

## CAP. VI

# CONDUCTIVITAT CALORÍFICA DELS GASOS

### § I. — CANVI D'ENERGÍA ENTRE LES MOLÈCULES GASEOSES I UNA PARET

Com ja és sabut, la teoria cinètica explica la conducció del calor pels gasos, admetent que les molècules gaseoses en xocar amb les molècules d'un còs sòlid a una temperatura major o menor que la del gas, adquireixen una velocitat superior o inferior respectivament a la que tenien. Si recordem la hipòtesi fonamental establerta en el Cap. I, § 1, sobre la naturalesa del xoc d'una molècula gaseosa amb una paret sòlida, i segons la qual la direcció d'emergència és completament independent de la d'incidència, sembla la cosa més probable que les molècules gaseoses recorrin en l'interior del sòlid un camí llarg i complicat, xocant amb gran nombre de molècules sòlides i, per tant, en abandonar el còs sòlid hauràn adquirit per complet la seva temperatura. No obstant, Kundt i Warburg primer i Smoluchowski després d'una manera experimental, demostraren l'existència d'un salt de temperatura entre la paret i el gas, el valor de la qual és major per a l'hidrogen que per a l'aire, com si per la menor

massa molecular del primer l'intercanvi d'energia amb la paret fos més imperfecte. Ens veiem, per consegüent, obligats a admetre que les molècules gaseoses no adquireixen, en general, per efecte d'un xoc amb un sòlid, la temperatura d'aquests, i, per tant, sembla lògic suposar que una molècula gaseosa sols entra en col·lisió amb un nombre petit de molècules sòlides; si, a més, volem conservar la hipòtesi citada anteriorment, hem de suposar que mitjançant un xoc únic o un petit nombre de xocs d'una molècula gaseosa amb molècules sòlides, pot adquirir la primera una direcció completament independent de la d'incidència. Classificarem les superfícies dels cossos en *absolutament mats* i *imperfectament mats*. En les primeres, per a cada topada de la molècula gaseosa amb la paret, el nombre de xocs amb les molècules sòlides és, per terme mitjà, tan considerable, que les primeres abandonen la paret amb les velocitats que posseirien en l'estat d'equilibri a la temperatura del sòlid. En les segones, la massa gaseosa posseeix al contrari, després del xoc, una temperatura distinta de la de la paret.

## § 2.—TEORÍA DE LA CONDUCCIÓ CALORÍFICA DELS GASOS ENTRE PARETS ABSOLUTAMENT MATS

Els intercanvis d'energia entre una molècula gaseosa i un sòlid es realitzen, per una banda, mercès a l'energia cinètica que poseeix la primera per efecte del seu moviment de translació, i ultra això, per l'energia dels moviments dels àtoms que la integren. Considerem primer l'energia de la primera especie (fig. 8).

Per suposar-se les superfícies perfectament mats, les molècules després d'haver xocat amb A, posseiràn una

velocitat mitjana  $\bar{c}_1$  que serà la corresponent a una massa gaseosa en equilibri a la temperatura  $T_1$ ; ultra això, totes les direccions són igualment probables i en cada una les velocitats es distribuiràn segons la llei de Maxwell. Sigui  $dN_1$  el nombre de molècules que, després del xoc amb  $A_1$  i per unitat de volum, posseeixen velocitats compreses entre  $c_1$  i  $c_1 + dc_1$ . Si aquestes molècules es moguessin igualment en tots sentits, el nombre de les que xocaríen amb  $A_2$  per unitat de temps i unitat de superfície fóra

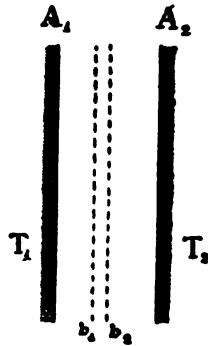


Fig. 8

$\frac{1}{4} c_1 dN_1$  (Cap. I, § 2); però com que, en cada direcció, les molècules considerades van només de  $A_1$  a  $A_2$ , el nombre serà  $\frac{1}{2} c_1 dN_1$ . Si les molècules quedaven retingudes per la paret, l'energia comunicada a aquesta per efecte del xoc valdria

$$dE_1 = \frac{1}{2} c_1 dN_1 \cdot \frac{1}{2} m c_1^2$$

on  $m$  és la massa de cada molècula.

Substituint en aquesta expressió  $dN_1$  pel seu valor donat per la llei de Maxwell

$$dN_1 = \frac{4N_1}{\sqrt{\pi\alpha_1^3}} c_1^2 e^{-\frac{c_1^2}{\alpha_1^2}} dc_1$$

on  $\alpha_1 = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \bar{c}_1$  és la velocitat més probable, i integrant resulta

$$E_1 = \frac{\pi}{8} m N_1 \bar{c}_1^3$$

Analògament, la placa  $A_1$  rebrà per  $\text{cm.}^2$  i per segon l'energia  $E_2$

$$E_2 = \frac{\pi}{8} m N_2 c_2^{-3}$$

i com que aquesta energia és precisament la que posseïen les molècules després de llur xoc amb  $A_2$ , la quantitat d'energia  $E_T$  adquirida per la dita placa per  $\text{cm.}^2$  i per segon i procedent de l'energia de translació de les molècules, valdrà

