

CAP. V

DESIGUALTATS DE PRESSIÓ PRODUIDES PER DIFERENCIES DE TEMPERATURA

§ I.—REVISIÓ DE LES CONDICIONS D'EQUILIBRI. EN ELS GASOS

S'admet ordinàriament que, quan se té una massa gaseosa tancada en dos vasos units entre si, l'equilibri exigeix que la pressió sigui la mateixa en tots els punts de la massa, àdhuc variant la temperatura d'un indret a l'altre.

El primer experiment que palesa la influencia de les desigualtats de temperatura sobre la distribució de les pressions en una massa gaseosa, fou realisat per Bontemps (*), però, que nosaltres sapiguem, ningú no s'ha ocupat en tal treball. Reynolds (***) va estudiar ço que per ell fou anomenat *transpiració tèrmica* a través de plaques de guix i espuma de mar, explicant els seus resultats mitjançant la teoria cinètica i arribant a la relació següent entre les pressions i les temperatures en dos punts d'una massa gaseosa en equilibri:

$$\frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$$

(*) CH. BONTEMPS, *D'Almeida J. d. Phys.*, 3, 233, 1874.

(**) O. REYNOLDS, *Phil. Trans.*, 727, 1879.

Finalment, Maxwell (*) va estudiar la qüestió des d'un punt de vista purament teòric, arribant a aquesta conclusió: que en tubs estrets, quan existeix un gradient de temperatura es produeix, també, un gradient de pressió donat per la fórmula

$$\frac{dp}{dT} = 6 \frac{\eta}{\rho T} \frac{1}{R^2 + 4\zeta R}$$

Sembla cosa certa que Knudsen ignorava l'existència dels treballs esmentats, i sigui per això o perquè es proposava estudiar la qüestió des dels seus nous punts de vista, ha donat una nova teoria comprovant-la experimentalment.

De moment, el principi de la igualtat de la pressió és irreconciliable amb la teoria cinètica. En efecte: siguin els vasos representats en la figura 5 i mantinguts a temperatures T_1 i T_2 ($T_1 > T_2$); suposem provisionalment que

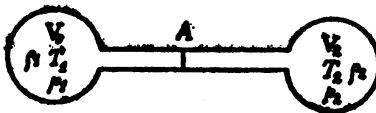


Fig. 5

el canvi de temperatura se verifica d'una manera brusca en una certa secció A del tub d'unió. Ja que la massa gaseosa es troba en equilibri, el nombre de molècules que atravessin A d'esquerra a dreta ha d'ésser igual al nombre de les que atravessin la dita secció en sentit oposat; per tant, segons [1] cap. I

$$N_1 \bar{c}_1 = N_2 \bar{c}_2 \quad [1]$$

i com que segons la fórmula [5]

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{N_1 \bar{c}_1^{-2}}{N_2 \bar{c}_2^{-2}}$$

es tindrà

(*) J. CLERK MAXWELL, *Phil. Trans.*, 231, 1879.

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{\bar{c}_1}{\bar{c}_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \quad [2]$$

en lloc de

$$\frac{p_1}{p_2} = 1$$

com exigeix la condició d'equilibri que, fins ara, aquí ha estat admesa.

Si la caiguda de temperatura es verifica d'una manera continua, no es pot assegurar, a priori, que el nombre de xocs per unitat de temps i unitat de superfície sigui $\frac{1}{4} N\bar{c}$, calent estudiar la qüestió en detall. Se suposarà que la caiguda de temperatura es realisa d'una manera continua de l'un vas a l'altre; aleshores les molècules que xoquen amb un element de paret del tub, procedents de l'esquerra, comunicaran a dit element de paret una quantitat de moviment distinta de la que comuniquen les que vénen de la dreta, puix la velocitat mitjana d'ambdós grups de molècules és distinta per procedir de punts que es troben a diferent temperatura. D'aquí resulta que, en l'estat d'equilibri l'element de paret és sotmès a una força tangencial que indica la existencia d'una major pressió on hi ha major temperatura.

El nombre de xocs dn que la unitat de superfície reb per unitat de temps en direccions contingudes en l'angle sòlid $d\omega$, l'eix del qual forma l'angle α amb la normal, és (§ 2, Cap. I):

$$dn = \frac{1}{4\pi} N\bar{c} \cos \alpha d\omega \quad [3]$$

on N i \bar{c} varien d'una manera continua d'un indret a l'altre del tub, veient-se fàcilment que, per terme mitjà, s'ha de donar a \bar{c} el valor que correspongui a un punt de l'eix

de l'angle sòlid que disti λ (recorregut lliure mitjà) de l'element de superfície.

