

INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS

..... SECCIÓ DE CIÈNCIES

COL·LECCIÓ DE CURSOS DE FÍSICA I MATEMÀTICA

Dirigida per E. TERRADAS, Membre de l'Institut

PROPIETATS DELS GASOS
ULTRAENRARITS

PER

J. PALACIOS



INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS
PALAU DE LA DIPUTACIÓ
BARCELONA

Publicacions de l'Institut d'Estudis Catalans

	Ptes.		Ptes.
SECCIÓ FILOLÒGICA		IV. — La Frontera catalano-aragonesa, per ANTONI GRIERA. Fascicle I	5
Himnes homèrics. Traducció en vers de JOAN MARAGALL i text grec amb la traducció literal de P. BOSCH GIMPERA....		V. — Textes catalans avec leur transcription phonétique, précédés d'un aperçu sur les sons du catalan, par J. ARTEAGA PEREIRA, ordenats i publicats per P. BARNILS	4
		VI. — Estudis romànics (Llengua i Literatura), vol. I	8
El Gènesi, versió de l'hebreu segons els textos originals, i amb anotació, de MN. FREDERIC CLASCAR.		VII. — Vocabulari català-alemany de l'any 1502, edició facsímil segons l'únic exemplar conegut, acompanyada de la transcripció, d'un estudi preliminar i de registres alfabètics, per P. BARNILS.....	12
Un vol. de 476 pàgines	5	VIII. — Diccionari de rims, de Jaume March, editat per A. GRIERA.....	10
Edició en paper de fil	20	IX. — Estudis romànics (Llengua i Literatura), vol. II	12
Museu: Hero i Leandro. Text grec amb la versió literal en prosa de LL. SEGALÀ i en hexàmetres d'AMBROSI CARRIÓ, duent en apèndix les traduccions inèdites, en vers, de P. BERTRAN I BROS i J. M. PELLICER I PAGÈS.		X. — La versione catalana dell'Inchiesta del San Graal, secondo il Codice dell'Ambrrosiana di Milano I. 79 sup., pubblicata da VINCENZO CRESCINI e VENANCIO TODESCO	10
Un vol. de 80 pàgines.....	2	XI. — Diccionari ortogràfic, precedit d'una exposició de l'ortografia catalana segons el sistema adoptat per l'Institut d'Estudis Catalans. Redactat sota la direcció de P. FABRA, membre de la Secció Filològica.....	5
Edició en paper de fil	5	XII. — Gramàtica Catalana, per POMPEU FABRA (segona edició)	3
Mireia. Poema provençal de Frederic Mistral. Traducció catalana de MARIA-ANTÒNIA SALVÀ		XIII. — Bibliographie élémentaire de l'ancien provençal, par J. ANGLADE. — L'article majorquin et l'article roman derivé de «ipse», par P. ROKSETH. — Les vocals tòniques del rossellonès, per P. BARNILS. — El llenguatge com a fet estètic i com a fet lògic, per M. DE MONTOLIU	10
Edició en paper de fil	15	<i>En preparació:</i>	
El Càntic dels Càntics, versió de l'hebreu per MN. FREDERIC CLASCAR.....		Andreu Febrer. Poesies. Edició crítica per M. DE MONTOLIU.	
Ortografia Catalana, segons el sistema adoptat per l'Institut d'Estudis Catalans....		Diccionari de la rima, per P. FABRA i E. GUANYABÈNS.	
		LABORATORI DE FONÈTICA	
Es IV llibres de les Geòrgiques de Publi Virgili Maró, traducció en vers per MN. LLORENÇ RIBER		Estudis fonètics. — I	20
		EDICIONS PEDAGÒGQUES	
<i>En premsa:</i>		Bibliotheca Scriptorum Graecorum et Romanorum eum ibericis versionibus, curante A. SEGALÀ, phil. prof.	
L'Exode, versió de l'hebreu per MN. FREDERIC CLASCAR.		Vol. I. — CORNELII NEPOTIS. <i>Praefatio et Miltiadis Themistoclesque Vitae</i> (F. Crusat; A. M. Alves, S. J.; F. de Mello, S. J.; M. de Montoliu; C. Riba Bracons, interpretibus)	1
Tàcit. La Germània. Traducció de C. RIBA BRACONS.		<i>En dipòsit:</i>	
Bulletí de Dialectologia catalana (publicació semestral des de 1913).		Primer Congrés Internacional de la Llengua Catalana. Barcelona, 1908	4
Vol. I (abril-desembre 1913)	3		
• II (gener-juny 1914)	1'50		
• II (juliol-desembre 1914)	2		
• III (gener-juny 1915)	2'50		
• III (juliol-desembre 1915)	2'50		
• IV (gener-juny 1916)	3		
• IV (juliol-desembre 1916)	3		
• V (gener-desembre 1917)	3		
• VI (gener-juny 1918).....	2'50		
• VI (juliol-desembre 1918)	2'50		
• VII (gener-desembre 1919)	5		
• VIII (gener-desembre 1920)	5		
• IX (gener-desembre 1921)	5		
BIBLIOTECA FILOLÒGICA			
I. — Documents en vulgar per a l'estudi de la llengua (segles XI, XII i XIII), per MN. PERE PUJOL			
II. — Die Mundart von Alacant. — Beitrag zur Kenntnis des Valencianischen, von DR. P. BARNILS			
III. — Diccionari Aguló. Fascicles I a IX. Cada un			

