Gázt tartalmazó edényben a molekulák rendszertelenül, de szakadatlanul ütköznek egymással. Azt a közepes távolságot, amelyet egy-egy molekula két ütközés között megtehet, a molekula közepes szabad úthosszának nevezzük. Ez függ a gáz állapotától. Tekintsünk egy homogén, azonos molekulákból álló gázteret.

Időegység alatt a molekula akkora utat fut be, mint amekkora az átlagos sebessége. Ha ugyanezen időegység alatt átlagosan $\overline{z}$ ütközésben vesz részt, akkor átlagos szabad úthossza

$$\overline{\lambda} = \frac{\overline{v}}{\overline{z}},$$

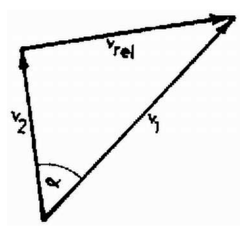
ahol $\overline{v}$ a molekula átlagos sebessége.

Tegyük fel ideiglenesen, hogy a gáztér minden molekulája áll, kivéve egyet, amelynek sorsát most megfigyeljük. Legyenek a molekulák d átmérőjű gömbök. A mozgó molekula akkor ütközik egy állóba, ha a középpontjára illeszkedő és sebességvektorával párhuzamos egyenesnek az álló molekula középpontjától mért távolsága kisebb d-nél. A mozgó molekula középpontja az ütközések következtében egy zegzugos, egyenes szakaszokból álló vonalon halad. Ha e köré a töröttvonal köré végig $2d$ átmérőjű hengert képzelünk, akkor láthatjuk, hogy a mozgó molekula időegység alatt megtett útja során ütközni fog mindazokkal az álló molekulákkal, amelyeknek a középpontja a henger belsejébe esik.

Ha a molekulák sűrűsége a térben ϱ_m, akkor a mozgó molekula által időegység alatt befutott hengerben $d^2\pi\overline{v}\varrho_m$ molekula van, tehát időegység alatt ennyi ütközésben vesz részt, azaz

$$\overline{z} = d^2\pi\overline{v}\varrho_m.$$

Mivel azonban a valóságban a többi molekula is mozog, ezért az imént egyedül mozgónak tekintett molekula sebességének a többi molekulához mért relatív sebességét kell számítanunk.



Két, összeütközés pillanatában lévő molekulát tekintve, legyen sebességük v_1, ill. v_2 az ábra szerint. Ekkor az első molekula relatív sebessége a másodikhoz viszonyítva vektorkivonással kapható. Nagysága a koszinusztételből adódik:

$$v_{\text{rel}}^2 = v_1^2 + v_2^2 - 2v_1v_2\cos\ \alpha.$$

A relatív sebesség négyzetének átlaga a jobb oldal átlagainak összege. Mivel az összes molekula sebességének négyzetes középértéke ugyanaz, ezért

$$\overline{v_1^2} = \overline{v_2^2} = \overline{v^2};$$

továbbá mivel a molekulák sebességének minden iránya egyenlően valószínű, azaz a két sebességvektor között lévő α szög koszinusza egyenlő valószínűséggel vesz fel pozitív és negatív értékeket, melyeknek abszolút értéke egyenlő, ezért

$$\overline{\cos\ \alpha} = 0.$$

Végeredményben tehát az ütközések számát megadó összefüggésbe $\overline{v}$ helyett $\sqrt{2}\overline{v}$-t kell írnunk, azaz

$$\overline{z} = \sqrt{2}d^2\pi\overline{v}\varrho_m.$$

A közepes szabad úthosszra tehát kapjuk, hogy

$$\overline{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}d^2\pi\varrho_m}.$$

Meg kell jegyeznünk, hogy a molekulák d átmérője a valóságban nem fix érték. Függ az ütköző molekulák mozgási energiájától, vagyis a hőmérséklettől. A számításba veendő átmérőt effektív átmérőnek nevezzük.

Ha a $pV = NkT$ állapotegyenletből kifejezzük a molekulasűrűséget, akkor látjuk, hogy állandó hőmérsékleten a közepes szabad úthossz fordítottan arányos a gáz nyomásával.

A közepes szabad úthossznak és a gázt tartalmazó edény karakterisztikus hosszméretének a viszonya jellemzi az edényben kialakított vákuum minőségét. A vákuum fogalma tehát relatív fogalom.

Három vákuumszintről szokás beszélni:

*Nagyvákuum*ról (magasvákuum), ha a közepes szabad úthossz jóval nagyobb az edény karakterisztikus méreténél. (Karakterisztikus hossznak azt a méretet tekintjük, amely valamilyen kísérlet szempontjából figyelembe veendő hosszmérete az evakuált térrésznek.) Ilyenkor a gáz molekulái az edény falával ütközve, többször is befuthatják az edény karakterisztikus hosszát anélkül, hogy egymással ütköznének.

*Közepes vákuum*ról beszélünk, ha a közepes szabad úthossz megegyezik az edény karakterisztikus hosszával, vagy inkább kisebb annál.

*Kisvákuum*ról (alacsonyvákuum) van szó, ha a közepes szabad úthossz jóval kisebb az edény karakterisztikus hosszánál.

Példaképpen számítsuk ki 20 °C-os levegőre vonatkozólag a közepes szabad úthosszokat. A levegőt alkotó molekulák zömének effektív átmérője az adott hőmérsékleten $3{,}8 \cdot 10^{-10}$m.

Tekintsük a következő nyomástartományokat, a szokásos méretű edények esetén:

a) normális nyomás (10^5 Pa),
b) kisvákuum (150 Pa – 3 Pa),
c) közepes vákuum (0,4 Pa – 0,013 Pa),
d) nagyvákuum ($2{,}1 \cdot 10^{-3}$ Pa – $4{,}6 \cdot 10^{-5}$ Pa).

Az elmondottak szerint a molekulasűrűséget az állapotegyenletből kifejezve és a szabad úthossz összefüggésébe beírva:

$$\overline{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} = \frac{1{,}38 \cdot 10^{-23}\,\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{K}} \cdot 293\ \mathrm{K}}{\sqrt{2}\pi (3{,}8 \cdot 10^{-10})^2 \mathrm{m}^2 \cdot p} = \frac{6{,}3 \cdot 10^{-3}\,\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}}}{p}.$$

p helyébe a fenti nyomásértékeket rendre behelyettesítve kapjuk a következő közepes szabad úthosszakat a 20 °C-os levegőre:

a) normális nyomáson: 60 nanométer,
b) kisvákuumban: 50 mikrométer–2,2 miliméter,
c) közepes vákuumban: 2 centiméter–50 centiméter,
d) nagyvákuumban: 3 méter–140 méter.

Ilyen értelemben például vákuum van egy porózus falú edény pórusaiban annak ellenére, hogy az edényt kitöltő gáz nyomása mondjuk, 1 bar. Ugyanis a pórusok átmérője néhányszor tíz nanométer, a normális nyomású levegőben a közepes szabad úthossz is kb. ugyanennyi, így a gáz molekulái többször is átmehetnek a pórusokon úgy, hogy csak a fallal ütköznek, egymással pedig nem.