Prenem un sistema d'eixos (fig. 6) que tinguin l'origen en l'element de superfície considerat, l'eix l en la direcció del tub i el z en la del normal. Sigui α l'angle que forma l'eix OA de l'angle sòlid amb l'eix de les z i β el que forma amb l'eix del tub. Aleshores, la velocitat mitjana que té de figurar en la fórmula [3] serà, si \bar{c} és la velocitat corresponent al lloc en què es troba l'element de superfície

$$\bar{c} + \frac{d\bar{c}}{dl} \lambda \cos \beta \quad [4]$$

quan l'angle sòlid es trobi a la

dreta del pla yz , i

$$\bar{c} - \frac{d\bar{c}}{dl} \lambda \cos \beta \quad [5]$$

si es troba a l'esquerra del dit pla.

La quantitat de moviment rebuda per la unitat de superfície en la direcció de l'eix l d'esquerra a dreta per efecte dels xocs de les molècules que arriben, en direccions donades per valors determinats de α i β , d'un costat i altre del pla yz , serà en virtut de les equacions [4] i [5] i recordant la hipòtesi fonamental feta en el § I, Cap. I,

$$dM' = -2mdn \frac{d\bar{c}}{dl} \lambda \cos^2 \beta$$

posant en lloc de dn el seu valor, i integrant, resulta

$$M' = -\frac{1}{16} Nmc\bar{c} \lambda \frac{d\bar{c}}{dl} \quad [6]$$

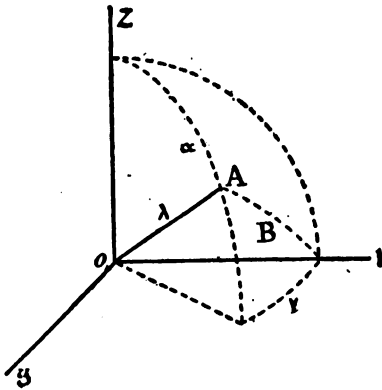


Fig. 6

En el càlcul precedent s'ha suposat que totes les molècules tenien la mateixa velocitat; en rigor, s'hauria d'aplicar la llei de Maxwell, resultant

$$M = - \frac{3\pi}{128} N m \bar{c} \lambda \frac{d\bar{c}}{dl} \quad [7]$$

o introduint el coeficient de frotament, mitjançant la fórmula [21] Cap. II, i la pressió, resulta

$$M = - \frac{3\pi\eta}{128 \cdot 0,30967} \frac{d\bar{c}}{dl} \quad [7']$$

Plantejada la qüestió en aquests termes, sols podem aspirar a obtenir un resultat aproximat, tant més a prop de la realitat com més petites siguin les dimensions del tub en comparació amb λ . En efecte: si el recorregut lliure mitjà és inferior al diàmetre del tub, la diferencia de pressió que es pot originar per la desigualtat de temperatura, produirà una corrent axial dirigida cap a les baixes pressions. Per efecte d'aquesta corrent, \bar{c} no tindrà el mateix valor en tots els punts d'una secció transversal; al contrari: com que dita corrent axial, que transporta molècules procedents del dipòsit calent, disminueix des de l'eix fins a les parets, les superfícies isoterms formaran un angle agut amb les parets del tub cap a la temperatura més baixa. Aquesta inclinació serà a l'ensens causa d'això, que les molècules que xoquen amb la paret procedents de l'esquerra siguin en mayor nombre que les que vénen de la dreta i, per tant, la quantitat de moviment rebuda per la paret és major que la calculada anteriorment. Posem

$$M = - k_1 \frac{3\pi\eta}{128 \cdot 0,30967} \frac{d\bar{c}}{dl} = - \frac{3\pi}{128} k_1 N m \bar{c} \lambda \frac{d\bar{c}}{dl} \quad [8]$$

on k_1 és un factor major que la unitat i que disminuirà, en augmentar λ , desde $\frac{4}{3}$ fins l'unitat.

Per a seguir endavant d'una manera general, Knudsen calcula la quantitat de moviment que rebrà el tub per efecte de les corrents que s'hi produeixen, si la temperatura fos la mateixa en tots indrets i existís només la caiguda de pressió. Com que el raonament té un caràcter aproximat en prescindirem. S'obté

$$B = \frac{3}{32} K_2 c \frac{ap}{R^2} \frac{dp}{dl}$$

on K_2 és una nova constant.