PROPIETATS DELS GASOS

ULTRAENRARITS

This One



120K-R1F-WP6J

INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS

..... SECCIÓ DE CIÈNCIES

COL·LECCIÓ DE CURSOS DE FÍSICA I MATEMÀTICA

Dirigida per E. TERRADAS, Membre de l'Institut

PROPIETATS DELS GASOS
ULTRAENRARITS

PER

J. PALACIOS



INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS

PALAU DE LA DIPUTACIÓ

BARCELONA

PRÒLEG

Els progressos realitzats recentment en la tècnica de l'obtenció de baixes pressions han permès al físic suec Knudsen realitzar un enfilall d'experiments, que constitueixen la més brillant comprovació de la teoria cinètica dels gasos i que, demés, han resolt algunes de les qüestions que en l'esmentada teoria hom no podia resoldre com és ara el mecanisme del xoc entre una molècula i una paret sòlida. Per ventura no serà inútil fer algunes breus consideracions preliminars per tal de comprendre la significació de la tasca de Knudsen.

La teoria cinètica dels gasos brolla de la hipòtesi que cada un d'aquests és compost de molècules en moviment, totes les quals posseeixen la mateixa massa m . Entre cada dues molècules són exercides accions que no més són sensibles llavors que la distància és inferior a un cert límit el qual, per als gasos perfectes, és menyspreable en comparació al recorregut que cada molècula efectúa, sens ésser sotmeses a l'acció d'alguna de les altres.

Partint d'aquesta hipòtesi va deduir Maxwell la llei d'Avogadro segons la qual a igualtat de pressió, volum i temperatura tots els gasos posseeixen el mateix nombre de molècules. Aquesta llei permet de determinar les valors relatives de la massa m per als diferents gasos.

La hipòtesi fonamental mena també, mitjançant l'aplicació de les lleis generals del xoc, a la relació

$$p = \frac{1}{3} \rho \bar{c}^2$$

on p representa la pressió, ρ la densitat y \bar{c}^2 la mitja dels quadrats de les velocitats de les molècules. Per comparació amb l'equació empírica d'estat dels gasos perfectes

$$\frac{p}{\rho} = \frac{1}{\rho_0} \frac{T}{273}$$

on T és la temperatura absoluta i ρ_0 la densitat a 0°C i a la pressió d'una dina per centímetre quadrat, resulta

$$\bar{c}^2 = \frac{3}{\rho_0} \frac{T}{273}$$

Aquesta equació determina la valor de \bar{c}^2 i unida a la llei de Maxwell de repartiment de les velocitats que també hom dedueix de les hipòtesis fonamentals, serveix per a trobar la valor de \bar{c} .

