Диссоциация CO_2 и H_2O становится заметной только при очень высоких температурах. Для нормального давления (1 *ат*) степень диссоциации указанных газов достигает примерно 1% при температуре около 1800°C. Дальнейшее повышение температуры вызывает у CO_2 быстрое увеличение степени диссоциации; при температуре около 2700°C примерно половина углекислоты диссоциирована на кислород и окись углерода (рис. 191). Степень диссоциации водяного пара растет медленнее. При температуре 3000°C диссоциирована, по-видимому, $^1/_5$ молекул водяного пара.

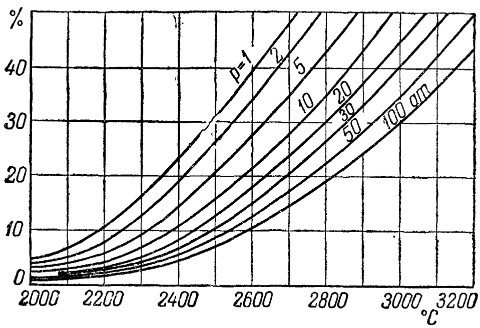

Рис. 191. Степень диссоциации CO_2 (в процентах) при различных температурах и давлениях.

Следует отметить, что числовые значения степени диссоциации при высоких температурах трудно измерить или вычислить с удовлетворительной точностью; поэтому данные разных авторов существенно различаются.

Вследствие диссоциации продуктов сгорания при взрыве паров бензина в двигателях внутреннего сгорания максимальная температура взрыва оказывается примерно на 200° ниже, чем она была бы при отсутствии диссоциации.

§ 88. Молекулярно-кинетическое пояснение работы расширения газа

С молекулярно-кинетической точки зрения работа, производимая газом при расширении, осуществляется за счет того, что *удар молекул газа об отступающий от них поршень уносит часть кинетической энергии молекул.* При сжатии газа, наоборот, молекулы газа, ударяясь о движущийся им навстречу поршень, приобретают дополнительную энергию.

Пусть при расширении газа поршень движется со скоростью w. Какая-либо молекула газа, которая относительно неподвижных стенок перемещалась в направлении отступающего поршня со скоростью u, налетит на поршень со скоростью $u-w$ и с такой же по величине, но обратной по направлению скоростью отразится от него, т. е. после отражения будет иметь относительно неподвижных стенок скорость $u-2w$. Стало быть, при каждом ударе об отступающий со скоростью w поршень молекула газа, двигавшаяся со скоростью u (где $u \gg w$), утрачивает часть своей кинетической энергии, равную

$$\frac{mu^2}{2} - \frac{m(u-2w)^2}{2} \approx 2muw.$$

Если бы все молекулы имели одинаковую по величине скорость u, а по направлению движения делились на шесть равных потоков (по два встречных вдоль каждой координатной оси), то за время Δt о каждую единицу площади стенок и поршня ударялось бы $^1/_6 nu\,\Delta t$ молекул, где n — число молекул в единице объема газа. При такой наиболее упрощенной схеме давление газа на неподвижные стенки было бы равно от каждого удара молекулы $2mu$ и от всех молекул за $\Delta t = 1$ сек.:

$$p = \frac{1}{3} nmu^2.$$

Это уравнение совпадает с основным уравнением кинетической теории газов, если под u понимать среднеквадратичную скорость молекул.

Как было указано выше, каждая молекула, налетая на поршень, который отступает со скоростью w, толкает поршень и отдает ему при этом энергию $2muw$. За время dt о поршень площадью s ударится число молекул $\frac{s}{6} nu\,dt$, и поршень получит от них энергию, равную

$$2muw \cdot \frac{s}{6} nu\,dt = \frac{1}{3} nmu^2 \cdot sw\,dt.$$

Принимая во внимание предыдущую формулу для p и учитывая, что за время dt поршень перемещается на расстояние $dl = w\,dt$, находим, что энергия, отдаваемая молекулами газа поршню, равна:

$$p \cdot s \cdot w \cdot dt = ps\,dl = p\,dv.$$

Мы видим, таким образом, что работа, производимая газом при его расширении, совершается действительно за счет кинетической энергии, отдаваемой молекулами газа, налетающими на поршень.

Энергия, теряемая совокупностью молекул газа вследствие удара о поршень, не зависит от скорости перемещения поршня (если скорость поршня не чрезмерно велика). Действительно, если поршень перемещается со скоростью, в k раз меньшей, чем w, то энергия, отдаваемая каждой молекулой при ударе о поршень, будет также в k раз меньше, но зато для перемещения поршня на расстояние dl потребуется в k раз большее время, а за это время о поршень ударится в k раз большее число молекул. В итоге энергия, потерянная молекулами газа, опять окажется равной $p\,dv$, т. е. равной работе расширения.

