\overline{u}$ 相对其他分子运动．

大量分子的分子自由程与每秒碰撞次数服从统计分布规律。可以求出平均自由程和平均碰撞次数。

一、平均碰撞次数

假定 每个分子都是有效直径为 d 的弹性小球。只有某一个分子 A 以平均相对速率 $\overline{u}$ 运动，其余分子都静止。





球心在圆柱体内的分子

运动方向上，以 *d* 为半径的圆柱体内的分子都将与分子*A* 碰撞

一秒钟内*A*与其它分子发生碰撞的平均次数

一秒钟内：分子*A*经过路程为 $\overline{u}$

相应圆柱体体积为 $\pi d^2 \overline{u}$

圆柱体内分子数 ➡ $\pi d^2 \overline{u} n$ ➡ $\boxed{\overline{Z} = \pi d^2 \overline{u} n}$

$$\boxed{\bar{Z}=\pi d^2\bar{u}n} \xrightarrow{\bar{u}=\sqrt{2}\bar{v}} \boxed{\bar{Z}=\sqrt{2}\pi d^2\bar{v}n}$$

二、平均自由程

一秒钟内分子**A**经过路程为 $\bar{v}$

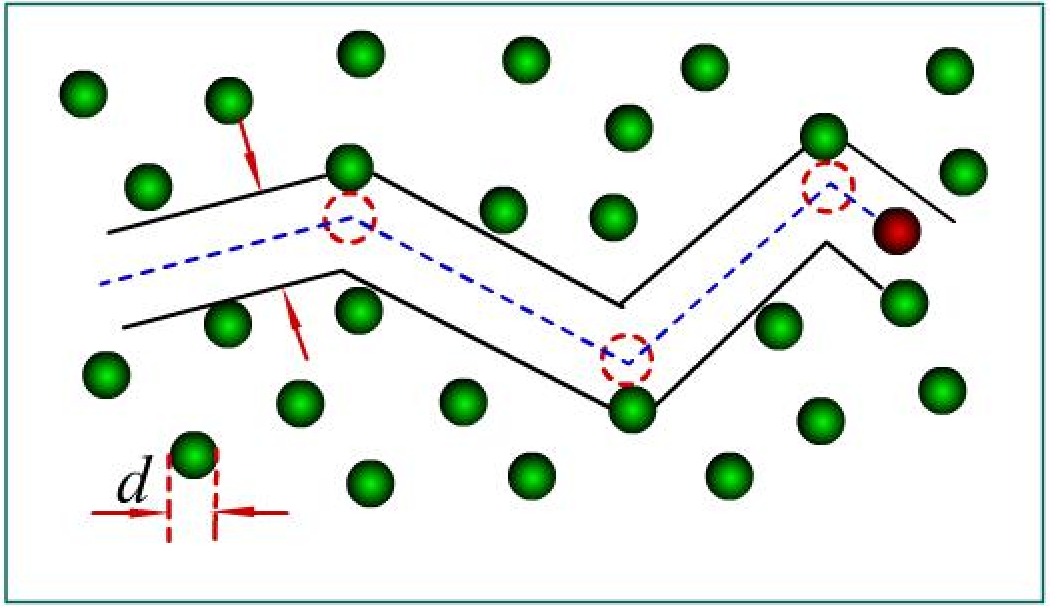
一秒钟内**A**与其它分子发生碰撞的平均次数 $\bar{Z}$

平均自由程 $$\bar{\lambda}=\frac{\bar{v}}{\bar{Z}}=\frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$$

与分子的有效直径的平方和分子数密度成反比

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

当温度恒定时，平均自由程与气体压强成反比



◆ 分子平均碰撞次数

$$\boxed{\overline{Z} = \sqrt{2}\pi d^2 \overline{v} n}$$

$$p = nkT$$

◆ 平均自由程

$$\overline{\lambda} = \frac{\overline{v}}{\overline{z}} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$$

$$\boxed{\overline{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p}}$$

T一定时 $\overline{\lambda} \propto \dfrac{1}{p}$

p一定时 $\overline{\lambda} \propto T$

在标准状态下，几种气体分子的平均自由程

气体	氢	氮	氧	空气
$\overline{\lambda}(m)$	1.13×10^{-7}	0.599×10^{-7}	0.647×10^{-7}	7.0×10^{-8}
$d(m)$	2.30×10^{-10}	3.10×10^{-10}	2.90×10^{-10}	3.70×10^{-10}

练习： 比较在推导理想气体压强公式、内能公式、平均碰撞频率公式时所使用的理想气体分子模型有何不同？

推导压强公式时，用的是理想气体模型，将理想气体分子看做弹性自由质点；在推导内能公式时，计算每个分子所具有的平均能量，考虑了分子的自由度，除了单原子分子仍看作质点外，其他分子都看成了质点的组合；推导平均碰撞频率公式时，将气体分子看成有一定大小、有效直径为d 的弹性小球。