$$E_T = \frac{\pi}{8} m (N_1 c_1^{-3} - N_2 c_2^{-3})$$

Ara doncs, com que cada molècula xoca alternativament amb una i altra làmina, el nombre de xocs per  $\text{cm.}^2$  serà el mateix per a ambdúes, i per tant

$$N_1 \bar{c}_1 = N_2 \bar{c}_2 = \frac{1}{2} N \bar{c}$$

on  $N$  i  $\bar{c}$  es refereixen a l'espai que envolta les plaques, i per tant

$$E_T = \frac{\pi}{16} N m \bar{c} (c_1^{-2} - c_2^{-2}) \quad [1]$$

Finalment, tenint en compte que

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \sqrt{\frac{T}{273}} \frac{1}{\sqrt{\rho_0}}$$

es té

$$E_T = \sqrt{\frac{2}{\pi}} p \frac{1}{\sqrt{\rho_0}} \frac{T_1 - T_2}{\sqrt{273} T} \quad [2]$$

Per a calcular ara l'energia que reb la placa  $A_2$  procedent dels moviments dels àtoms en les molècules gaseoses, admet Knudsen que, essent, en una massa gaseosa en equilibri, proporcionals l'energia de translació  $e_1$  i l'energia atòmica  $e_2$ , de tal manera que (\*)

(\*) JEANS, *The Dynamical Theory of Gases*, 2 ed., p. 198.

$$e_2 = (K - 1) e_1 \quad K = \frac{\frac{2}{3}}{\frac{C_p}{C_v} - 1}$$

la dita proporcionalitat es compleix també, per terme mitjà, entre les energies d'ambdúes espècies comunicades per una molècula gaseosa a la paret. Per tant, si l'energia comunicada, per terme mitjà, en un xoc, procedent de l'energia de translació val  $\frac{1}{2} mc_1^2$ , la procedent de l'energia atòmica valdrà, també per terme mitjà  $\frac{1}{2} mc_1^2 (K - 1)$ , i com que el nombre de xocs per  $\text{cm}^2$  i per segón val  $\frac{1}{2} N_1 \bar{c}_1$ , resultarà

$$E_1' = \frac{1}{4} mc_1^2 (K - 1) \bar{c}_1 N_1$$

i anàlogament

$$E_2' = \frac{1}{4} mc_2^2 (K - 1) \bar{c}_2 N_2$$

i per tant l'energia que queda en la placa procedent dels moviments atòmics de les molècules gaseoses valdrà

$$E_A = \frac{1}{8} m (K - 1) N \bar{c} (\bar{c}_1^2 - \bar{c}_2^2)$$

o bé

$$E_A = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{2}{\pi}} (K - 1) p \frac{1}{\sqrt{\rho_0}} \frac{T_1 - T_2}{\sqrt{273T}} \quad [3]$$

L'energia total adquirida per la placa en un segón i per  $\text{cm}^2$  valdrà

$$E = E_T + E_A = \frac{1}{4} \frac{\frac{C_p}{C_v} + 1}{\frac{C_p}{C_v} - 1} \sqrt{\frac{2}{\pi}} p \frac{1}{\sqrt{\rho_0}} \frac{T_1 - T_2}{\sqrt{273T}} \quad [4]$$

o bé, introduint la massa molecular  $M$  mitjançant la fórmula

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

$$E = 1819,2 \frac{\frac{C_p}{C_v} + 1}{\frac{C_p}{C_v} - 1} \rho \frac{T_1 - T_2}{\sqrt{MT}} \text{ erg.} =$$

$$43,46 \cdot 10^{-6} \frac{\frac{C_p}{C_v} + 1}{\frac{C_p}{C_v} - 1} \rho \frac{T_1 - T_2}{\sqrt{MT}} \text{ (cal. g.)} \quad [5]$$

L'amidament directe de  $E$  és difícil per la influencia de la radiació, i per aquesta raó, Knudsen introdueix la magnitud  $\varepsilon = \frac{\Delta E}{\Delta \rho \Delta T}$  que anomena *conductivitat molecular* del gas. Es té

$$\varepsilon = 1819,2 \frac{\frac{C_p}{C_v} + 1}{\frac{C_p}{C_v} - 1} \frac{1}{\sqrt{MT}} \text{ (erg.)} =$$

$$43,46 \cdot 10^{-6} \frac{\frac{C_p}{C_v} + 1}{\frac{C_p}{C_v} - 1} \frac{1}{\sqrt{MT}} \text{ (cal. g.)} \quad [6]$$

Prenent per a  $\frac{C_p}{C_v}$  els nombres de Summer i Pringsheim es té

Hidrogen.....	$\varepsilon = 10,968 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{273}{T}}$ (cal. g.)
Oxigen.....	$2,803 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{273}{T}}$ »
Anhídrid carbònic...	$3,045 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{273}{T}}$ »

§ 3.—TEORÍA DE LA CONDUCTIVITAT MOLECULAR DELS GASOS ENTRE PARETS IMPERFECTAMENT MATS. COEFICIENT D'ACOMODACIÓ.