Segons hom veu, la llei d'Avogadro, l'equació d'estat dels gasos perfectes i la llei de repartiment de Maxwell, són conseqüències de la teoria cinètica, cada una de les quals serveix per a calcular una magnitud desconeguda, la massa de les molècules, llur energia cinètica mitjana i llur velocitat mitjana. El fet, però, que cada una d'elles introdueixi una novella magnitud fa que hom hagi de cercar la comprovació de la teoria cinètica en altres propietats dels gasos que d'ella siguin deduïts. D'aquestes n'hi ha algunes com la relació entre les valors específiques a pressió constant i a volum constant per als gasos monoatòmics

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$$

que és independent de la natura de les accions de les molècules entre elles i constitueix, en ésser comprovada experimentalment, una prova de la teoria cinètica. Hi han altres propietats dels gasos per a les quals l'aplicació de la teoria cinètica mena a fórmules senzilles llavors que els xocs entre les molècules són abastament rars per a que el fenòmen en qüestió sigui independent de les accions intermoleculars i que constituïran noves comprovacions de la teoria cinètica sempre que hom actui amb gasos abastament enrarits. Tal ha estat el camí seguit per Knudsen el qual ha estudiat des d'aquest punt de mira, l'efusió, la corrent tèrmica molecular, la repulsió que, per efecte dels xocs moleculars, experimenten dues plaques metàliques a temperatures distintes, la corrent molecular en tubs, la conducció tèrmica molecular i la pressió molecular damunt un cos en moviment.

Tots aquestos fenòmens, mitjançant l'aplicació de la teoria cinètica, complementada per una nova hipòtesi comprovada experimentalment per Knudsen, relativa a la natura dels xocs amb una paret sòlida menen a lleis que han estat aiximateix comprovades experimentalment per aquell físic. Naturalment com que per a deduir-les hom ha suposat que eren menyspreables les accions intermoleculars, hauran d'ésser considerades com lleis límits només aplicables als gasos ultraenrarits. A mesura que augmenti la pressió del gas apareixeran divergències, i les lleis dels fenòmens es faran més complicades, essent precis, en general, introduir noves hipòtesis respecte de les accions intermoleculars.

Finalment, hi han fenòmens que fins per als gasos ultraenrarits depenen de les accions intermoleculars. Tals són el fregament intern, la difusió i la conductibilitat tèrmica, els quals són per aquesta mateixa raó, molt apropiats per estudiar dites accions intermoleculars. La qual

cosa ha obert recentment, a proposta de Knudsen, un nou camp a la investigació, consistent en la determinació sistemàtica de les conductibilitats calorífiques dels gasos purs (*).

Per a finir direm que a part de la importància teòrica dels treballs de Knudsen, llur utilitat ha estat gran, car han portat al manòmetre absolut que és l'únic aparell de que disposem per a mesurar amb precisió les petites pressions i han palesat la necessitat de tenir en compte a baixes temperatures la pressió tèrmica molecular en les mides realitzades amb els termòmetres de gasos (**).

(*) V. p. ex. S. Weber. *Ann. d. Physik*, 54, ss. pp. 325-356, 54. 6. pp. 437-462, 1918 i 54. 7. pp. 481-502, 1918.

(**) H. Kamarlingh Ounes i S. Weber. *Comm. from the Phys. Lab. of Leiden* n.º 147, 1915.

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 qualsevol 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. CLAUSIUS. — *Die Kinetische Theorie der Gase*, 2.^a ed., Brunswick, 1880-1891.
- 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.

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.

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

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

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

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:

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

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

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

(*) 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 atravesa una secció del tub en la unitat de temps serà $G = A\rho v$. 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

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

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

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

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

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

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

$$\frac{S d\tau}{V_1} = -\frac{dp_1}{p_1 - p_2} \quad ; \quad \frac{S d\tau}{V_2} = \frac{dp_2}{p_1 - p_2}$$

d'on

$$\frac{d(p_1 - p_2)}{p_1 - p_2} = -S \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) d\tau$$

