от одного столкновения до следующего, называемым длиной свободного пробега. Поэтому для вывода основных закономерностей явлений переноса с помощью молекулярно-кинетической теории необходимо предварительно определить длину свободного пробега молекул в газах и выяснить ее зависимость от состояния газа.

§ 25. Число столкновений и длина свободного пробега молекул в газе

На рис. 2.26 изображена траектория движения молекулы в газе. Величина l_i представляет собой путь, который пролетает молекула свободно от одного столкновения до следующего, — длину свободного пробега молекулы. Вследствие хаотичности молекулярного движения величины последовательных длин свободных

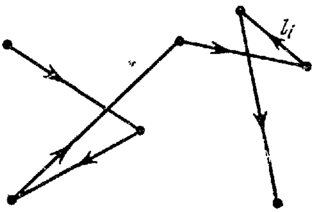

Рис. 2.26.

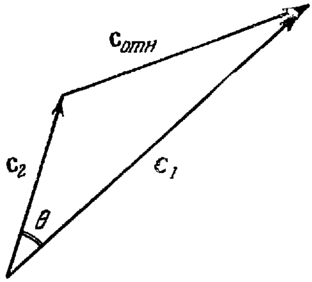

Рис. 2.27.

пробегов l_i постоянно меняются. Неизменным при данных условиях остается лишь их среднее значение, которое мы обозначим через l:

$$l = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{i=N} l_i, \tag{25.1}$$

и назовем средней длиной свободного пробега.

Теоретическое вычисление величины l возможно на основе конкретной модели газа. Примем для упрощения расчета следующую модель идеального газа. Будем считать, что молекулы газа являются твердыми шариками одинакового диаметра d, взаимодействующими лишь при непосредственном соприкосновении по законам столкновения упругих шаров. Тем самым, в отличие от предыдущей главы, мы учтем протяженность молекул.

Пусть до столкновения молекулы имели скорости $\mathbf{c}_1$ и $\mathbf{c}_2$. Величины этих скоростей, их направления, а следовательно, и угол θ между ними (рис. 2.27) при каждом столкновении могут быть различными. Введем относительную скорость движения первой молекулы относительно второй

$$\mathbf{c}_{\text{отн}} = \mathbf{c}_1 - \mathbf{c}_2. \tag{25.2}$$

Из треугольника на рис. 2.27 по теореме косинусов имеем:

$$c_{\text{отн}}^2 = c_1^2 + c_2^2 - 2c_1c_2 \cos\theta. \tag{25.3}$$

Поскольку среднее значение суммы нескольких величин равно сумме средних значений величин, то

$$\overline{c_{\text{отн}}^2} = \overline{c_1^2} + \overline{c_2^2} - \overline{2c_1c_2\cos\theta}. \tag{25.4}$$

Среднее значение квадратов абсолютных скоростей всех молекул одинаково:

$$\overline{c_1^2} = \overline{c_2^2} = \overline{c^2}. \tag{25.5}$$

Для нахождения последнего слагаемого в (25.4) примем во внимание, что направление движения сталкивающихся молекул может быть самым произвольным, а угол θ с одинаковой вероятностью может принимать значения как меньше $\pi/2$, так и больше $\pi/2$. Поэтому $\cos\theta$ может с равной вероятностью иметь как положительные, так и отрицательные значения, и среднее арифметическое этих значений равно нулю:

$$\overline{\cos\theta} = 0. \tag{25.6}$$

Таким образом,

$$\overline{c_{\text{отн}}^2} = 2\overline{c^2} \quad \text{или} \quad \sqrt{\overline{c_{\text{отн}}^2}} = \sqrt{2}\sqrt{\overline{c^2}}, \tag{25.7}$$

т. е. средние значения относительных скоростей молекул в $\sqrt{2}$ раз больше соответствующих средних значений абсолютных скоростей.

Точный расчет числа столкновений, испытываемых молекулой в единицу времени, производится методами статистики и весьма сложен. Поэтому мы ограничимся следующим приближением. Будем считать все молекулы неподвижными, за исключением одной, движущейся относительно них со средней скоростью

$$\overline{c_{\text{отн}}} = \bar{c}\cdot\sqrt{2}. \tag{25.8}$$

В результате соударений с другими молекулами центр рассматриваемой молекулы будет двигаться по ломаной линии, изображенной на рис. 2.28. Всякий раз, когда центр соседней молекулы окажется на расстоянии, не большем d (диаметр молекулы) от этой линии, будет происходить столкновение и изменение направления движения движущейся молекулы.

В конце концов данная молекула испытает столкновения со всеми молекулами, центры которых окажутся в пределах ломаного цилиндра радиуса d. Спрямляя этот цилиндр, мы ошибемся в определении его объема на пренебрежимо малую величину, так как длина каждого прямолинейного отрезка много больше диаметра цилиндра ($l \gg d$).