Escrivint ara la condició d'equilibri

$$2\pi R(M+B) + \pi R^2 \frac{dp}{dl} = 0$$

admetent una variació linial de la temperatura amb la longitud i fent ús de la fórmula de Sutherland (*) per a la variació del coeficient de viscositat amb la temperatura, resulta

$$\frac{dp}{dT} = \frac{0,00139 \frac{1 + \frac{c}{273} \frac{\eta_0}{\sqrt{\rho_3}} k_1}{1 + \frac{c}{T}}}{R + 32,07 \frac{\sqrt{\rho_0}}{\eta_0} \frac{1 + \frac{c}{T}}{1 + \frac{c}{273}} R^2 \frac{p}{T} K_2} \quad [9]$$

fórmula semblant a la obtinguda per Maxwell (§ 1), com es veu introduint el coeficient de lliscament ζ ([14], Cap. II).

§ 2. — CORRENT TÈRMICA MOLECULAR

La teoria precedent no s'aplica quan λ és gran en comparació amb el diàmetre del tub, es a dir, en el cas de la

(*) W. SUTHERLAND, *Phil. Mag.* (5) 36, 507, 1893; WINKELMANN I, 140f.

corrent molecular, puix cal tenir en compte l'efecte dels xocs de les molècules amb la paret, que fan que el trajecte recorregut en línia recta per una molècula tingui, per terme mitjà, un valor λ' menor que λ .

Per a calcular-lo observarem que una regió del tub on existeixen $\pi R^2 N$ molècules per unitat de longitud, el nombre de xocs mutuels és per unitat de temps

$$\pi R^2 N \frac{\bar{c}}{\lambda}$$

i el de xocs amb la paret

$$2\pi R \frac{1}{4} N \bar{c}.$$

El nombre total de xocs serà

$$\pi R^2 N \left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{2R} \right) \bar{c}$$

i els dels que experimenta una molècula

$$\left(\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{2R} \right) \bar{c}$$

i per tant

$$\lambda' = \frac{1}{\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{2R}}$$

Posant en [8] λ' en lloc de λ s'obté

$$M = - \frac{3\pi}{128} k_1 N m \bar{c} \frac{1}{\frac{1}{\lambda} + \frac{1}{2R}} \frac{d\bar{c}}{dl}$$

i com que un cop assolit l'estat d'equilibri

$$2\pi R M + \pi R^2 \frac{dp}{dl} = 0$$

resulta, tenint en compte que $\frac{\pi}{8} N m \bar{c}^2 = p$ i que $\frac{d\bar{c}}{\bar{c}} = \frac{1}{2} \frac{dT}{T}$

$$\frac{dp}{p} = \frac{3}{4} k_1 \frac{1}{1 + \frac{2R}{\lambda}} \cdot \frac{1}{2} \frac{dT}{T}$$

Si en aquesta expressió es fa $k_1 = \frac{4}{3}$ qu'és el valor que s'obté si es fa $2R$ molt petit comparat amb λ i es posa en lloc de λ el valor deduit de [21, Cap. II], es pot integrar i resulta

$$\log \frac{p_1}{p_2} = \frac{1}{2} \log \frac{cT_1 + 2Rp}{cT_2 + 2Rp} \quad [10]$$

que es pot comprovar experimentalment.

Si es prescindeix de la variació de λ amb la temperatura resulta

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{1 + \frac{2R}{\lambda}} \quad [11]$$

que en cas de poder despreciar R enfront de λ es converteix en

$$\frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} \quad [12]$$

és a dir, la mateixa expressió que la obtinguda en el supòsit d'un canvi bruscat de temperatura, que coincideix també amb la de Reynolds (§ 1).

La comprovació més directa de les fórmules [10], [11] i [12] l'ha realitzada Knudsen utilitzant un tub de vidre de 7,5 mm. de diàmetre que duia en son interior pols de magnesia comprimit entre dos taps foradats d'asbest. El tub fou omplert d'hidrogen a la pressió de 0,3000 mm. de mercuri i els seus extrems, mantinguts elèctricament a temperatures que diferien en uns 220°, estaven en comunicació amb sengles manòmetres de Mc. Leod. Es va pendre les pressions de temps en temps i es va observar que tendien cap a valors límits que, obtinguts per extrapolació i fetes algunes correccions, resultaren ésser