Sigui dues làmines a les temperatures  $T_1$  i  $T_2$ ; si les superfícies són imperfectament mats, les molècules les abandonen sense haver adquirit les velocitats mitjanes que correspondrien a les temperatures de las plaques, és a dir, que el grup de molècules que procedeix de la placa calent  $A_1$  poseeix una velocitat mitjana  $\bar{c}'_1$  que és inferior a la velocitat mitjana  $\bar{c}_1$  relativa a una massa gaseosa a la temperatura  $T_1$  i, anàlogament, les molècules que han xocat amb  $A_2$  posseeixen una velocitat mitjana  $\bar{c}'_2$  superior a la  $\bar{c}_2$  que tindrien si estiguessin en equilibri tèrmic amb  $A_2$ .

Per tant, per als efectes de l'intercanvi d'energia entre les molècules gaseoses i les làmines, tot passa com si aquestes estiguessin a les temperatures  $T'_1$  i  $T'_2$  corresponents a les velocitats mitjanes  $\bar{c}'_1$  i  $\bar{c}'_2$  i per consegüent, segons l'equació [I], l'energia acumulada per la placa  $A_2$  per  $\text{cm.}^2$  i per según valdrà

$$E'_T = \frac{\pi}{16} Nm \bar{c} \left( \bar{c}'_1{}^2 - \bar{c}'_2{}^2 \right)$$

i si fem

$$\bar{c}'_1{}^2 - \bar{c}'_2{}^2 = K_1 \left( \bar{c}_1{}^2 - \bar{c}_2{}^2 \right)$$

tindrem

$$E'_T = \frac{\pi}{16} Nm \bar{c} K_1 \left( \bar{c}_1{}^2 - \bar{c}_2{}^2 \right) = K_1 E_T$$

on  $E_T$  correspon al cas en què les parets siguin perfectament mats. D'aquí es dedueix que el coeficient de con-

ductivitat molecular  $\epsilon_{11}$  d'una massa gaseosa entre parets imperfectament mats, d'igual naturalesa, és donat per

$$\epsilon_{11} = K_1 \epsilon = \frac{\bar{c}_1'^2 - \bar{c}_2'^2}{\bar{c}_1 - \bar{c}_2} \epsilon \quad [7]$$

essent  $\epsilon$  el coeficient de conductivitat molecular entre parets mats.

La velocitat mitjana  $\bar{c}_1'$  amb què les molècules abandonen la placa  $A_1$ , dependrà evidentment de la naturalesa i temperatura de la dita placa i de la velocitat  $\bar{c}_2'$  que tenien les molècules abans del xoc. Si expressem aquesta dependència per

$$\bar{c}_1' = a\bar{c}_1 + b\bar{c}_2'$$

com que en el cas en què les molècules tinguessin abans del xoc la mateixa temperatura de la placa, la conservarien després, s'haurà de verificar que si  $\bar{c}_2' = \bar{c}_1$ , també  $\bar{c}_1' = \bar{c}_1$  i per tant  $a + b = 1$ , amb la qual cosa

$$\bar{c}_1' = \bar{c}_2' + a(\bar{c}_1 - \bar{c}_2')$$

Es designat  $a$  amb el nom de *coeficient d'acomodació* (\*).

Si les plaques són d'igual naturalesa i grans envist la seva distància, s'haurà de tenir anàlogament

$$\bar{c}_2' = \bar{c}_1' + a(\bar{c}_2 - \bar{c}_1')$$

Sumant i restant les dues últimes equacions s'obté respectivament

$$\bar{c}_1' + \bar{c}_2' = \bar{c}_1 + \bar{c}_2$$

$$\bar{c}_1' - \bar{c}_2' = \frac{a}{2-a} (\bar{c}_1 - \bar{c}_2)$$

(\*) El coeficient d'acomodació està relacionat amb el *coeficient d'igualació*  $\beta$ , introduït per Smoluchowski anteriorment per la fórmula  $a = 1 - \beta$ .



i multiplicant aquestes últimes

$$\overline{c_1'^2} - \overline{c_2'^2} = \frac{a}{2-a} (\overline{c_1^2} - \overline{c_2^2})$$

Comparant aquest resultat amb l'equació que ha servit per a definir  $K_1$ , es té

$$K_1 = \frac{a}{2-a}$$

i aleshores

$$\varepsilon_{11} = \frac{a}{2-a} \varepsilon$$

D'aquesta equació es pot deduir  $a$  si es calcula teòricament, mitjançant l'equació [6], el valor de  $\varepsilon$  i es determina experimentalment el de  $\varepsilon_{11}$ . No obstant, aquesta comprovació experimental topa amb grans dificultats, i per aquesta causa cal aplicar la teoria anterior a altres casos de més interès pràctic.

