

CAPÍTOL I

GENERALITATS

§ I. — HIPÒTESI SOBRE LA NATURALES A DEL XOC DE LES MOLÈCULES AMB UNA PARET SÒLIDA

La llei ja coneguda de Poiseuille per al flux d'un gas a través de tubs estrets, deixa d'ésser aplicable, tal com resulta dels experiments de Kundt i Warburg (*-**) i de Christiansen (***), quan el recorregut lliure mitjà de les molècules és comparable amb les dimensions transversals del tub. Per a explicar les divergències entre la dita llei i els resultats experimentals s'ha introduït les nocions de frotament extern i de lliscament; però aquests fenòmens no han estat estudiats encara en detall i sols han servit per introduir termes de correcció quan es determina el coeficient de frotament intern estudiant el flux d'un gas a través d'un tub estret o les oscil·lacions d'un disc en el si d'una massa gaseosa.

Indubtablement, la discrepància observada entre la llei de Poiseuille i els fets experimentals, té d'atribuir-se a la pertorbació introduïda per les accions entre les molècules i les parets del tub, les quals es fan preponderants

(*) A. KUNDT i E. WARBURG, *Pogg. Ann.* 155, 337, 1875.

(**) E. WARBURG, *Pogg. Ann.* 159, 339, 1876.

(***) C. CHRISTIANSEN, *Wied. Ann.* 41, 565, 1890.

quan aquest té un diàmetre petit. Una d'aquestes accions pot ésser el canvi de direcció experimentat per una molècula al trobar la paret.

Imaginem una massa gaseosa en equilibri. Se sab per la teoria cinètica, que les molècules es mouen per un igual en totes direccions amb velocitats donades per la llei de distribució de Maxwell, i que, si prescindim de tot camp exterior de forces, el nombre de molècules per unitat de volum és el mateix en tota la massa gaseosa. Admetrem que tot això es compleixi també en la immediata proximitat de la paret. Considerem totes les molècules que en un interval de temps xoquen amb una porció de la paret; la persistència de l'equilibri exigeix, evidentment, que, de la dita porció de superfície, surtin en el mateix interval de temps i en una direcció donada (*), el mateix nombre de molècules i amb les mateixes velocitats que les que incideixen en les mateixes condicions. La igualtat de distribució dels moviments de les molècules en totes direccions, exigeix que el nombre de les que incideixen sobre la unitat de superfície en una direcció donada sigui proporcional al cosinus de l'angle d'incidència; per al nombre de les que surten en una certa direcció regirà, segons ço que havem dit, la mateixa llei, que anomenarem *llei del cosinus*.

Aquest fet es pot explicar d'una manera senzilla, admetent que cada molècula xoca amb la paret segons les lleis de la reflexió especular, o que després del xoc cada molècula es mou en la mateixa direcció que abans d'aquell. Ambdúes hipòtesis, acceptables quan se considera una massa gaseosa en equilibri, són completament irreconci-

(*) Per a facilitar el llenguatge parlarem del «nombre de molècules que es mouen en una direcció donada», en lloc de dir «nombre de molècules que es mouen en l'interior d'un angle sòlid infinitament petit, l'eix del qual té una direcció donada».

liables amb els fets observats en una massa gaseosa en moviment; la primera no permet explicar que una corrent gaseosa comuniqui a la paret una quantitat de moviment tangencial, i la segona està en contradicció amb els experiments ja esmentats de Kundt, Warburg y Christiansen.

Ultra això, ambdúes hipòtesis són absolutament improbables si es considera que, a l'aproximar-se una molècula gaseosa a una paret sòlida, es troba sotmesa a un complicadíssim camp de forces, produït per les molècules que constitueixen la paret, de tal manera, que aquesta molècula recorre una trajectòria molt accidentada. És lògic, doncs, admetre que la direcció d'emergència no guarda cap relació amb la d'incidència. Tenint també en compte la constància de la llei de distribució de les molècules en una massa gaseosa en equilibri, ens veiem conduïts a admetre que «cada molècula és reflectida en qual-sevol azimut amb una igual probabilitat, essent donada la probabilitat de sortir amb un cert angle d'emergència per la llei del cosinus, anàloga a la de Lambert, i essent aplicable la llei de Maxwell a les velocitats que posseeixen les molècules que emergeixen en una direcció donada. «Les molècules surten de la paret com si procedissin de l'evaporació d'un líquid limitat per ella ».

Com ha fet notar Smoluchowski (*), aquesta hipòtesi equival a suposar $f=l$ en la teoria de Maxwell (**), segons la qual la fracció l/f de molècules incidents és reflectida especularment, i el restant ho és d'una manera uniforme. Els experiments realitzats per Knudsen han posat en evidència que cal admetre $f=l$, és a dir, que les molècules són emeses per la paret sense que exerceixi influència la direcció que posseïen abans del xoc.

