

CAP. II

LES LLEIS DE LA CORRENT MOLECULAR I DE FROTAMENT INTERN DELS GASOS A TRAVÉS DELS TUBS

§ 1. — CORRENT MOLECULAR I CORRENT DE FROTAMENT

Al flux d'un gas a través d'un tub capil·lar, quan el recorregut lliure mitjà de les molècules és molt gran comparat amb les dimensions transversals del tub, l'anomenarem *corrent molecular*, aplicant el nom de *corrent de frotament* al dit flux quan el recorregut lliure mitjà és molt petit enfront del diàmetre del tub.

L'objecte dels primers treballs de Knudsen és trobar com depèn la corrent molecular de les condicions geomètriques del tub i de les circumstàncies físiques del gas, i estudiar el trànsit de les corrents de frotament, regides per la llei de Poiseuille, a les corrents moleculars.

§ 2. — TEORÍA DE LA CORRENT MOLECULAR (*)

Admesa la hipòtesi exposada en el § 1 del capítol precedent, resulta evident que la naturalesa del xoc és

(*) Vegi's en la nota 1 un mètode de càlcul més rigorós.

independent de trobar-se la massa gaseosa en equilibri o en moviment. Per tant, si sobre una paret incideix un nombre n de molècules, de massa m , que posseeixen velocitats que, projectades sobre la paret, donen una component mitjana w , com que després del xoc les molècules surten per un igual en totes direccions, hauràn comunicat a la paret una quantitat de moviment tangencial que valdrà nmw . Cal tenir present que, àdhuc no movent-se abans del xoc les molècules en direccions igualment distribuïdes en l'espai, les que es mouen en cada direcció tenen velocitats que obeeixen a la llei de Maxwell.

La component w paral·lela a la paret, de la velocitat mitjana de les molècules que posseeixen una velocitat c abans del xoc serà proporcional a aquesta velocitat, ja que en cada direcció es compleix la llei de distribució de Maxwell. Es tindrà, per tant, $w = kc$, on c és una constant.

Segons la ja citada llei de Maxwell, el nombre de molècules que tenen una velocitat compresa entre c i $c + dc$ val: (*)

$$dN = 4\pi N \left(\frac{hm}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-hmc^2} c^2 dc = \frac{4N}{\sqrt{\pi} \alpha^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc \quad [I]$$

on $\alpha = \sqrt{\frac{I}{hm}}$ és la velocitat més probable. El nombre de xocs per segon amb la unitat de paret serà, segons [I], cap. I, $\frac{cdN}{4}$ i la quantitat de moviment comunicada a la paret per totes les molècules, s'obindrà multiplicant per mw i integrant respecte de dc entre 0 i ∞ .

$$B = \int_0^{\infty} dN \cdot \frac{c}{4} mw = Nk \frac{m}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{c^4}{\alpha^3} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc =$$

(*) Vegi's, per exemple, JEANS, p. 33, o WINKELMANN, III, p. 691.

$$= \frac{1}{4} Nkm \frac{3}{2} \alpha^2 \quad (*) \quad [2]$$

Introduint la velocitat mitjana

$$\bar{c} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} = \frac{\Sigma c}{N} \quad (**)$$

i tenint en compte que $kc = w$, resulta

$$\bar{kc} = k \frac{\Sigma c}{N} = \frac{\Sigma w}{N} = v$$

on v és la velocitat de conjunt de la massa gaseosa paral·lelament a la paret. D'aquesta manera, [2] es transforma en

$$B = \frac{3\pi}{32} Nm k \bar{c}^2 = \frac{3\pi}{32} Nm \bar{c} v \quad [3]$$

Tot això s'ha fet en la hipòtesi de tenir la velocitat v el mateix valor a qualsevol distancia de la paret, cosa que sols és certa quan les dimensions d'una secció transversal del tub són molt petites en comparació amb el recorregut lliure mitjà.