Siguin dos cilindres o dues esferes concèntriques de radi molt diferent. Així com en el cas de les plaques paral·leles cada molècula xocava alternativament amb la una i l'altra, en el cas actual, cada molècula xocarà un gran nombre de vegades amb la paret interior de l'esfera gran  $A_1$  per cada vegada que incideixi sobre la petita  $A_2$ , de manera que el grup que incideixi damunt d'aquesta posseirà la mateixa velocitat que si  $A_1$  fos mat, és a dir,  $\overline{c_1'} = \overline{c_1}$  mentre el grup que abandona  $A_2$  sortirà amb la velocitat

$$\overline{c_2'} = \overline{c_1'} + a(\overline{c_2} - \overline{c_1})$$

En aquest no es verifica d'una manera rigorosa que  $\overline{c_1'} + \overline{c_2'} = \overline{c_1} + \overline{c_2}$ , puix  $\overline{c_1'} = \overline{c_1}$  i  $\overline{c_2'} \neq \overline{c_2}$ . No obstant, si la diferència de temperatura i, per tant,  $\overline{c_2} - \overline{c_1}$  és molt petita, com que  $\overline{c_2'}$  ha d'estar comprès entre  $\overline{c_1}$  i  $\overline{c_2}$  es pot

admetre que difereix de  $\bar{c}_2$  suficientment poc perquè l'equació en qüestió sigui vàlida, i aleshores

$$\bar{c}_2' - \bar{c}_1' = a (\bar{c}_2 - \bar{c}_1) \quad [8]$$

que pot servir per a definir el coeficient d'acomodació  $a$ .

L'experiència confirma que aquesta equació es compleix qualsevolga que sigui la diferència de temperatures, i comparant amb [7] resulta que la conductivitat molecular d'una massa gaseosa que es troba entre una paret el poder d'acomodació de la qual és  $a$  i una altra de perfectament mat, és donada per

$$\epsilon_{\text{I}\alpha} = a\epsilon \quad [9]$$

o bé

$$\epsilon_{\text{I}\alpha} = (2-a)\epsilon_{\text{II}}$$

L'equació [9] permet definir el coeficient d'acomodació d'una superfície com a la relació entre la quantitat de calor que perd una petita porció d'aquella, col·locada a l'interior d'una cavitat i la que perdria una superfície d'iguals dimensions i en les mateixes circumstàncies, però perfectament mat.

Eliminant  $a$  entre les dues últimes equacions resulta la següent relació entre les conductivitats moleculars fins aquí definides:

$$\frac{2}{\epsilon_{\text{I}\alpha}} = \frac{1}{\epsilon_{\text{II}}} + \frac{1}{\epsilon}$$

Si la massa gaseosa es troba continguda entre dos cilindres concèntrics de radis  $r$  i  $R$ , Knudsen demostra que la conductivitat val

$$\begin{aligned} \epsilon_{rR} &= \epsilon a \frac{r}{R} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1-(1-a)^n}{1-(1-a)^{n+1}} \left(1-\frac{r}{R}\right)^{n-1} = \\ &= \epsilon a \left[ 1 - \frac{r}{R} a \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{(1-a)^n}{1-(1-a)^{n+1}} \left(1-\frac{r}{R}\right)^{n-1} \right] \quad [10] \end{aligned}$$

fórmula que ha empleat per a comprovar la teoria precedent. Per a això amida  $\epsilon_{rR}$  empleant successivament dos cilindres exteriors de radis  $R_1$  i  $R_2$  i de [10] dedueix dues equacions que li permeten calcular  $a$  i  $\epsilon$ . D'aquesta manera, empleant superfícies de vidre i realisant l'experiment amb hidrogen a la pressió de  $5 \frac{\text{dina}}{\text{cm.}^2}$ , obtingué

$$a=0,26 \quad \epsilon \text{ (observat)}=11,1 \cdot 10^{-6}$$

mentre que l'equació [6] dóna  $\epsilon = 11,0 \cdot 10^{-6}$ , és a dir, una concordança major del que era d'esperar. Calculats  $a$  i  $\epsilon$ , els altres coeficients es calculen per les fórmules [8] i [9] resultant

Conductivitat entre dues superfícies mats.	$\epsilon = 10,96 \cdot 10^{-6}$
»    »    vidre i superfície mat.	$\epsilon_{r\alpha} = 2,90 \cdot 10^{-6}$
»    »    »    i vidre.....	$\epsilon_{r1} = 1,67 \cdot 10^{-6}$

ço que palesa la influencia de la naturalesa de les superfícies sobre la conductivitat dels gasos (Nota II).

Experiments realisats amb fil de platí han palesat també la influencia de la naturalesa de la superfície i del gas. Heusaquí els resultats obtinguts:

	Hidrogen		Oxigen		Anhidrid carbònic	
	$\epsilon_{rR}$	$a$	$\epsilon_{rR}$	$a$	$\epsilon_{rR}$	$a$
Fil de platí blanc ..	3,423	0,358	2,186	0,835	2,479	0,868
Fil de platí dèbilment ennegrit.....	5,121	8,556	2,458	0,927	2,738	0,945
Fil de platí fortament ennegrit.....	6,230	0,712	2,530	0,956	2,822	0,975

Es veu que per a l'oxigen i l'anhidrid carbònic el coeficient d'acomodació s'atança molt a son valor màxim i, per tant, es pot admetre que es té per a aquests gasos una superfície mat mitjançant platinatge electrolític. Això té gran interès perquè l'únic cas en que s'ha obtingut resultats concordants amb la teoria cinètica sense necessi-

tat d'apel·lar al coeficient d'acomodació; fent ús d'aquesta magnitud, la concordança és millorada. Així per a un fil de Wollaston i hidrogen s'ha trobat el següents valors de  $\epsilon_1 \alpha$ ,  $\epsilon$ ,  $a$  i  $\alpha$ .

