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.

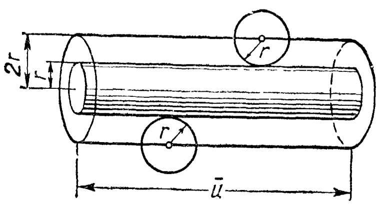

Рис. 192. К вычислению средней длины пути молекулы газа.

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

$$\lambda = \frac{1}{4\sqrt{2}\,\pi r^2 n}. \qquad (24)$$

Если N есть число молекул газа, содержащихся в объеме v, то очевидно, что $n=\frac{N}{v}$. Подставляя это выражение для n в предыдущую формулу и обозначая собственный объем молекул через b'

$$\left(b'=\frac{4}{3}\pi r^3 N\right),$$

получаем:

$$\frac{\lambda}{r}=\frac{1}{3\sqrt{2}}\cdot\frac{v}{b'}\approx 0{,}24\frac{v}{b'}\approx\frac{v}{4b'}. \tag{25}$$

Мы видим, таким образом, что *отношение свободного пробега λ к радиусу молекулы r равно отношению всего объема, занимаемого газом, к учетверенному собственному объему его молекул.*

Приводимая таблица содержит некоторые числовые данные для ряда газов, взятых при нормальных условиях.

Некоторые молекулярные характеристики для ряда газов при 0° С и $p=1$ *ат*

Название газа и химическая формула	Средняя скорость $\bar{u}$ в *м/сек*	Средняя квадратичная скорость c в *м/сек*	Средний свободный пробег λ в *см*	Среднее число соударений одной молекулы в секунду в миллиардах (10^9)	Продолжительность свободного пробега в секундах	Диаметр молекулы в *см*
Водород H_2	1692	1840	$11{,}2\cdot10^{-6}$	15,1	$0{,}66\cdot10^{-10}$	$2{,}3\cdot10^{-8}$
Кислород O_2	425	461	6,5	6,55	1,52	2,9
Азот N_2	454	493	6,0	7,55	1,32	3,1
Аргон Ar	381	414	6,35	6,02	1,66	2,8
Гелий He	1204	1305	18	6,9	1,45	1,9
Окись углерода CO .	454	493	5,8	7,8	1,28	3,2
Углекислый газ CO_2 .	362	393	4	9,05	1,10	3,2
Пары воды H_2O . . .	566	615	4	14,1	0,71	2,6

При нормальном давлении и 0°С свободный пробег молекул водорода составляет примерно одну десятитысячную долю миллиметра. По формуле (25) свободный пробег возрастает пропорционально удельному объему, т. е. в случае неизменной температуры обратно пропорционально давлению. Стало быть, при давлении в 0,0001 *ат*, т. е. 0,76 *мм* рт. ст., свободный пробег молекул водорода равен 1 *мм*, а при давлениях порядка 0,001 *мм* рт. ст. свободный пробег достигает величины нескольких сантиметров. Приводим средние величины свободных пробегов молекул воздуха при нормальной температуре и различных давлениях:

Давление в *мм* рт. ст.	Свободный пробег λ в *см*
760	$6{,}5\cdot 10^{-6}$
1	$5\cdot 10^{-3}$
0,01	0,5
10^{-4}	50
10^{-6}	5000

Если сопоставлять средние свободные пробеги молекул какого-либо газа при одинаковых давлениях, но разных температурах, то по формуле (25) свободный пробег должен бы возрастать пропорционально температуре (поскольку при $p=\text{const}$ пропорционально температуре возрастает удельный объем).

Здесь следует, однако, вспомнить сказанное на стр. 328 о некоторой условности величины радиуса молекул: чем интенсивнее происходит соударение молекул, тем больше сближаются молекулы в момент удара, т. е. тем меньше их «эффективный радиус». Проявление молекулярных сил притяжения сказывается при соударении молекул в искривлении траекторий молекул (подобно движению кометы, которая, приблизившись к Солнцу по одной ветви гиперболы и обогнув Солнце, удаляется по другой ветви гиперболы). Уподобляя молекулы маленьким упругим шарикам и заменяя этим весьма упрощенным представлением действительную сложную картину притяжения и отталкивания молекул при их соударениях, мы должны считать эффективный радиус молекул несколько убывающим при повышении температуры.

Указанное влияние температуры газа на эффективный радиус молекул, как показал Сезерленд в 1893 г., можно определить формулой

$$r=r_0\sqrt{1+\frac{C}{T}}. \tag{26}$$

Здесь C — некоторая характерная для газа константа. Для воздуха $C=119$, для кислорода $C=138$, для водорода $C=83$, для углекислоты $C=240$.

В соответствии с формулой Сезерленда, если через λ_0 обозначить свободный пробег, вычисленный по формуле (25) при наибольшем значении эффективного радиуса молекул $r=r_0=\text{const}$, величина свободного пробега при температуре T будет:

$$\lambda=\lambda_0\frac{T}{C+T} \tag{27}$$

(при $v=\text{const}$, т. е. при неизменной плотности газа).

Таким образом, свободный пробег молекул зависит от температуры двояко: через удельный объем и, как было только что пояснено, через эффективный радиус молекул. В итоге свободный пробег молекул газа при неизменном давлении и при повышении температуры возрастает быстрее, чем температура; в некоторых интервалах температур он приближенно пропорционален $T^{\frac{3}{2}}$.

Очевидно, что вследствие случайности молекулярных столкновений истинные свободные пробеги молекул газа могут быть весьма различными — и бо́льшими, и меньшими, чем λ. Клаузиус показал, что в среднем число частиц n, которым удается пролететь без столкновения путь x, составляет от общего числа частиц n_0 долю

$$\frac{n}{n_0} = e^{-\frac{x}{\lambda}}. \tag{28}$$

При $x = \lambda$ по формуле Клаузиуса $\frac{n}{n_0} = \frac{1}{e}$, т. е. около $^1/_3$. Стало быть, в газе преобладают истинные свободные пробеги меньшие, чем средний пробег λ; только примерно $^1/_3$ молекул проходит без соударений пути, бо̀льшие, чем λ.