Si considerem el flux d'un gas a través d'un tub cilíndric de perímetre o , la quantitat de moviment comunicada per les molècules a la longitud dl en el temps dt serà:

$$\frac{3\pi}{32} Nm \bar{c} v o dl dt \quad [4]$$

tenint en compte que Nm és ρ , la densitat del gas, i que \bar{c} s'enllaça amb la pressió per la fórmula (***)

$$p = \frac{\pi}{8} Nm \bar{c}^2 \quad [5]$$

(*) Per al càlcul d'aquesta integral vegi's, per exemple, E. TERRADES, *Els elements discrets de la matèria i la radiació*, Nota 3.ª, p. 35.

(**) WINKELMANN, III, p. 691.

(***) WINKELMANN, III, p. 205.

i suposant que les molècules perden per llur xoc amb la paret tota la quantitat de moviment subministrada per la caiguda de pressió $-\frac{dp}{dl} dl$, s'obté

$$\frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \rho \sqrt{\frac{p}{\rho}} \cdot v \cdot o = -A \frac{dp}{dl} \quad [6]$$

on A representa l'àrea de la secció. La massa de gas que atravesava una secció del tub en la unitat de temps serà $G = Avv$. Si es medeix la despesa, no per la massa de gas, sinó pel producte Q_t de la pressió pel volum que flueix en la unitat de temps, com que

$$G = V\rho = Vp\rho_1 = Q_t\rho_1$$

on $\rho_1 = \frac{\rho}{p}$ és la densitat a la mateixa temperatura i a la pressió de $1 \frac{\text{dina}}{\text{cm}^2}$, es tindrà

$$Q_t = \frac{G}{\rho_1} = Avv \quad [7]$$

Substituint en [7] l'expressió de v tretada de [6] resulta per a expressió de la despesa

$$Q_t = \frac{8}{3} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{\pi} \frac{A^2}{\sqrt{\rho_1}} \frac{dp}{dl} \quad [8]$$

Una volta establert el règim permanent, Q_t ha de tenir el mateix valor al llarg de tot el tub. Si les pressions en els extrems són p_1 i p_2 ($p_1 > p_2$), s'obté, separant variables i integrant l'expressió [8]:

$$Q_t = \frac{1}{\sqrt{\rho_1}} \frac{p_1 - p_2}{W} \quad [9]$$

on

$$W = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{2L}{\pi R^3} \quad [10]$$

§ 3. — COMPROVACIONS EXPERIMENTALS

Al comparar l'expressió [9] amb l'experiència, sols havem d'esperar un resultat concordant quan les dimensions transversals del tub són molt petites comparades amb el recorregut lliure mitjà, és a dir, per a la que hem anomenat *corrent molecular*. En el cas oposat, quan les dimensions del tub són grans en relació amb el recorregut lliure mitjà, és a dir, per a la *corrent de frotament*, sabem que és vàlida la llei de Poiseuille, i, finalment, en el cas intermedi, quan recorregut lliure i diàmetre del tub són del mateix ordre de magnitud, s'obté una *corrent mitxa* que obeeix a una llei empírica obtinguda per Kundsén, i que és vàlida també per a la corrent molecular i la corrent de frotament. Aquesta llei és

$$Q_t = \left(ap + b \frac{1 + c_1 p}{1 + c_2 p} \right) (p_1 - p_2) \quad [11]$$

que per a la corrent molecular (pressió mitjana p molt petita) es converteix en

$$Q_t = b (p_1 - p_2)$$

que coincideix amb [9] si es fa

$$b = \frac{1}{\sqrt{\rho_1} W} \quad [12]$$

Per a la corrent de frotament, on p és molt gran, l'equació [11] es transforma en

$$Q_t = ap (p_1 - p_2) + b \frac{c_1}{c_2} (p_1 - p_2)$$

El primer terme del segon membre correspon a la llei de Poiseuille, si es fa

$$a = \frac{\pi}{8} \frac{1}{\eta} \frac{R^4}{L} \quad [13]$$

on η és el coeficient de viscositat i el segon a la correcció per lliscament, de manera que si ζ és el coeficient de lliscament, s'haurà de tenir

$$\zeta = \frac{8\sqrt{2}\eta c_1}{3\sqrt{\pi}\sqrt{\rho_1}\rho c_2} \quad [14]$$