per tant, $p_1 = 0,3468$ $p_2 = 0,2628$

$$\frac{p_1}{p_2} = 1,320$$

De la observació de temperatura es va deduir que

$$\sqrt{\frac{T_1}{T_2}} = 1,329$$

En una altra serie de experiments realisada també amb hidrogen a una pressió 13 vegades major i el mateix aparell, es va obtenir una discrepància molt més gran, cosa natural, puix en aquest cas λ no és gran enfront del diàmetre dels porus. En canvi, si mitjançant els resultats experimentals es calcula $2R$ en la fórmula [11] s'obté $2R = 0,00068$, és a dir, el tap de magnesia és equivalent a un tub d'aquest diàmetre, i aleshores, si amb aquest valor de $2R$ i $\lambda = 0,048$ cm., que és el valor corresponent a l'hidrogen en les condicions del primer experiment, es calcula novament $\frac{p_1}{p_2}$ mitjançant la fórmula [11] s'obté

$$\frac{p_1}{p_2} = 1,318$$

que coincideix perfectament amb el nombre

$$\frac{p_1}{p_2} = 1,320$$

obtingut directament.

Del que deixem exposat es dedueix que la corrent d'un gas a través d'un tub o d'un còs porós en el qual existeix una caiguda de temperatura, segueix lleis anàlogues a les d'una corrent elèctrica en un circuit on existeix una força electromotriu. Així, per exemple, si tenim dos dipòsits units per un tub, i a pressions diferents, $p_1 > p_2$, si augmentem p_1 amb objecte d'augmentar el flux, aquest

augment de pressió va acompanyat d'un augment de temperatura en el primer dipòsit, el qual augment tendeix a l'ensens a produir una corrent que vagi en sentit contrari que la motivada per la variació de pressió, és a dir, es produeix un efecte anàleg al de l'autoinducció. Ultra això, si tenim dos aparells com l'anterior col·locats l'un al costat de l'altre, i en l'un (circuit primari) produim un canvi en les pressions, les variacions consegüents de temperatura es trasmeten a l'altre (circuit secundari) originant una corrent que, evidentment va en sentit contrari que la produïda en el circuit primari; es pot dir, per tant, que es produeix una inducció mutua (*).

§ 3.—CORRENT TÈRMICA DE FROTAMENT

Quan el recorregut lliure mitjà és molt petit envist les dimensions del tub d'unió, no cal esperar que sigui vàlida la teoria anterior, com se veu sense altra cosa que considerar que en el cas extrem, quan el tub d'unió és de gran secció la pressió és uniforme, és a dir

$$\frac{p_1}{p_2} = 1 \quad \text{en lloc de} \quad \frac{p_1}{p_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$$

Hem de tornar, per tant, a la fórmula [9] que serveix precisament quan λ no és gran comparat amb el diàmetre del tub. Despreciant en aquesta fórmula el primer terme del denominador (R) envers el segon que conté R^2 , s'obté

$$p dp = \frac{0,00139}{32,07} \left(\frac{1 + \frac{c}{273}}{1 + \frac{c}{T}} \right)^2 \frac{\eta_0^2}{\rho_0} \frac{1}{R^2} \frac{k_1}{K_2} T dT.$$

(*) Cal advertir que ja l'any 1874 Bontemps va realitzar (l. cit.) un experiment del qual dedueix analogies entre el flux d'un gas y una corrent elèctrica, bastantment semblants a les donades per Knudsen, però els seus raonaments no semblen prou lògics.

El factor entre parèntesi varia poc amb la temperatura i es pot substituir pel seu valor mitjà. Fent $\frac{h_1}{K_2} = K$ i

$$c = \frac{K}{0,30967} \left(\frac{1 + \frac{c}{273}}{1 + \frac{c}{T}} \right)^2 \frac{\eta_0^2}{\rho_0 R^2}$$

i integrant, resulta

$$p_1^2 - p_2^2 = c \frac{T_1^2 - T_2^2}{273^2}$$

La constant K val 2,3 aproximadament.

Per a les comprovacions experimentals s'ha empleat una serie de tubs de 5 cm. de llargada alternativament prims i gruixuts, tenint els primers un diàmetre de 0,374 mm. i els segons de 10,2 mm. i tots ells una longitud de 5 cm. S'havia escalfat les unions, una si i altra no mitjançant un fil de platí recorregut per una corrent elèctrica i la diferencia de temperatura entre les unions fredes i les calentes és determinada mitjançant un termoelement, resultant ser d'uns 300°. La diferencia de pressions era amidada posant en comunicació els extrems del tub en cada una de les branques d'un manòmetre de mercuri en el qual les lectures eren realitzades pel mètode del contacte òptic de Prytz (*).

Els resultats obtinguts estan perfectament d'acord amb la fórmula anterior per a tots els valors de la pressió superiors a 5 cm. de mercuri.