i finalment

$$S = -\frac{\Delta l(p_1 - p_2)}{\tau} \frac{V_1 V_2}{V_1 + V_2} \quad [16]$$

on $\Delta l(p_1 - p_2)$ 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

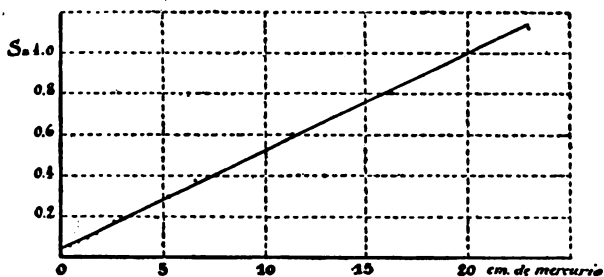


Fig. 1

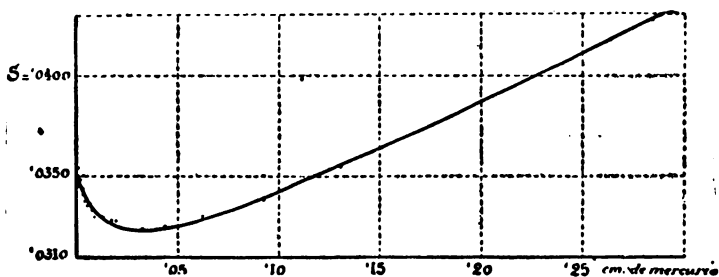


Fig. 2

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 ambdues 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.

		$\frac{Sm}{\epsilon_0}$		ρmc_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, *Phil. 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.

BIBLIOGRAFÍA

LLEI DE POISEUILLE APLICADA ALS GASOS

- E. HAGEN i POISEUILLE, — *Pogg. Ann.* 58, p. 424.
- W. P. GRAHAM. — *Phil. Trans.* 1846, 573; 1849, 349. *Litb. Ann.* 76, 138, 1850.
- O. E. MEYER. — *Die Gültigkeit des Poiseuille'schen Gesetzes für die Transpiration der Gase*, *Pogg. Ann.* 148, 1, 1873.
- O. E. MEYER i F. SPRINGMÜHL. — *Über die Transpiration verschiedener Gase*, *Pogg. Ann.* 148, 503, 1873.
- A. V. OBERMAYER. — *Über die Abhängigkeit des Reibungscoefficienten der atmosphärischen Luft von der Temperatur*, *Wien. Ber.* 71 (II) 281, 1875; 73 (II) 433, 1876; 75 (II) 665, 1877.
- J. PULUJ. — *Über die Reibungsconstante der Luft als function der Temperatur*, *Wien. Ber.* 69 (2), 287, 1874; 70 (2) 243, 1875; 73 (2) 589, 1876.
- A. KUNDT i E. WARBURG. — *Über Reibung und Wärmeleitung der Gase*. *Pogg. Ann.* 155, 337, 1875.
- E. WARBURG. — *Gleitung der Gase*, *Pogg. Ann.* 159, 339, 1876.
- W. RUCKES, — *Untersuchungen über den Ausfluss Komprimierter Luft aus Kapillarem und die dabei auftretenden Turbulenzercheinungen*. *Ann. d. Phys.* 25, 983, 1908.
- R. HOLM. — *Über die Bewegung eines Gases im Kapillaren etc.*, *Ann. d. Phys.* 44, 81, 1414.
- W. J. FISHER. — *The molecular and the frictional flow of gases in tubes*. *Phys. Rev.* 29, 325, 1909.
- M. KNUDSEN. — *Ann. d. Phys.*, 28, 75, 1909.

CAP. III

APLICACIONS

§ I.— 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]

$$K = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{8}{\pi}} \sqrt{\frac{273}{T}} \sqrt{\rho_0} p = kp$$

on ρ_0 és lo que val ρ_x a 0°C i T la temperatura absoluta. Aixís es dedueix

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

fórmula que pot servir per a determinar la densitat d'un gas a 0° 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

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

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'amplitut α_n al cap de n oscil·lacions serà

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

on α_0 és l'amplitut inicial, m el moment de les forces de frotament que actuen sobre el sistema mòbil, I el seu moment d'inèrcia i τ_n el nombre de segons transcorreguts. De [2] es dedueix

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

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

$p \frac{\text{dm.}}{\text{cm}^2}$	$10^6 D$	$10^6 \frac{AD}{\Delta p}$
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° , 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 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 δ 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 $\alpha \ll 1$, que anomenarem *coeficient d'evaporació*.

Les investigacions realitzades amb el mercuri han palesat 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

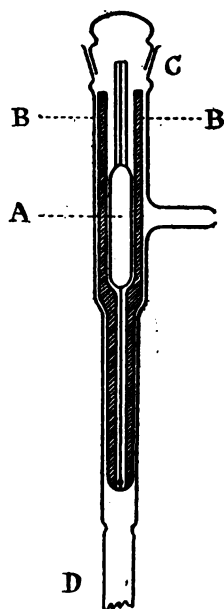


Fig. 3

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.