Els experiments realitzats per Knudsen consisteixen en això: dos dipòsits en cada un dels quals es pot amidar la pressió per mitjà d'un manòmetre de M. Leod, es troben units pel tub on es vol estudiar el flux del gas. Es manté el tub a temperatura constant, i de la observació de la diferència de pressions durant l'experiment en surt el coneixement de la despesa.

Adhuc quan la corrent en el tub no és estacionaria, es pot suposar que ho és en cada element de temps $d\tau$, i aleshores l'equació [11] dóna

$$Q_i d\tau = S(p_1 - p_2) d\tau = -d(p_1 V_1) = d(p_2 V_2) \quad [15]$$

on

$$S = a\dot{p} + b \frac{1 + c_1 \dot{p}}{1 + c_2 \dot{p}}$$

i V_1 i V_2 són els volums dels dipòsits.

De [15] es dedueix

$$\frac{S d\tau}{V_1} = -\frac{d\dot{p}_1}{\dot{p}_1 - \dot{p}_2} \quad ; \quad \frac{S d\tau}{V_2} = \frac{d\dot{p}_2}{\dot{p}_1 - \dot{p}_2}$$

d'on

$$\frac{d(\dot{p}_1 - \dot{p}_2)}{\dot{p}_1 - \dot{p}_2} = -S \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) d\tau$$

i finalment

$$S = -\frac{\Delta l(\dot{p}_1 - \dot{p}_2)}{\tau} \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} \quad [16]$$

on $\Delta l(\dot{p}_1 - \dot{p}_2)$ representa la variació del logaritme natural de la diferència de pressions en l'interval de temps τ .

S representa la despesa, amidada pel producte del volum per la pressió, quan la diferència de pressions és la unitat.

La pressió mitjana p es determina mitjançant l'equació

$$p(V_1 + V_2) = p_1 V_1 + p_2 V_2$$

i en els experiments realitzats per Knudsen variava de 23 cm. de mercuri a 0,000014 cm. El valor de la resistència W es trobava mitjançant un calibratge dels tubs amb mercuri i per amidacions al microscopi. Els tubs empleats eren tres, i els seus radis variaven de 0,01 cm. a 0,02, estant compreses les seves longituds entre 6 i 12 cm.; va emprar també un feix de 24 tubs de 2 cm. de llargada per 0,003 cm. de radi.

En el cas de la corrent molecular, la fórmula que s'ha de comprovar és la següent, deduida de la [9]

$$S = \frac{Q_t}{p_1 - p_2} = \frac{4}{3} \sqrt{2\pi} \frac{1}{\sqrt{\rho_1}} \frac{R^3}{L} = \frac{1}{\sqrt{\rho_1} W} \quad [17]$$

Mitjançant la comparació dels valors de S obtinguts amb diferents tubs es comprova efectivament que, amb divergències explicables per errors d'observació, S és proporcional al cub del radi, i inversament proporcional a la longitud. Per a investigar l'influx de la naturalesa del gas, foren realitzats experiments amb hidrogen, oxigen i anhídrid carbònic a la mateixa temperatura, obtenint els resultats següents:

	<u>S</u>		<u>$\sqrt{\rho}$</u>		<u>$S \times \sqrt{\rho}$</u>
Hidrogen.....	0,168	1	0,168
Oxigen.....	0,0409	4	0,164
Anhídrid carbònic...	0,0348	4,69	0,163

on es veu que efectivament la despesa és inversament proporcional a l'arrel quadrada de la densitat.