Temp.	$\epsilon_1 \alpha 10^6$	$\epsilon 10^6$	$a$	$\alpha$
0°	0,0512/o	10,97	0,350	— 0,00093
— 79,5°	0,0653/o	13,03	0,376	— 0,00108
— 192°	0,1135/o	20,13	0,423	

La teoria precedent de la conductivitat molecular entre un fil i un glob de vidre exigeix que la pressió sigui bastant petita perquè el recorregut lliure mitjà sigui gran amb relació a les dimensions del fil. La teoria és plenament confirmada per l'experiència fins a pressions de  $1000 \frac{\text{din}}{\text{cm}^2}$ .

El coeficient d'acomodació varia amb la temperatura. Com a primera aproximació es pot posar

$$a_t = a_0 (1 + \alpha t)$$

#### § 4.—EL MANÒMETRE DE FIL CALENT

Dels experiments anteriors es dedueix que la quantitat de calor conduïda a través d'un gas enrarit és quasi exactament proporcional a la pressió. Aquesta propietat ha servit de fonament a un interessant aparell que Knudsen anomena *manòmetre de fil calent* (Hitzdrahtmanometer).

Aquest manòmetre consisteix (fig. 9) en un fil de Wollaston *aa*, la considerable longitud del qual (9,67 cm.) fa que la quantitat de calor que perd pels extrems és només una petita fracció de la que irradija i condueix a

través de la seva superfície. Aquest fil de Wollaston es manté tens damunt un bastidor de platí que serveix també per enviar una corrent elèctrica a través d'aquell. Tot això és tancat dins d'un glob de vidre atravesat pels fils que condueixen la corrent i que du un tub que el posa en comunicació amb el dipòsit del qual es tracta de mesurar la pressió.

El glob de vidre se submergeix en un termosta a una temperatura pròxima a la de l'ambient i el fil de Wollaston es manté, mitjançant la corrent elèctrica a una temperatura superior en uns  $50^{\circ}$ . Per l'amidament de la resistència del fil de Wollaston i de la diferència de potencial en sos extrems, s'arriba a conèixer la quantitat de calor  $Q$  que perd el fil per segón. De la mida de  $Q$  s'obté el valor de la pressió mitjançant una graduació previa de l'aparell que es realisa introduint el gas, del qual s'ha de mesurar la pressió, a pressions conegudes, valent-se per a això d'un sistema de pipetes que consisteix en un tub amb una serie de dipòsits alternativament grans i petits, separats per claus. Un dels extrems es posa en comunicació amb el manòmetre de fil, es fa el buit de la manera més perfecta que es pugui i tancant les claus s'introdueix en el primer dipòsit del sistema de pipetes, que és dels petits, gas a una pressió coneguda; obrint les claus següents, s'expansiona el gas, disminuint la seva pressió en una proporció que és coneguda, mentre siguin coneguts els volums dels dipòsits. D'aquesta manera, i coneixent també el volum del glob del manòmetre, es pot obtenir en aquest la pressió que es desitgi.

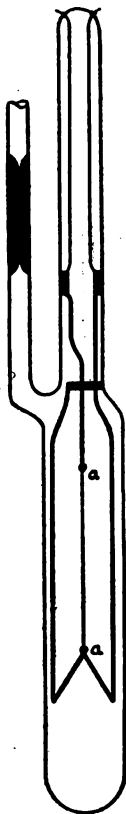


Fig. 9

§ 5. — CONDUCTIVITAT DELS GASOS PER A  
GRANS PRESSIONS

Sien  $A_1$  i  $A_2$  (fig. 10) dues plaques metàl·liques de temperatures respectivament  $T_1$  i  $T_2$ , essent  $T_1 > T_2$ . Suposem que la distància  $b$  entre les plaques és gran en relació amb el recorregut lliure mitjà  $\lambda$ . Col·loquem entre  $A_1$  i  $A_2$  dos plans  $C_1$  i  $C_2$  paral·lels a aquells i amb una distància petita en relació amb el recorregut lliure mitjà. Segons la teoria precedent, la quantitat de calor  $Q$  que, per centímetre quadrat i per segon, passa de la una a l'altra placa serà:

