

## CAP. III

### APLICACIONS

#### § 1.— DETERMINACIÓ DEL PES MOLECULAR DE GAS O VAPORS EN PETITES QUANTITATS

La teoria exposada en el capítol precedent ens proporciona el mitjà de trobar el pes molecular de gasos o vapors quan es disposa de petites quantitats d'aquells (\*).

Sigui un element de superfície  $dS$  que es mou amb una velocitat tangencial  $v$  en el si d'una massa gaseosa. El nombre de xocs que reb dit element de superfície per unitat de temps val  $\frac{N\bar{c}}{4} dS$  (Cap. I, § 2) i segons la hipòtesi fonamental establerta en el § 1 del Cap. I, les molècules, després del xoc, sortiran animades d'una velocitat tangencial mitjana  $v$ , i per tant, l'element  $dS$  comunica a la massa gaseosa, per unitat de temps, una quantitat de moviment

$$\frac{1}{4} N m \bar{c} v dS$$

Inversament, la força amb que actúa el gas sobre la unitat de superfície que es mou tangencialment amb una velocitat de  $1 \frac{\text{cm.}}{\text{seg.}}$  val,

$$K = \frac{1}{4} N m \bar{c} = \frac{1}{4} \rho \bar{c}$$

---

(\*) M. KNUDSEN, *Ann. d. Phys.*, 44, 525, 1914.

i segons la fórmula [5]

$$K = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8}{\pi}} \sqrt{\frac{273}{T}} \sqrt{\rho_0} \phi = k\phi$$

on  $\rho_0$  és lo que val  $\rho_x$  a  $0^\circ\text{C}$  i  $T$  la temperatura absoluta. Aixís es dedueix

$$\rho_0 = 0,023016 T \frac{K^2}{\phi^2}$$

fórmula que pot servir per a determinar la densitat d'un gas a  $0^\circ$  i 760 mm. Es podrà trobar la massa molecular del gas tenint en compte que

$$M = \frac{32}{1409,2} 10^{12} \rho_0$$

amb la qual cosa resulta

$$M = 522,25 \cdot 10^6 T \frac{K^2}{\phi^2} \quad [1]$$

Una condició per a la validesa d'aquestes fórmules és que les molècules no posseïxin velocitat tangencial abans del xoc. Això s'aconseguia fent que la superfície mòbil fos una esfera de vidre sospesa d'un fil de quars, la qual es trobava continguda en l'interior d'una altra esfera, concèntrica amb ella, de tal manera que la diferència de radis fos petita en comparació amb el recorregut lliure mitjà, puix d'aquesta manera les molècules verifiquen un transport directe de quantitat de moviment de la una esfera a l'altra, perdent, per un xoc amb la fixa, la velocitat tangencial que hagin adquirit per un xoc amb la mòbil. Es realitza les observacions de la manera següent: es fa que l'esfera interior executi oscil·lacions torsionals al voltant del fil de suspensió, i s'amida una serie d'elongacions, marcant amb un cronògraf els instants del pas de l'esfera per la seva posició d'equilibri.

Si comptem el temps partint del primer pas per la posició d'equilibri, l'amplitud  $\alpha_n$  al cap de  $n$  oscil·lacions serà

$$\alpha_n = \alpha_0 e^{-\frac{m}{2I} \tau_n} \quad [2]$$

on  $\alpha_0$  és l'amplitud inicial,  $m$  el moment de les forces de frotament que actuen sobre el sistema mòbil,  $I$  el seu moment d'inèrcia i  $\tau_n$  el nombre de segons transcorreguts. De [2] es dedueix

$$\frac{m}{2I} = \frac{1}{\tau_n} \ln \frac{\alpha_0}{\alpha_n} = \frac{1}{\tau_n} \log \frac{\alpha_0}{\alpha_n} \cdot 2,3026 = D \cdot 2,3026 \quad [3]$$

De la serie d'observacions efectuades, es pot calcular el valor del segon membre de aquesta expressió amb gran exactitud, combinant la observació primera amb la darrera, la segona amb la penúltima y així successivament, i trobant la mitjana dels resultats obtinguts.

El moment resistent  $m$  es compòn d'una part  $m_2$  deguda a la imperfecta elasticidad del fil de quars i d'una altra  $m_1$ , procedent de la quantitat de moviment comunicada pel gas a l'esfera. Per a l'element de superfície  $dS$ , situat a la distancia  $r$  de l'eix, es té

$$dm_1 = Kr^2 dS = kr^2 p dS$$

i integrant per a tota la superfície de l'esfera, el radi de la qual anomenarem  $R$

$$m_1 = \frac{8\pi R^4}{3} K = \frac{8\pi}{3} R^4 k p$$

Es pot admetre que  $m_2$  és independent de la pressió, i per tant,

$$\frac{dm}{dp} = \frac{8\pi}{3} R^4 k$$

i, per altra part, com que de [3] es dedueix

$$\frac{dm}{dp} = 2I \frac{dD}{dp} \cdot 2,3026$$

es troba

$$k = \frac{3}{4\pi} \frac{1}{R^4} \frac{dD}{dp} \cdot 2,3026 \quad [4]$$

Per tant, realitzant experiments a diferents pressions, que són amidades amb el manòmetre absolut de Knudsen que descriurem més endavant, es pot calcular  $\frac{dD}{dp}$  i, coneixent les dimensions de l'esfera, es pot trobar K i, finalment, M per la fórmula [1].