§ 4. — EL MANÒMETRE ABSOLUT DE KNUDSEN

La dependència que, segons ço que acabem de dir, existeix entre la pressió i la temperatura d'una massa ga-

(*) K. PRYTZ, *Ann. d. Phys.* 16, 735, 1905.

seosa en equilibri tancada en un vas de dimensions petites envist del recorregut lliure mitjà, constitueix el fonament d'un aparell important que Knudsen anomena *manòmetre absolut* perquè les seves indicacions són independents de la obtenció d'un buit més o menys perfecte. Com que, segons ha demostrat Smoluchowski (*), la teoria de Knudsen no és acceptable, no farem més que indicar el fonament d'aqueix aparell.

Suposem que en el si d'una massa gaseosa hom posa dues làmines planes paral·leles i la distancia de les quals sigui molt petita envers λ . Una de les làmines és a la temperatura T_1 i l'altra a la temperatura T_2 igual a la de la resta de la massa gaseosa. Si s'admet que a la temperatura del gas entre les làmines és la mitjana de les temperatures de les làmines, aleshores entre la pressió K' en l'espai interlaminar i la pressió p del restant de la massa gaseosa, existirà la relació [12]

$$\frac{K'}{p} = \sqrt{\frac{T_1 + T_2}{2T_2}}$$

o bé, si T_1 i T_2 són poc diferents entre si,

$$\frac{K'}{p} = \sqrt{1 + \frac{T_1 - T_2}{2T_2}} = 1 + \frac{T_1 - T_2}{4T_2}$$

i per efecte d'aquesta diferencia de pressions, cada làmina estarà sotmesa a una força que tendirà a separar-les i per cm.^2 valdrà

$$K = K' - p = p \cdot \frac{T_1 - T_2}{4T_2}$$

i per tant, la mesura de la força K i de les temperatures de les làmines permet calcular p .

(*) *Ann. d. Phys.*, 35, 983, 1911.

Entre les diverses formes donades a aquest aparell, la més pràctica és la següent (fig. 7):

AA és un tub de vidre de 1,4 cm. que en porta soldat en son interior un altre de més petit BB. Aquest tub porta una cara plana C davant de la qual hi ha la làmina de mica D pendent de dos fils de seda. El tub AA es pot escalfar mitjançant una corrent d'aigua a temperatura coneguda.

En començar la determinació, el bany conté aigua freda a temperatura coneguda, determinant-se la posició de la làmina pel mitjà d'un microscopi. Es fa circular ràpidament aigua calenta a temperatura també coneguda i aleshores, en escalfar-se C, creix la pressió entre D i C i la làmina es desvia. D'aquesta desviació i del coneixement de les temperatures es dedueix la pressió en l'interior del vas A. En una determinació, feta amb aquest aparell, de la tensió del vapor de mercuri a 13,5° s'obtingué $0,88 \frac{\text{dines}}{\text{cm.}^2}$ mentre que, segons les determinacions fetes anteriorment per altre procediment havien d'ésser $0,87 \frac{\text{dines}}{\text{cm.}^2}$.

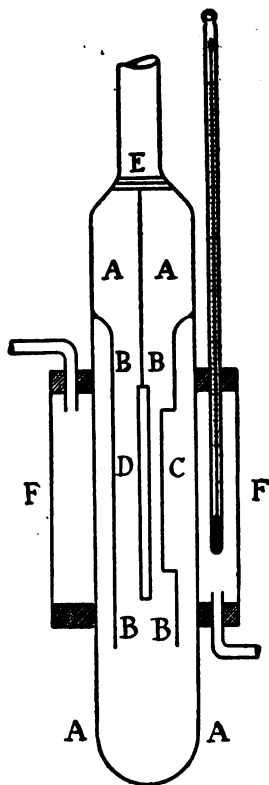


Fig. 7

Aquest aparell, mitjançant lectures fetes amb un mirall, dona per a una pressió de $0,485 \frac{\text{dines}}{\text{cm.}^2}$ i una diferència de temperatures de 37°, una desviació de 226 mm.

Cada mil·límetre correspon, per tant, a una pressió de $0,002 \frac{\text{dines}}{\text{cm.}^2}$ o $1,5 \cdot 10^{-6}$ mm. de mercuri. Una diferència major de temperatures o una força directriu de la placa més petita, donarien una major sensibilitat.

Per a pressions inferiors a la mil·lèsima de mil·límetre de mercuri, ja no es pot emprar l'aparell com a manòmetre absolut, però en canvi és tanta la seva sensibilitat que probablement permetrà amidar pressions tan petites com sigui possible d'obtenir.