За единицу времени данная молекула проходит путь $\overline{c}_{\text{отн}} \cdot 1 = \overline{c}_{\text{отн}}$. Объем Ω спрямленного цилиндра, отвечающего этому пути,

$$\Omega = \overline{c_{\text{отн}}} \pi d^2. \tag{25.9}$$

Считая, что концентрация газовых молекул n постоянна и равна

$$n = \frac{N}{V}, \tag{25.10}$$

найдем число молекул z, центры которых лежат внутри цилиндра Ω,

$$z = n\pi d^2 \overline{c_{\text{отн}}}. \tag{25.11}$$

Со всеми этими молекулами и столкнется за единицу времени летящая молекула. Следовательно, величина z представляет собой

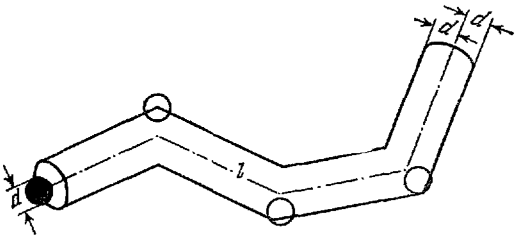

Рис. 2.28.

среднее число столкновений, испытываемых каждой молекулой за единицу времени.

Умножая число молекул n, находящихся в единице объема, на число столкновений z, испытываемых каждой из них за единицу времени, мы должны получить полное число столкновений молекул Z, происходящих в единице объема за единицу времени. Однако при таком методе подсчета мы каждое столкновение, в котором всегда участвуют две молекулы, сосчитаем два раза. Следовательно, Z должно быть равно

$$Z = \frac{zn}{2} = \frac{1}{2} \pi d^2 \overline{c_{\text{отн}}} n^2. \tag{25.12}$$

Переходя от относительного к абсолютному движению, заметим, что путь, проходимый молекулой в пространстве за единицу времени, равен $\overline{c} \cdot 1 = \overline{c}$, и на этом пути она испытывает z столкновений. Следовательно, среднее расстояние между двумя последовательными столкновениями будет равно

$$l = \frac{\overline{c}}{z} = \frac{\overline{c}}{\pi d^2 n \overline{c_{\text{отн}}}}. \tag{25.13}$$

Замечая, что согласно (25.8) $\frac{\bar{c}}{c_{\text{отн}}} = \frac{1}{\sqrt{2}}$, получим отсюда окончательное выражение для средней длины свободного пробега:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}\,\pi d^2 n}. \qquad (25.14)$$

Таким образом, средняя длина свободного пробега l не зависит от температуры газа, так как с ростом T одновременно возрастают и $\bar{c}$ и z, т. е. путь, проходимый молекулой в единицу времени, и число ее столкновений на этом пути.

Диаметры молекул газа составляют обычно $d \approx 2 \div 3 \cdot 10^{-10}$ м, а при нормальных условиях ($p = 1$ атм и $T = 273$ К) число молекул газа в одном кубическом метре

$$n = \frac{6{,}02 \cdot 10^{26}\ \text{кмоль}^{-1}}{22{,}40\ \text{м}^3/\text{кмоль}} = 2{,}7 \cdot 10^{25}\ \text{м}^{-3}.$$

Отсюда следует, что при этих условиях

$$l \approx 10^{-7}\ \text{м} \quad \text{и} \quad z = \frac{\bar{c}}{l} \approx 10^{10}\ \text{с}^{-1}.$$

Для различных газов, в зависимости от размеров молекул, величины l и z несколько отличаются друг от друга, как видно из приводимой таблицы (при нормальных температуре и давлении):

Газ	l, м	z, с$^{-1}$	Газ	l, м	z, с$^{-1}$
H_2	$1{,}12 \cdot 10^{-7}$	$15{,}1 \cdot 10^9$	H_2O	$0{,}42 \cdot 10^{-7}$	$14{,}1 \cdot 10^9$
N_2	$0{,}6 \cdot 10^{-7}$	$7{,}55 \cdot 10^9$	CO_2	$0{,}42 \cdot 10^{-7}$	$9{,}05 \cdot 10^9$
O_2	$0{,}65 \cdot 10^{-7}$	$6{,}55 \cdot 10^9$			

Как было найдено в § 18, концентрация газа пропорциональна его давлению, т. е.

$$n = \frac{p}{kT}. \qquad (25.15)$$

Подставляя (25.15) в (25.14), получаем:

$$l = \frac{kT}{\sqrt{2}\,\pi d^2 p}. \qquad (25.16)$$

Следовательно, при постоянной температуре ($T = \text{const}$) по мере разрежения газа, т. е. уменьшения его давления, средняя длина свободного пробега возрастает так, что

$$lp = \text{const}. \qquad (25.17)$$

Опытное определение величины l проще и нагляднее всего осуществить методом молекулярного пучка. Экспериментальная установка для подобного измерения l схематически изображена на рис. 2.29. Раскаленный серебряный шарик S испускает атомы серебра с постоянной интенсивностью. Диафрагма D выделяет пучок молекул серебра, движущихся, например, в направлении оси x. Помещая на некоторое время на пути пучка холодную пластинку $П_1$, можно определить количество осевшего на ней за время t серебра, пропорциональное концентрации n_1 летящих молекул.