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 emplear 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.

CAP. IV

SORTIDA DE GASOS PER ORIFICIS

§ I. — TEORÍA DE L'EFUSIÓ

Com se sab, la quantitat de gas que flueix per un orifici practicat en paret prima, quan el fenomen és isotèrmic, és donada per la fórmula (*)

$$M = \rho q v \quad [1]$$

on ρ és la densitat del gas en la secció mínima de la vena, q l'àrea de dita secció i v la velocitat de sortida. Per a determinar v , com que se suposa el procés isotèrmic, s'igualarà el treball produït a la força viva adquirida. D'aquesta manera es té

$$\frac{v^2}{2} + \int_{p'}^p \frac{dp}{\rho} = 0 \quad [2]$$

on p' representa la pressió en el recipient d'un flueix el gas i p la pressió en la secció mínima de la vena. Si ultra això es considera el gas com a perfecte es tindrà, empleant la notació acostumada

$$\frac{p}{\rho} = \frac{1}{\rho_1}$$

(*) Vegi's WINKELMANN, I, p. 1340.

i d'aquesta manera l'equació [2] es converteix en

$$\frac{v^2}{2} + \frac{1}{\rho_1} \int \frac{p}{p_1} = 0$$

o sigui

$$v^2 = \frac{2}{\rho_1} \int \frac{p}{p_1}$$

Si p'' és la pressió a l'exterior del recipient i es compleix que $p' > \sqrt{e} p''$, ha demostrat Hugoniot (*) que $p = \frac{1}{\sqrt{e}} p'$, i per tant

$$v^2 = \frac{1}{\rho_1}$$

amb la qual cosa l'expressió [1] es transforma en

$$M = \frac{qp}{\sqrt{\rho_1}} = q \sqrt{\rho_1} p = q \sqrt{\frac{\rho_1}{e}} p'$$

D'aquí endavant i de la mateixa manera que en el capítol anterior, amidarem la despesa, no per la massa de gas, sinó pel producte pv que representarem per Q . Es té evidentment, si se suposa el gas perfecte

$$Q = pv = \frac{M}{m} RT = \frac{M}{\rho_1} \quad [3]$$

i per tant

$$Q = \frac{q}{\sqrt{\rho_1}} \frac{1}{\sqrt{e}} p' \quad [4]$$

Aquí es veu que la despesa és proporcional a l'àrea de la secció mínima de la vena, a l'arrel quadrada de la temperatura i a la pressió en l'interior del recipient, no dependent de la pressió exterior.

(*) HUGONIOT, *Comp. Rend.*, 103, 241, 1886.

Aquestes lleis es compleixen rigorosament, com ha comprovat el mateix Knudsen, quan la pressió del gas és prou gran perquè el diàmetre de l'orifici sigui almenys deu vegades major que el recorregut lliure mitjà de les molècules, és a dir, la teoria anterior és vàlida quan es pot prescindir de la qüestió molecular del gas considerant-lo com a un mitjà continu. Dels seus experiments resulta també que la vena no es contrau, és a dir, que en la fórmula [4] es pot igualar q a l'àrea de l'orifici. Però quan les dimensions de l'orifici són molt petites en relació a λ , el mecanisme de l'efusió canvia per complet de naturalesa, puix aleshores la sortida del gas serà deguda als moviments de què, segons la teoria cinètica, es troben animades les molècules, i per tant, sols aquesta teoria serà capaç d'explicar-nos les lleis d'aquest fenomen.

Per a calcular el flux d'un gas a través d'un orifici petit practicat en paret prima, admetrem que la seva presència no introdueix modificació en les posicions i velocitats de les molècules, hipòtesi el compliment de la qual sols es pot esperar a priori quan les dimensions de l'orifici siguin petites en comparació amb el recorregut lliure mitjà. En aquest supòsit, per a calcular el flux d'un gas a través d'un orifici d'àrea A , caldrà només comptar el nombre de molècules que per unitat de temps xoquen amb la superfície A .