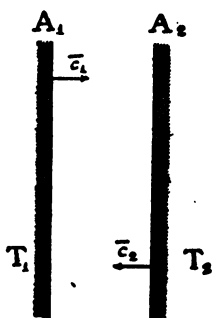


Fig. 10

$$Q = \epsilon p (t_1 - t_2)$$

En aquesta expressió,  $t_1$  representa la temperatura del grup de molècules que atravessen la placa  $C_1$  d'esquerra a dreta i  $t_2$  la del grup de molècules que atravessen  $C_2$  de dreta a esquerra. Evidentment  $t_1$  és superior a la temperatura de la capa  $C_1$ , puix les molècules que atravessen aquesta capa de dreta a esquerra posseeixen una velocitat mitjana inferior a les que es mouen d'esquerra a dreta; per una raó anàloga  $t_2$  és inferior a la temperatura de la capa  $C_2$ . Per consegüent, per a trobar dues capes de temperatures  $t_1$  i  $t_2$  respectivament, hem de recórrer a esquerra i dreta de les plaques una distància  $x$  que ha d'ésser proporcional al recorregut lliure mitjà. Així  $2x = k\lambda$ , on  $k$  tindrà el mateix valor per a tots els gasos si el canvi de velocitats per efecte dels xocs es verifica en tots de la mateixa manera. Si

suposem que la temperatura varia linialment i que la distancia entre  $c_1$  y  $c_2$  és molt petita envers de  $x$ , es tindrà

$$t_1 - t_2 = \frac{dt}{dx} \cdot 2x = k\lambda \frac{dt}{dx} \quad [11]$$

i per tant

$$Q = \epsilon p k \lambda \frac{dt}{dx}$$

d'on resulta que el coeficient de conductivitat val

$$\kappa = \epsilon p k \lambda \quad (\text{erg.})$$

o b', posant en lloc de  $\epsilon$  el seu valor [6] i expressant  $p\lambda$  en funció del coeficient de viscositat  $\eta$ , es tindrà

$$\kappa = 0,802\eta \frac{1}{M} \frac{\frac{C_p}{C_v} + 1}{\frac{C_p}{C_v} - 1} k \quad (\text{cal. g.}) \quad [12]$$

Fent ús de les mides de  $\kappa$  realitzades per Winkelmann per a l'oxigen, dels valors de Summer i Pringsheim per a  $\eta$  dels de Schmidt per a  $\frac{C_p}{C_v}$  s'obté

$$k = 1,9$$

Amb aquest valor de  $k$  la fórmula [12] coincideix millor amb l'experiencia que la fórmula de O. E. Meyer

$$\kappa_1 = \frac{8}{3} 0,802\eta \frac{1}{M} \frac{1}{\frac{C_p}{C_v} - 1} K_1 \quad (\text{cal. g.}) \quad K_1 = 1,7$$

## § 6. — SALT DE TEMPERATURA ENTRE UN GAS I UNA PARET

En la majoria dels casos, la distancia entre els plans és prou gran perquè es pugui despreciar la perturbació

introduïda en la distribució de les temperatures per la proximitat de les parets. Pel demés, es pot calcular el valor del salt de temperatura en la hipòtesi de tenir el gas respecte de la paret el coeficient d'acomodació  $a$ . Imaginem una capa gaseosa contigua a la paret  $A_1$ . Segons el que hem dit en el § 3

$$\bar{c}_2'^2 = \bar{c}_2^2 \quad \text{i} \quad \bar{c}_1'^2 = \bar{c}_2'^2 + a (\bar{c}_1^2 - \bar{c}_2'^2)$$

o bé

$$t_2' = t_2 \quad \text{i} \quad t_1' = t_2 + a(T_1 - t_2)$$

on  $T_1$  és la temperatura del grup de molècules que abandona  $A_1$ . Com que  $t_1 - t_2$  és petit envers la temperatura absoluta de la massa gaseosa, podem suposar que la capa en qüestió posseeix una temperatura  $\frac{t_1' + t_2}{2}$  i aleshores el valor del salt de temperatura de la paret a la capa gaseosa immediata valdrà

$$\Delta t = T_1 - \frac{t_1' + t_2}{2} = \frac{2-a}{2a} (t_1' - t_2)$$

i com que segons [II]

$$t_1' - t_2 = k\lambda \frac{dt}{dx}$$

resulta

$$\Delta t = \frac{2-a}{2a} k\lambda \frac{dt}{dx}, \quad k=1,9$$

que ens dóna el valor del salt en temperatura en funció del coeficient d'acomodació  $a$ , del recorregut lliure mitjà i del gradient de temperatura.

Warbug caracterisa el salt de temperatura mitjançant la distancia  $\gamma$  que hauria de retrocedir la paret perquè la seva temperatura fos la del gas suposant que en aquest la temperatura varia linealment. Es té evidentment



$$\gamma = \frac{dx}{dt} \Delta' t$$

i per tant

$$\gamma = \frac{2-a}{2a} k\lambda.$$

Per a l'oxigen i el vidre o el platí blanc, per als quals  $a=0,26$  es té

$$\gamma = 6,4\lambda.$$

El valor trobat per Smoluchowski és  $\gamma=6,96$ .