Per palesar la influència de la temperatura va estu-

diar un gas posant el tub de primer a 100° i després a 196°, estant tots dos dipòsits a la temperatura de 22°. En aquest cas, l'expressió [17] es converteix en

$$S = S' \times \frac{273+t}{273+22} = \frac{1}{W \sqrt{\rho_1}} = \frac{1}{W \sqrt{\rho_{22}}} \sqrt{\frac{273+t}{273+22}}$$

on S' és el nombre obtingut directament mitjançant la fórmula [16] i que s'ha de reduir a la temperatura del tub per a obtenir S . Es dedueix de la igualtat anterior que

$$S' \sqrt{\frac{273+t}{273+22}}$$

té d'ésser, per a un mateix gas, un mateix tub i la mateixa temperatura dels dipòsits independent de t . Heus-aquí els resultats obtinguts:

t	S'	$S' \sqrt{\frac{273+t}{273+22}}$
22°	0,0713	0,0713
100°	0,0641	0,0721
196°	0,0588	0,0741

Ja es veu que els nombres de la darrera columna són aproximadament iguals. Les discrepàncies poden ésser atribuïdes a errors d'observació.

Comprovades experimentalment les lleis deduides d'una manera teòrica per a la corrent molecular, de les quals resulta que S és independent de la pressió mitjana p , Knudsen va realitzar una llarga serie d'experiments, en els quals la pressió era tal que les dimensions del tub no podien ésser considerades com a petites amb relació al recorregut lliure mitjà. Els resultats poden ésser resumits pel mitjà de la fórmula empírica [11] en la qual les constants a i b tenen la significació donada per les fórmules [13] i [12] i per a la relació $\frac{c_1}{c_2}$ s'obté l'expressió [14].

L'equació [II] és representada gràficament en les figs. 1 i 2 prenent els valors de la pressió mitjana p com a abscisses i els de S com a ordenades; la segona d'aquestes figures és construïda a una escala 100 vegades més gran

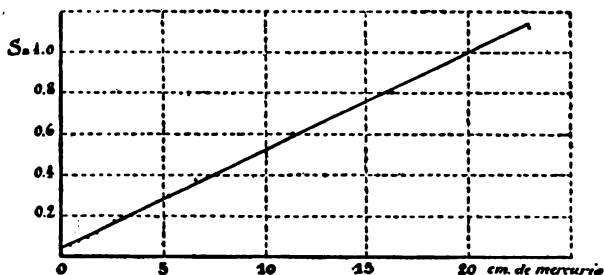


Fig. 1

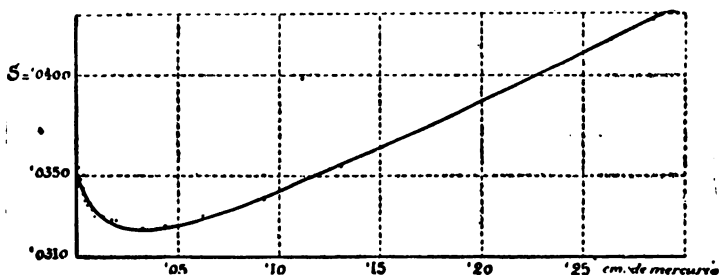


Fig. 2

que la primera, i s'hi observa que el valor de S , que era constant per a la corrent molecular (constància que no es pot apreciar encara amb aquesta escala), comença a disminuir, passa per un mínim i augmenta després proporcionalment a p , és a dir, obeint la llei de Poisseuille. En ambdúes figures són indicats els resultats experimentals.

Finalment, Knudsen es proposa interpretar les constants c_1 i c_2 que intervenen en la fórmula empírica [II].