Heusaquí els resultats d'una serie d'observacions realitzades amb oxigen

$p \frac{\text{dm.}}{\text{cm}^2}$	$10^6 D$	$10^6 \frac{dD}{dp}$
0,060	5,16	36,48
0,779	31,39	35,84
1,481	56,55	35,23
2,166	80,68	35,23
2,835	104,02	34,89
3,489	126,22	33,95

D'aquesta taula es pot extrapolar el valor de  $\left(\frac{dD}{dp}\right)_{p=0}$  resultant

$$\left(\frac{dD}{dp}\right)_{p=0} = 36,86 \cdot 10^{-6}$$

amb la qual cosa resulta per a K segons la fórmula [4] el valor

$$K_{(\text{observ.})} = 14,42 \cdot 10^{-6}$$

mentre que la fórmula [1], partint de la massa molecular de l'oxigen dóna

$$K_{(\text{calc.})} = 14,52 \cdot 10^{-6}$$

En un treball recent, que només coneixem per una referata (*Chem. Abst.*, vol. 10, pág. 1123, 1916) es dóna

compte d'experiments d'aquesta mena realitzats amb vapor d'aigua en saturació, per sota de  $-75^{\circ}$ , resultant valors excessivament alts deguts a errors d'observació que encara han d'ésser investigats.

§ 2. — VELOCITAT MÀXIMA D'EVAPORACIÓ DE MERCURI

L'estat d'equilibri entre un líquid i un vapor s'explica, dins de la teoria cinètica, admetent que, en un temps donat, el nombre de molècules de vapor que xoquen amb la superfície líquida i són captades per aquesta, és igual al de molècules líquides que passen a l'estat de vapor. Per unitat de temps, el nombre de molècules gaseoses que xoquen amb la unitat de superfície del líquid és  $\frac{1}{4} N\bar{c}$ ; si totes aquestes molècules passen a formar part del líquid, dit nombre fóra també el de molècules líquides evaporades per unitat de temps i unitat de superfície; en canvi, si sols una part de les molècules incidents queda absorbida pel líquid, reflectint-se les altres per a continuar en estat gaseós, el nombre de molècules evaporades serà forçosament inferior a  $\frac{1}{4} N\bar{c}$ . Sols l'experiència pot decidir entre una o altra alternativa.

D'aquí es dedueix que la màxima quantitat de líquid evaporada per  $\text{cm}^2$  i seg. serà

$$G = \frac{1}{4} N\bar{m}\bar{c} = 43,75 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{M}{\delta}} p \quad [5]$$

on  $\delta$  és la temperatura absoluta del líquid, i  $p$  la tensió de vapor en  $\frac{\text{dines}}{\text{cm}^2}$ . En general caldrà multiplicar el segon

membre de l'expressió precedent per un factor  $\alpha < 1$ , que anomenarem *coeficient d'evaporació*.

Les investigacions realitzades amb el mercuri han pal·sat que les petites impureses de la superfície líquida exerceixen una influència considerabilíssima sobre el valor del coeficient d'evaporació, variant aquest des d'un valor inferior a  $\frac{1}{2000}$  al valor màxim teòric 1. Per a aconseguir aquest

màxim cal obtenir una superfície amb un grau extraordinari de puresa, cosa que ha obtingut Knudsen (\*) fent que aquesta superfície es renovi cada quatre segons aproximadament. Pera això col·locava el mercuri en una pipeta A (fig. 3) tancada en un vas C on es podia fer el buit. El mercuri queia de gota en gota de la punta de la pipeta i recorria el tub D d'uns 30 cm. de llargaria voltat d'aire líquid. Mentre la gota penjava de la punta de la pipeta i durant la seva caiguda, es verificava l'evaporació, i el vapor després es depositava damunt les parets del tub D formant un dipòsit especular. Es comptava el nombre de gotes que queien durant l'experiment, que durava uns 18 minuts, i es pesava la quantitat de mercuri depositada en el tub D en els 12 primers centímetres partint de la punta de la pipeta. Per a calcular la quantitat de mercuri evaporada per unitat de temps i unitat de superfície caldrà dividir el pes obtingut per

$$\int A dt = A_1 t + A_2 t_2 \cdot n$$

(\*) M. KNUDSEN, *Ann. d. Phys.*, 47, 697, 1915.

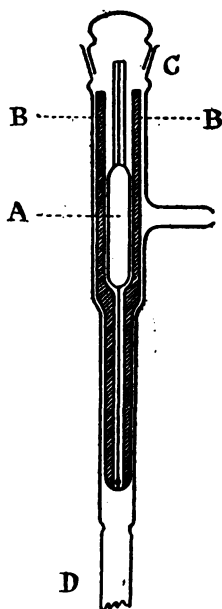


Fig. 3

on  $A$  és la superfície de la gota en un instant qualsevol,  $A_1$  el seu valor mitjà durant el temps en què es troba pendent de la punta,  $A_2$  l'àrea de la gota durant la caiguda,  $t$  el temps de durada de l'experiment,  $t_2$  el que emplea cada gota per recórrer els 12 cm. i  $n$  el nombre total de gotes. Els valors de  $t$ ,  $t_2$ ,  $n$  i  $A_2$  són fàcils de obtenir si s'admet que, durant la caiguda, la gota té la forma esfèrica. Per a trobar  $A$ , es va emprar un mètode cinematogràfic, fotografiant la gota en diversos instants del seu període de formació.

Com a resultat d'aquets amidaments s'obtingué:

Valor observat de  $G$  . . . . . 7,81 mgr.

Valor calculat per la fórmula [1]. 7,48 ▶

La diferència entre aquests dos nombres es pot explicar per errors d'observació i, per tant, procedint així, s'arriba a obtenir un coeficient d'evaporació igual a la unitat, és a dir, una superfície tal, que totes les molècules de vapor que incideixen al seu damunt queden captades pel líquid.