练习：一定质量的气体，保持容积不变，当温度增加时分子运动得更剧烈，因而平均碰撞次数增多，那么平均自由程将如何变化。

(A) 变大　　(B) 变小　　(C) 不变　　(D) 无法判断

若容器容积不变，则分子数密度 ***n*** 为定值，平均碰撞频率：$\boxed{\overline{Z}=\sqrt{2}n\pi d^2\overline{v}}$

其中 $\boxed{\overline{v}=\sqrt{\dfrac{8kT}{\pi m}}}$ 。当T升高时，$\overline{v}$ 增大，$\overline{Z}$ 增大。

而平均自由程　$\overline{\lambda}=\dfrac{\overline{v}}{\overline{Z}}=\dfrac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n}$

与***T***无关，所以保持不变。

例 试估计下列两种情况下空气分子的平均自由程：（1）273 K、1.013×10^{5} Pa 时；(2) 273 K 、1.333×10^{-3} Pa 时.

（空气分子有效直径：$d=3.10\times10^{-10}$ m ）

解

$$\bar{\lambda}=\frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^{2}p}$$

$$\bar{\lambda}_1=\frac{1.38\times10^{-23}\times273}{\sqrt{2}\pi\times(3.10\times10^{-10})^{2}\times1.013\times10^{5}}\text{m}=8.71\times10^{-8}\text{m}$$

$$\bar{\lambda}_2=\frac{1.38\times10^{-23}\times273}{\sqrt{2}\pi\times(3.10\times10^{-10})^{2}\times1.333\times10^{-3}}\text{m}=6.62\,\text{m}$$

练习1：容器内盛有氮气，压强为10atm、温度为27ºC，氮分子的摩尔质量为 28 g/mol,空气分子直径为3×10^{-10}m 。

求： ①. 分子数密度；

②. 质量密度；

③. 分子质量；

④. 平均平动动能；

⑤. 三种速率；

⑥. 平均碰撞频率；

⑦. 平均自由程。

解:

①. 分子数密度:

$$n = \frac{P}{kT}$$

$$n = \frac{10\times1.013\times10^{5}}{1.38\times10^{-23}\times300} = 2.45\times10^{26}\mathrm{m}^{-3}$$

②. 质量密度:

$$\rho = \frac{PM_{mol}}{RT}$$

$$\rho = \frac{28\times10^{-3}\times10\times1.013\times10^{5}}{8.31\times300} = 11.4\mathrm{kg/m}^{3}$$

③. 分子质量

$$m = \frac{M_{mol}}{N_0} = \frac{28\times10^{-3}}{6.022\times10^{23}} = 4.65\times10^{-26}\mathrm{kg}$$

④. 平均平动动能 $\overline{\varepsilon_{\mathrm{k}}} = \frac{3}{2} kT$

$$\overline{\varepsilon_{\mathrm{k}}} = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300 = 6.21 \times 10^{-21}\,\mathrm{J}$$

⑤. 三种速率 $\sqrt{\frac{RT}{M_{\mathrm{mol}}}} = \sqrt{\frac{8.31 \times 300}{28 \times 10^{-3}}}$ $= 298$

$$v_p = 1.41\sqrt{\frac{RT}{M_{\mathrm{mol}}}} = 1.41 \times 298 = 417.7\,\mathrm{m/s}$$

$$\bar{v} = 1.59\sqrt{\frac{RT}{M_{\mathrm{mol}}}} = 1.59 \times 298 = 476\,\mathrm{m/s}$$

$$\sqrt{\overline{v^2}} = 1.73\sqrt{\frac{RT}{M_{mol}}} = 1.73\times 298 = 515\mathrm{m/s}$$

⑥. 平均碰撞频率 $\overline{Z} = \sqrt{2}n\pi d^2\overline{v}$

$$\overline{Z} = \sqrt{2}\pi\times 2.45\times 10^{26}\times(3\times 10^{-10})^2\times 476$$

$$= 4.6\times 10^{10}\text{次/秒}$$

⑦. 平均自由程 $\boxed{\overline{\lambda} = \dfrac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 P}}$

$$\overline{\lambda} = \frac{1.38\times 10^{-23}\times 300}{\sqrt{2}\pi\times(3\times 10^{-10})^2\times 10\times 1.013\times 10^5} = \mathbf{1.0\times 10^{-8}}\,\mathrm{m}$$

练习2： 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: 按气体分子平均速率公式

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

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

按压强公式 $p=nkT$ 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

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

$$= \frac{1}{1.414 \times 3.14 \times \left(2 \times 10^{-10}\right)^2 \times 2.69 \times 10^{25} 273}$$

$$= 2.10 \times 10^{-7} (m)$$

$$\bar{Z} = \frac{\bar{v}}{\bar{\lambda}} = \frac{1.70 \times 10^3}{2.10 \times 10^{-7}} s^{-1} = 8.10 \times 10^9 s^{-1}$$

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。可见分子热运动的极大无规则性。