Ja hem obtingut la relació [14] que pot servir per a calcular la relació $\frac{c_1}{c_2}$ susceptible de comprovació experimental; per això es pot fer ús dels resultats obtinguts per a ζ per Kundt i Warburg, arribant-se a la conclusió de poder-se admetre per a $\frac{c_1}{c_2}$ el valor 0,810.

Per a poder calcular teòricament c_1 i c_2 cal una altra relació entre aquestes dues magnituds i altres de conegudes; amb el propòsit de trobar-la emplea Knudsen un raonament, del qual, per ésser prou complicat i per no tenir més que un caràcter aproximat, indicarem no més els resultats. S'obté per a c_1 i c_2 les expressions

$$c_2 = d \frac{\sqrt{\rho_1}}{\eta} R \quad [18]$$

$$c_1 = 0,810 \frac{d \sqrt{\rho_1}}{\eta} R$$

on d és una constant.

En resum: el valor obtingut per a la despesa S amidat pel producte de la pressió i el volum, quan la diferència de pressions és la unitat, és

$$S = \frac{\pi}{8} \frac{1}{\eta} \frac{R^4}{L} p + \frac{3}{4} \sqrt{2\pi} \frac{1}{\sqrt{\rho_1}} \frac{R^3}{L} \frac{1 + 0,810d \frac{\sqrt{\rho_1}}{\eta} R p}{1 + d \frac{\sqrt{\rho_1}}{\eta} R p} \quad [19]$$

D'aquesta fórmula es pot obtenir el valor de p_m per al qual S és mínim, resultant

$$p_m = \frac{1}{c_2} \left(\sqrt{\frac{0,190d}{m}} - 1 \right) \quad [20]$$

on

$$m = \frac{3\sqrt{\pi}}{32\sqrt{2}}$$

Si s'elimina η i c_2 entre [18], [19] i [20] s'obté

$$S = \frac{4}{3} \sqrt{2\pi} \frac{R^3}{\sqrt{\rho_1} L} \left[\left(\sqrt{\frac{0,190 m}{d}} - \frac{m}{d} \right) \frac{p}{p_m} + \frac{1 + 0,810 \left(\sqrt{\frac{0,190 d}{m}} - 1 \right) \frac{p_m}{p}}{1 + \left(\sqrt{\frac{0,190 d}{m}} - 1 \right) \frac{p}{p_m}} \right]$$

on es veu que «la relació $\frac{S_m}{S_0}$ entre els valors de S per a p_m i per a la corrent molecular és la mateixa per a tots els tubs i gasos».

A més, [20] posa de manifest que « $p_m c^2$ és també una constant».

Finalment, si s'introdueix el recorregut lliure mitjà λ_m donat per

$$p_m \lambda_m = 3 \sqrt{\frac{\pi}{8}} \frac{\eta}{\sqrt{\rho_1}} \quad (*) \quad [21]$$

s'obté de [18], [20] i [21]

$$\frac{R}{\lambda_m} = \frac{1}{3 \sqrt{\frac{\pi}{8}} d} \left(\sqrt{\frac{0,190 d}{m}} - 1 \right)$$

que indica que «la relació entre el radi del tub i el valor del recorregut lliure mitjà per al valor de p que fa que S sigui un mínim, és constant per a tots els gasos i tots els tubs.»

Heusaquí els resultats experimentals que s'obté en tractar de comprovar les tres lleis últimament deduides:

(*) En el WINKELMANN, p. 741, i en el JEANS, p. 293 es veu que $\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{c} \lambda$, d'on és fàcil deduir l'expressió que figura en el text.