Si el còs és perfectament mat,  $a=1$  i

$$\gamma = \frac{1}{2} k\lambda = 0,95\lambda.$$

De l'existència d'aquest salt de temperatura es desprèn que es mesura la conductivitat d'un gas per la quantitat de calor  $Q$  que passa, per  $\text{cm.}^2$  i per segón, de l'una a l'altra placa, si la distancia entre aquestes és  $b$ , es té d'aplicar la fórmula

$$Q = x \frac{T_1 - T_2}{b + 2\gamma} = x \frac{T_1 - T_2}{b + \frac{2-a}{a} k\lambda}$$

# BIBLIOGRAFÍA

## CONDUCTIVITAT CALORÍFICA DELS GASOS

- A. KUNDT Y E. WARBURG. — *Pogg. Ann.* 156, 177, 1875.  
E. GEHRCKE. — *Ann. d. Phys.* 2, 102, 1900.  
M. v. SMOLUCHOWSKI. — *Wied. Ann.* 64, 101, 1898.  
F. SODDY Y A. J. BERRY. — *Proc. Roy. Soc. A.* 83, 254, 1910.  
M. v. SMOLUCHOWSKI. — *Wiener Sitzungsber.* 108, 14, 1899; 107  
304, 1898.  
M. KNUDSEN. — *Die molekulare Wärmeleitung der Gase und der  
Akkommodations koeffizient.* *Ann. d. Phys.*, 34, 593, 1911.

NOTA I

TEORÍA DE SMOLUCHOWSKI (\*) SOBRE LA CORRENT MOLECULAR

Sigui un tub cilíndric (fig. 11) de diàmetre molt petit i pel qual circula un gas prou enrarit perquè pugui despreciar-se el nombre de xocs recíprocs entre les molècules envers el de xocs amb la paret. Suposem que entre els extrems del tub existeix una diferència de pressió i proposem-nos calcular la despesa.

Segons el § 2, Cap. I, les molècules procedents de cada element de paret  $dS'$  posseeixen direccions i velocitats que són les mateixes que les que tindrien si en un vas que contingués un gas en repòs i en equilibri tèrmic es practiqués una obertura  $dS'$ . Per tant, si anomenem  $n$  el nombre de molècules per unitat de volum d'aquest gas imaginari, el nombre de molècules que sortiran de  $dS'$  per unitat de temps serà

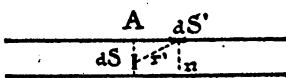


Fig. 11

el nombre de molècules que sortiran de  $dS'$  per unitat de temps serà

$$v dS' = \frac{N \bar{c}}{4} dS' \quad [1]$$

on  $\bar{c}$  que sols depèn de la temperatura, és constant al llarg del tub, mentre que  $n$ , i per tant  $v$ , variaran d'un punt a l'altre.

En la secció transversal AB d'abscissa  $x$  prenem un element de superfície  $dS$ . Donat el grau d'enrarament admès per al gas, totes les molècules que atravessin  $dS$  de dreta a esquerra procediran directament de les parets del tub. Prenem en aquestes un altre element de superfície  $dS'$  d'abscissa  $x'$ ; segons la llei del cosinus, el nombre de molècules enviades per  $dS'$  en l'interior de l'angle sòlid  $d\omega$ , l'eix del qual es troba dirigit de  $dS'$  a  $dS$  val

$$\frac{v(x')}{\pi} \cos(nr) dS d\omega$$

on  $(nr)$  representa l'angle de la normal a  $dS'$  amb la direcció  $dS' - dS$ .

Per a tenir el nombre de molècules que partint de  $dS'$  atravessen  $dS$  caldrà fer  $d\omega$  igual a l'angle segons el qual es veu  $dS$  des de  $dS'$ , això és,

$$d\omega = \frac{dS \cos(n'r)}{r^2}$$

essent  $r$  la distància entre  $dS$  i  $dS'$ .

Per tant, el nombre total de molècules que atravessen  $dS$  de dreta a esquerra valdrà

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

$$J = \frac{1}{\pi} dS \int \frac{v(x') \cos(n'r) \cos(nr) dS'}{r^2}$$

on la integració s'ha d'estendre a tota la paret del tub situada a la dreta de AB. Ara doncs,  $\frac{\cos(n'r)dS'}{r^2}$  és l'angle segons el qual es veu  $dS'$  des de  $dS$  i es pot substituir per  $\sin \varphi d\varphi d\varepsilon$ , on  $\varphi$  és l'angle ( $nr$ ) i  $\varepsilon$  l'angle entre dos plans traçats per la normal a  $dS$ . D'aquesta manera es té, desenrotllant  $v(x)$  en serie

$$J = \frac{1}{\pi} dS \int \sin \varphi \cos \varphi \left[ v(x) + x' \frac{\partial v}{\partial x} + \dots \right] d\varphi d\varepsilon$$

$$= \left[ v(x) + \frac{1}{\pi} \frac{\partial v}{\partial x} \int x' \sin \varphi \cos \varphi d\varphi d\varepsilon + \dots \right] dS$$

Aquesta expressió té de valer qualsevolga que sigui la orientació de  $dS$ . Si suposem que  $dS$  s'ha pres sobre la paret, s'ha de tenir  $J = v(x)dS$ , havent-se de verificar això per a qualsevolga valor de  $x$ , cosa que es compleix si  $v$  és una funció linial en  $x$ , puix aleshores la integral que multiplica  $\frac{\partial v}{\partial x}$  s'anula perquè a cada element d'integració amb la  $x'$  positiva en correspon un altre amb  $x'$  negativa. D'aquí es dedueix que la densitat, i per tant, la pressió varien linialment d'un extrem a l'altre del tub.