(*) M. V. SMOLUCHOWSKI, *Ann. d. Phys.* 33, 1559, 1910.

(**) J. MAXWELL, *Phil. Trans.* 170, 251, 1879.

Per altra part, un experiment realitzat recentment per Wood (*), ha posat fòra de dubte l'exactitud d'aquesta hipòtesi. Inspirat pels treballs de Dunoyer (**), va realitzar amb mercuri allò que en Poincaré anomena un *gas d'una dimensió*, és a dir, un doll de gas en el qual totes les molècules es mouen amb la mateixa velocitat i la mateixa direcció, i en la qual la pressió i la temperatura tenen caràcter vectorial. Fent caure aquest doll sobre una làmina pulimentada col·locada en el centre d'un glob de vidre, on s'ha fet el buit i que era submergit en aire líquid, s'observava que les molècules de mercuri, després de reflectir-se sobre la làmina, formaven en les parets del glob un dipòsit especular, l'espessor del qual seguia l'esmentada llei del cosinus respecte de la normal a la làmina, independentment de la direcció amb què el doll gasós incidia damunt d'ella.

§ 2. — NOMBRE DE XOCS

Sigui N el nombre de molècules per unitat de volum, \bar{c} la velocitat mitjana i λ el recorregut lliure mitjà; el nombre de xocs entre les molècules serà, en la unitat de temps, $\frac{N\bar{c}}{\lambda}$. Considerem l'element de volum limitat per un angle sòlid Δw , el vèrtex del qual és en la paret i l'eix del qual forma l'angle α amb la normal, i per dues esferes de radi L i $L+dL$; en aquest volum hi haurà $N\Delta w L^2 dL$ molècules, de les quals sortiran en la unitat de temps per efecte dels xocs, $\frac{N\bar{c}}{\lambda} L^2 dL \Delta w$. D'aquestes, una fracció

(*) R. W. WOOD, *Phil. Mag.* 34, 300, 1915.

(**) L. DUNOYER, *Le Radium*, 8. 142, 1911.

$\frac{1}{4\pi} \frac{\cos \alpha}{L^2}$ es dirigirà cap a la unitat de paret considerada, no arribant-hi més que una fracció $e^{-\frac{L}{\lambda}}$ (*), puix el restant és desviat pels xocs amb altres molècules. De tot això es dedueix que el nombre de molècules que arriben a la paret amb direccions compreses en l'angle sòlid Δw , i per unitat de temps, serà

$$\int_{L=0}^{L=\infty} \frac{1}{4\pi} \frac{N\bar{c}}{\lambda} \cos \alpha e^{-\frac{L}{\lambda}} \Delta w dL$$

Verificada la integració, i estenent després el resultat a totes les direccions, per a la qual cosa caldrà posar

$$\Delta w = \sin \alpha \, d\alpha \, d\theta$$

i integrar respecte de θ (azimut) entre 0 i 2π i respecte de α entre 0 i $\frac{\pi}{2}$, resulta que el nombre de xocs que reb la paret per unitat de temps és

$$\frac{N\bar{c}}{4} \quad [I]$$

(*) Vegi's JEANS, *The Dynamical Theorie of Gases*, Cambridge, 1916, p. 273
o WINKELMANN, *Handbuch der Physik*, 2.^a ed., III, p. 702.

BIBLIOGRAFÍA

TEORÍA CINÈTICA DELS GASOS

- H. W. WATSON. — *A Treatise on the Kinetic theory of Gases*, Oxford, Carendon Press, 1876.
- R. CLAUDIUS. — *Die Kinetische Theorie der Gase*, 2.^a ed., Brunswick, 1889-1891.
- O. E. MEYER. — *Die Kinetische Theorie der Gase*, 2.^a ed., Breslau, 1899.
- L. BOLTZMANN. — *Vorlesungen über Gastheorie*, Leipzig, 1896-1898.
- J. D. VAN DER WAALS. — *Die Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes*, 2.^a ed., Leipzig, 1881.
- B. W. STANKIEWITSCH. — *Theorie der mehratomigen Gase*, Warschau, 1893.
- H. BRYAN. — *Report on the present state of our Knowledge of thermodynamics*, Oxford 1894.
- S. H. BURBURY. — *A treatise on the Kinetic theory of gases*, Cambridge, University press, 1899.
- G. JÄGER. — *Die Fortschritt der Kinetischen Gastheorie*. (Col. *Die Wissenschaft*, t. 12) Brunswick, 1906.
- L. BOLTZMANN, — *Leçons sur la théorie des gaz*. (Trad. francesa de Galloti). París, 1902-1905.
- J. H. JEANS. — *The Dynamical Theorie of Gases*, 2.^a ed., Cambridge, 1916.