Si l'orifici posa en comunicació dos dipòsits on els nombres de molècules per unitat de volum siguin N' i N'' respectivament, les molècules que en un segon passen de la primera a la segona seràn

$$\frac{1}{4} \bar{A}c (N' - N'')$$

i per tant

$$M = \frac{1}{4} \bar{A}c (N'm - N''m) = \frac{1}{4} \bar{A}c (\rho' - \rho'')$$

i fent ús de les fórmules fundamentals de la teoria cinètica

$$M = \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\rho_1} (p' - p'')$$

i segons [3]

$$Q = \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \frac{I}{\sqrt{\rho_1}} (p' - p'') \quad [5]$$

d'on

$$S = \frac{\varphi}{p' - p''} = \frac{A}{\sqrt{2\pi}} \frac{I}{\sqrt{\rho_1}} \quad [6]$$

La magnitud $\frac{\sqrt{2\pi}}{A}$ és anomenada per Knudsen *resistència* de l'orifici, i designant-la per W es té:

$$Q = \frac{I}{\sqrt{\rho_1}} \frac{p' - p''}{W} \quad [5']$$

$$S = \frac{I}{\sqrt{\rho_1}} \frac{I}{W} \quad [6']$$

Per a comprovar la teoria precedent s'ha estudiat el flux d'un gas a través d'un orifici practicat en una làmina de platí, amidant la seva àrea per mitjà d'un microscopi proveït de cambra clara. Aquest orifici posava en comunicació dos dipòsits de volums V_1 i V_2 les pressions dels quals s'amidaven per mitjà de sengles manòmetres de Mc. Leod.

D'aquesta manera fou comprovada la fórmula [6']. En resulta en primer lloc, que per a un tub i un gas donat

$$S \sqrt{\rho_1} = \text{const.} = S \sqrt{\frac{\rho_0}{1 + \alpha t}}$$

o bé

$$\frac{S}{\sqrt{1 + \alpha t}} = \text{const.} \quad [7]$$

on t_1 representa la temperatura de l'orifici. Si t_2 és la temperatura dels dipòsits, el valor S' calculat directament segons les mides de pressió (Vegi's [16], cap. III) s'haurà de reduir a la temperatura t_1 , tenint-se

$$S = S' \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t_2}$$

per tant, la fórmula [7] diu que

$$S' \frac{\sqrt{1 + \alpha t_1}}{1 + \alpha t_2} \text{ const. } (*)$$

Heusaquí els resultats obtinguts:

t_1	t_2	p $\frac{\text{dines}}{\text{cm}^2}$	S'	$S' \frac{273 + t_1}{273 + t_2}$	$S' \frac{\sqrt{273 + t_1}}{273 + t_2}$
22,2°	21,6°	0,0271	0,783	0,785	0,754
100, °	22,3°	0,0228	0,700	0,784	0,756
22,2°	21,7°	0,0170	0,784	0,885	0,755
100, °	22,3°	0,0141	0,689	0,870	0,754

Els nombres de la última columna comproven la constància, prevista per la teoria, de la magnitud

$$\frac{S}{\sqrt{1 + \alpha t_1}}$$

Anàlogues comprovacions de la fórmula [6'] han estat realitzades variant la naturalesa del gas i l'àrea del forat, obtenint-se una concordança perfecta sempre que la pressió mitjana era tal que λ era major que 10 vegades el diàmetre de la abertura. En augmentar la pressió s'observa que l'expressió [6'] deixa d'ésser satisfeta i quan λ és menor que la desena part del diàmetre de la abertura, els resultats experimentals concorden perfectament amb la fórmula [4] sempre que $p' > 2p''$ (en rigor $p' > \sqrt{e} p''$), i

(*) En els treballs originals, per error indubtablement, se tracta de comprovar la constància de $S' \frac{\sqrt{1 + \alpha t_1}}{1 + \alpha t_2}$.

fent $q=A$, és a dir, l'efusió, en aquestes condicions, es pot considerar com un procés isotèrmic sense contracció de la vena.

§ 2. — DETERMINACIÓ DE LA PRESSIÓ DE VAPOR
DEL MERCURI

Els resultats precedents han tingut una aplicació important en la determinació de la tensió de vapor de mercuri.