Tornant al cas en què  $dS$  és en una secció transversal, per a calcular el valor de la integral anterior fem un canvi de variables posant

$$x' = R' \cot \varphi$$

on  $R'$  representarà la projecció de  $r$  sobre el pla de  $dS$ , amb la qual cosa

$$J = \left[ v(x) + \frac{1}{\pi} \frac{\partial v}{\partial x} \int \int R' \cos^2 \varphi d\varphi d\varepsilon \right] dS$$

on la integració respecte de  $\varphi$  s'ha de realitzar de 0 a  $\frac{\pi}{2}$ , i respecte de  $\varepsilon$  entre 0 i  $2\pi$ . Com que  $R'$  depèn de  $\varepsilon$  però no de  $\varphi$ , es tindrà

$$J = \left[ v(x) + \int_0^{2\pi} \frac{1}{4} \frac{\partial v}{\partial x} R' d\varepsilon \right] dS$$

Canviant el signe de  $\frac{\partial v}{\partial x}$  tindrem el nombre de molècules que atravessen  $dS$  d'esquerra a dreta, i restant-lo de  $J$  i multiplicant per  $m$  tindrem el flux a través de  $dS$ :

$$g = \frac{m}{2} \frac{\partial v}{\partial x} dS \int_0^{2\pi} R' d\varepsilon \quad [2]$$

Integrant per a tota la secció transversal tindrem la despesa

$$G = \frac{m}{2} \frac{\partial v}{\partial x} \int \int dS \int_0^{2\pi} R' d\epsilon \quad [3]$$

i tenint en compte [1]

$$G = \frac{m}{2} \frac{\Omega}{4} \frac{dN}{dx} A = \frac{\Omega}{8} \frac{\partial \rho}{\partial x} A = \frac{\Omega}{8} \frac{p_1 - p_2}{L} A$$

essent  $A = \int \int dS \int R' d\epsilon$  i  $L$  la longitud del tub.

Tenint en compte que  $\frac{p}{\rho} = \frac{3\pi}{8} \frac{c^2}{c}$ , resulta

$$G = \sqrt{\frac{1}{8\pi}} \sqrt{\rho_1} \frac{p_1 - p_2}{L} A$$

i per tant, la despesa mesurada pel producte de la pressió pel volum valdrà

$$Q = \frac{G}{\rho_1} = \frac{1}{\sqrt{8\pi}} \frac{1}{\sqrt{\rho_1}} \frac{p_1 - p_2}{L} A = \frac{1}{\sqrt{\rho_1}} \frac{p_2 - p_2}{W} \quad [4]$$

expressió que coincideix amb la obtinguda per Knudsen ([9] Cap. II), però obtenint per a la resistència del tub el valor

$$W = \frac{L}{A} \sqrt{8\pi} \quad [5]$$

en lloc de

$$W = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \int_0^L \frac{O}{A^2} dl$$

que, com fa notar Smoluchowski, és completament improbable, puix resulta la despesa, per a una secció determinada, inversament proporcional al perímetre, i aleshores es podria anular aquella sense altra cosa que fer rugosa a bastament la paret interior del tub.

L'expressió [2] palesa, ultra això, que el flux és distint en els diferents punts d'una secció transversal, puix la integral  $\int_0^{2\pi} R d\epsilon$  pren evidentment valors distints segons l'indret on es troba  $dS$ . És fàcil veure que té un valor màxim en l'eix i un mínim en la perifèria.

Calculem el valor de  $A$  per a un tub de secció circular de radi  $R$ .

Es té (fig. 12)

$$A = \int \int dS \int R' d\epsilon$$

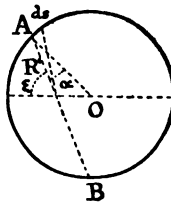


Fig. 12

En primer lloc  $R'd\varepsilon = \cos \alpha dS$ , i com que  $\alpha$  i  $S$  tenen els mateixos valors per a tots els punts de la corda AB es podrà fer  $dS = \frac{1}{2} \overline{AB}^2 d\alpha = 2R^2 \cos^2 \alpha d\alpha$ , i d'aquesta manera

$$A = \int 2R^2 \cos^2 \alpha d\alpha \int \cos \alpha dS = \int_0^{2\pi r} dS \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} 2R^2 \cos^3 \alpha d\alpha = \frac{16\pi R^3}{3}$$

i per tant, segons [5].

$$W = \frac{3L}{16\pi R^3} \sqrt{8\pi} = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{L}{\pi R^3}$$

que coincideix amb el valor [10] Cap. II, obtingut per Knudsen. En canvi, si es tractés d'un tub de secció quadrada de radi  $\alpha$ , la fórmula de Smoluchowski donaria

$$A = 2,973 \alpha^3$$

mentre que el valor corresponent en la teoria de Knudsen fóra

$$A = \frac{8}{3} \alpha^3$$

Com se veu, el mètode de càlcul seguit per Smoluchowski és més senzill i rigorós que el de Knudsen.