		$\frac{Sm}{\epsilon_0}$		$\rho_m c_2$		$\frac{R}{\lambda_m}$
Tub 1	Hidrogen	0,95	1,3	0,15
	Oxigen	0,96	0,7	0,18
	Anhídrid carbònic .	0,97	0,6	0,18
» 2	Hidrogen	0,93	1,3	0,19
» 3	Anhídrid carbònic .	0,96	0,7	0,21
» 4	Hidrogen	0,92	3,1	0,13
	Oxigen	0,95	1,3	0,19
	Anhídrid carbònic .	0,93	1,7	0,19

on es veu que els nombres de cada columna poden ésser presos com a constants. En particular, es pot suposar que $\rho_m c_2 = 1$ i aleshores s'obté per a la constant d el valor 2,47, amb la qual cosa la fórmula [19] es converteix en

$$S = \frac{\pi}{8} \cdot \frac{1}{\eta} \frac{R^4}{L} \rho + \frac{4}{3} \sqrt{2\pi} \frac{1}{\sqrt{\rho_1}} \frac{R^3}{L} \frac{1 + 2,00 \frac{\sqrt{\rho_1}}{\eta} R \rho}{1 + 2,47 \frac{\sqrt{\rho_1}}{\eta} R \rho} \quad [22]$$

o bé, introduint λ

$$S = \frac{\pi}{8} \frac{1}{\eta} \frac{R^4}{L} \rho + \frac{4}{3} \sqrt{2\pi} \frac{1}{\sqrt{\rho_1}} \frac{R^3}{L} \frac{1 + 0,810 \frac{5R}{\lambda}}{1 + \frac{5R}{\lambda}} \quad [23]$$

fent observar l'autor que es tracta d'una fórmula purament empírica, i que és probable que en la pràctica ocorrin divergències entre els valors donats per ella i els obtinguts experimentalment.

La fórmula [23] pot pendre la forma ordinària

$$S = \frac{\pi}{8} \frac{1}{\eta} \frac{R^4}{L} \rho \left(1 + \frac{4\zeta}{R} \right) \quad [24]$$

essent

$$\zeta = \lambda \left(1,05 - \frac{1}{5 + \frac{\lambda}{R}} \right)$$

l'anomenat coeficient de lliscament.

Els resultats anteriors han estat objecte d'una observació feta per Fischer (*) que fa notar que en els experiments realitzats per Knudsen el gas arrossegava probablement vapor de mercuri, i com que, segons els experiments de Puluj, Breitenbach i Tänzler, el coeficient de viscositat d'una mescla de gasos presenta un màxim, podria esdevenir que aquesta fos la causa del mínim que apareix en la figura 1.

Per a posar en clar aquesta qüestió, Knudsen ha realitzat nous experiments, substituint el manòmetre de M. Leod pel del fil calent del qual tractarem més endavant, obtenint resultats completament d'acord amb la fórmula [23], quedant demostrada la no influència del vapor de mercuri i la validesa de la hipòtesi fonamental respecte de la naturalesa del xoc amb la paret.

§ 4. — TRÀNSIT DEL RÈGIM DE POISEUILLE

AL RÈGIM TURBILLONARI

Treballs posteriors als de Knudsen realitzats per Ruckes (**) i Holm (***) han palesat que es produeix en els gasos un fenomen anàleg al trobat per Reynolds (****) per als líquids, és a dir, que existeix una velocitat de flux per damunt de la qual la despesa és inferior a la que correspondria a la llei de Poiseuille. Resulta dels experiments a què ens referim que aquesta velocitat crítica és donada per als gasos aproximadament per la fórmula que Reynolds va trobar per als líquids, això és:

(*) WILLARD F. FISHER, *Phys. Rev.*, 29, 325, 1909.

(**) W. RUCKES, *Ann. d. Phys.*, 25, 983, 1908.

(***) R. HOLM, *Ann. d. Phys.*, 44, 81, 1914.

(****) O. REYNOLDS, *Phyl. Trans.*, 1883, 1895.

$$K = \frac{\rho D U_m}{\eta} = 2.000$$

essent

η	coeficient de viscositat.
ρ	densitat
U_m	velocitat crítica
D	diàmetre del capil·lar

Ruckes ha intentat, sense èxit, fer visibles els torbellins als quals atribueix el fenomen que es discuteix.