Описанный процесс осуществления работы газа должен, очевидно, сопровождаться непрерывным охлаждением слоя газа, прилегающего к поршню. Но молекулярное движение и столкновения молекул выравнивают температуру газа по всей его массе. Чтобы температура газа оставалась при рабочем расширении газа неизменной, очевидно, необходимо пополнять энергию газа, обеспечив приток тепла к газу. В этом случае работа расширения газа будет производиться в итоге за счет сообщаемой газу теплоты.

При изотермическом расширении идеального газа кинетическая энергия молекул газа поддерживается неизменной, и вся подводимая к газу теплота преобразуется описанным выше путем в работу расширения.

При изобарном расширении газа, чтобы поддержать неизменным давление газа, необходимо нагреванием повышать температуру газа, так как в противном случае, в связи с уменьшением плотности газа, давление упадет. Стало быть, в этом случае приток тепла извне должен не только компенсировать убыль кинетической энергии молекул газа, равную работе расширения газа

$$A=p(v_2-v_1)=R(T_2-T_1)=Q_1,$$

но сверх этого приток тепла должен еще обеспечить увеличение молекулярно-кинетической энергии, которое соответствует нагреванию газа от T_1 до T_2:

$$\Delta E=C_v(T_2-T_1)=Q_2.$$

Стало быть, при изобарном расширении из сообщаемой газу теплоты

$$Q=Q_1+Q_2=C_p(T_2-T_1)$$

только часть тепла, составляющая долю $\frac{R}{C_p}$, преобразуется в работу расширения газа.

Рассмотрим еще расширение газа в пустоту. Допустим, что газ, заключенный в сосуде, перетекает в другой сосуд, где была пустота. В этом случае никакой внешней работы газ не производит, и если оба сосуда в тепловом отношении изолированы от окружающей среды, а газ по своим свойствам близок к идеальному, то, как известно из опытов Джоуля (§ 87), температура газа в конце процесса, когда установится равновесие, будет такой же, какой была вначале.

Однако, пока происходит перетекание газа, под действием разности давлений газ с ускорением устремляется в вакуумный сосуд; эту кинетическую энергию газ получает за счет работы, производимой на его выталкивание тем газом, который остается в первом сосуде. В итоге к моменту, когда давление газа в обоих сосудах более или менее сравняется, температура газа в первом сосуде окажется несколько понизившейся, а во втором сосуде, где был вакуум, температура газа окажется больше начальной температуры газа.

Эти температурные эффекты невелики, так как кинетическая энергия, приобретаемая газом при перетекании, мала в сравнении с его общей молекулярно-кинетической энергией. Поскольку обеспечена неизменность суммарной энергии газа, в заключительной стадии процесса постепенно произойдет выравнивание температур газа в обоих сосудах до уровня начальной температуры.

§ 89. Средний свободный пробег газовых молекул

Для характеристики теплового движения в газах во многих случаях весьма важно знать величину *свободного пробега*, т. е. *среднюю длину пути* молекулы между двумя соударениями, и *среднее число соударений*, испытываемых одной молекулой в 1 сек.

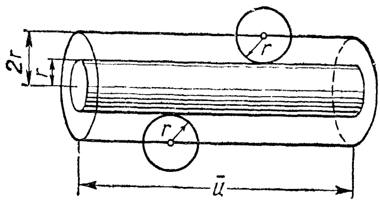

Рис. 192. К вычислению средней длины пути молекулы газа.

Чтобы вычислить среднюю длину пути, рассуждаем следующим образом. Движущаяся молекула столкнется в течение 1 сек. со всеми теми молекулами газа, центры которых расположены внутри цилиндрического объема, описанного по пути движения молекулы и имеющего радиус, в два раза превышающий радиус молекулы (рис. 192); объем этот равен $\pi(2r)^2\cdot\bar{u}$; число молекул, центры которых должны находиться в указанном объеме, равно $n\pi(2r)^2\cdot\bar{u}$, где n— среднее число молекул газа в 1 *см*³. Таким образом, если бы все остальные молекулы, кроме рассматриваемой, были неподвижны, то среднее число соударений ν, испытываемых молекулой в 1 сек., было бы равно:

$$\nu = n\pi(2r)^2\cdot\bar{u}.$$

В действительности среднее число соударений должно быть больше полученной нами величины, так как вследствие движения окружающих молекул рассматриваемая молекула испытала бы некоторое число соударений даже в том случае, если бы сама она оставалась в течение данной секунды неподвижной. Точный подсчет показывает, что полученный нами результат должен быть увеличен в $\sqrt{2}$ раз. Итак,

$$\nu = 4\sqrt{2}\pi r^2 n\bar{u}.$$

Если свободный пробег мы обозначим через λ, то очевидно, что

$$\nu = \frac{\bar{u}}{\lambda}.$$

Сопоставляя эту формулу с предыдущей формулой, находим, что

$$\lambda = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi r^2 n}. \tag{24}$$