Убрав пластинку $П_1$, помещают затем на то же самое время на пути пучка вторую пластинку $П_2$ на расстоянии L от места нахождения первой пластинки. Осадок серебра на этой пластинке пропорционален концентрации n_2 молекул серебра в пучке после прохождения им пути L.

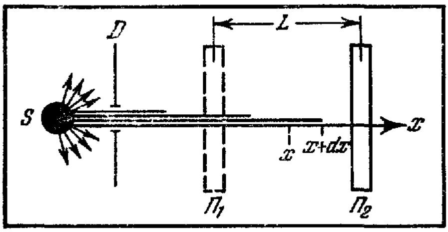

Рис. 2.29.

Если бы в приборе отсутствовал газ, то число молекул, дошедших до каждой из пластинок $П_1$ и $П_2$ и осевших на них, было бы одинаковым. Опыт же показывает, что $n_2/n_1 < 1$. Выделим мысленно слой газа толщины dx между пластинками. Если l — средняя длина свободного пробега молекул, то вероятность столкновения на пути dx будет равна отношению dx/l. Из n летящих молекул некоторая доля $|dn|$ испытывает столкновения с молекулами газа в слое dx и рассеивается в стороны. Число молекул в пучке $n+dn$ после прохождения слоя dx будет меньше, чем n (т. е. $dn<0$). Относительная доля $-dn/n$ молекул пучка, рассеявшихся в стороны на этом участке вследствие столкновений, равна вероятности столкновения, т. е.

$$\frac{-dn}{n}=\frac{dx}{l} \quad \text{или} \quad \frac{dn}{n}=-\frac{dx}{l}. \tag{25.18}$$

Мы видим, что по мере увеличения пути, проходимого пучком молекул, в арифметической прогрессии, число молекул в этом пучке будет убывать в геометрической прогрессии. Применяя тот же способ расчета, что и при выводе барометрической формулы, можно получить, что

$$\ln\frac{n_2}{n_1}=-\frac{L}{l}, \quad \text{или} \quad n_2=n_1e^{-\frac{L}{l}}. \tag{25.19}$$

Измеряя отношение n_2/n_1 по осадку серебра на обеих пластинках, можно найти среднюю длину свободного пробега:

$$l=\frac{L}{\ln(n_1/n_2)}. \tag{25.20}$$

Измерения, произведенные при давлении газа в сосуде $p = 5{,}8 \cdot 10^{-4}$ см рт. ст., дали значение $l = 1{,}7$ см.

Отсюда согласно (25.17) при атмосферном давлении $p_0 = 76$ см рт. ст. длина свободного пробега атома серебра составит:

$$l_0 = 1{,}7 \frac{5{,}8 \cdot 10^{-4}}{76} = 1{,}3 \cdot 10^{-5} \text{ см} = 1{,}3 \cdot 10^{-7} \text{ м},$$

что хорошо согласуется с общей оценкой порядка величины l_0 и с данными приведенной таблицы, полученными другими способами.

§ 26. Вакуум. Методы его получения и измерения

Согласно (25.17) средняя длина свободного пробега молекул в газе обратно пропорциональна давлению:

$$l \sim \frac{1}{p}. \tag{26.1}$$

Поместим газ в сосуд с линейными размерами L, например, ~ 10 см, и начнем постепенно его откачивать. При этом средняя длина свободного пробега будет непрерывно возрастать. Если при атмосферном давлении ($p = 760$ мм рт. ст.) l порядка 10^{-7} м, то при уменьшении давления до 1 мм рт. ст. l возрастет примерно в 1000 раз и достигнет значения около 10^{-4} м $= 0{,}1$ мм.

При уменьшении давления еще в 1000 раз, до 10^{-3} мм рт. ст., длина свободного пробега возрастет до 10 см и станет равной по порядку величины линейным размерам обычных сосудов. При дальнейшем уменьшении давления вычислять l по формуле (25.16) было бы неправильно, так как молекулы раньше сталкиваются со стенками сосуда, чем с другими молекулами, и расстояние между двумя последовательными столкновениями молекулы просто равно L.

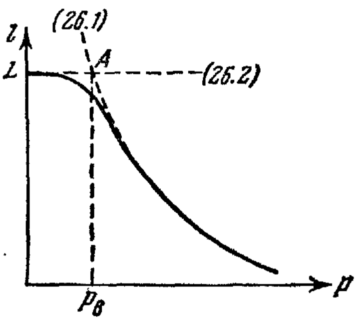

Рис. 2.30.

Зависимость l от p изображена на рис. 2.30. При $l < L$ мы имеем гиперболическую зависимость (26.1), а по достижении достаточно низкого давления $p_в$ длина свободного пробега становится постоянной и равной

$$l = L. \tag{26.2}$$

Точка A лежит на пересечении предельных линий, соответствующих формулам (26.1) и (26.2). В окрестностях этой точки истинная кривая представляет собой плавный переход от одной из этих линий к другой.