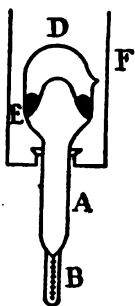


Fig. 4

L'aparell consisteix en un tub de vidre A (fig. 4) terminat en la part inferior en un tubet estret B amb divisions i que, per la part superior du una petita obertura C que el posa en comunicació amb el vas D, soldat al A i que conté mercuri.

Per a realitzar les mides es comença per voltar el vas D de glaç fundent, submergint la part inferior de l'aparell en una mescla de neu carbònica i benzè. En aquestes condicions es produeix una efusió del vapor de mercuri, a través de la obertura C, per efecte de la diferència de tensions en el dipòsit D i en el vas A. La quantitat de mercuri recollida per aquest procediment en el tub B, en el temps x , serà donada per l'expressió [5']

$$Q = \frac{1}{\sqrt{\rho_1}} \frac{p' - p''}{W}$$

Un estudi previ de l'aparell permet conèixer W (resistència de la obertura i del tub A), i, de la massa φ de mercuri dipositada en B, es pot calcular p' , o sia la pressió del vapor de mercuri a 0° , menyspreant la tensió

p'' en la part inferior de l'aparell. El valor obtingut fou

$$p' = 0,0001846 \text{ mm. de mercuri.}$$

En les determinacions successives es col·locava la part inferior en glaç fundent, amb la qual cosa $p'' = 0,0001846$, i el dipòsit D a diferents temperatures; la mateixa fórmula anterior permet calcular, en cada cas, la tensió del vapor de mercuri. Amb els valors obtinguts s'ha calculat els coeficients k_1 i k_3 de la fórmula de Hertz (*)

$$\log. p = k_1 - k_2 l \cdot T - \frac{k_3}{T}$$

pel mètode dels mínims quadrats, admetent per a k_2 el valor donat per Hertz. D'aquesta manera s'obté l'expressió

$$l p = 10,5724 - 0,847 l T_1 - \frac{3342,26}{T} \quad [8]$$

Comparant aquesta fórmula amb els resultats experimentals s'observa una concordança perfecta fins que, d'acord amb la teoria, s'arriba a una temperatura en la qual la corrent deixa d'ésser molecular, deixant, per tant, d'ésser aplicable el procediment anterior. Aquesta temperatura és de 60° aproximadament.

Knudsen ha extrapolat la fórmula [8] per a valors de la temperatura superiors a aquells per als quals ha estat calculada, obtenint una excel·lent concordança amb els resultats trobats per altres físics com Pfaundler, Morley, Hertz, Ramsay i Young, i Cailletet, Colardeau, Rivière, raó per la qual dóna com a vàlida la fórmula [8] en tot l'interval de temperatura estudiat, calculant una taula que dóna els logaritmes decimals de la pressió del vapor de mercuri entre -50° i $+890^\circ$.

(*) H. HERTZ, *Wied. Ann.* 17, 199, 1882.

BIBLIOGRAFÍA

EFUSIÓ

- FLIEGNER. — *Ausströmen der Luft durch gut abgerundete Mündungen*; Zürich. naturf. Ges. 1873.
- ERNST, HERMANN. — *Über das Ausströmen von Gasen durch Öffnungen in dünnen Wänden*. Diss. Breslau, 188 v.
- H. WILDE. — *On the velocity with which air rushes into a vacuum, etc.* Manch. Proceed. 25, 17, 38, 207, 1886.
- O. REYNOLDS. — *On the Flow of Gases*. Phil. Mag. (5) 21, 185, 1886.
- G. A. HIRN. — *Recherches expérimentales sur la limite de la vitesse que prend un gaz, quand il passe d'une pression à une autre plus faible*. Ann. d. chim. et de phys. (6) 7, 289, 1886.
- HATON DE LA GOUPILLIÈRE. — *Écoulement varié des gaz*. C. R. 103, 661, 709, 785, 1886.
- HUGONIOT. — *Sur le mouvement varié d'un gaz comprimé dans un réservoir qui se vide librement dans l'atmosphère*. C. R. 103, 1002, 1178, 1886. *Sur la pression qui existe dans la section contractée d'une veine gazeuse*. C. R. 103, 241, 1886.
- PARENTY. — *Sur les expériences de Hirn, etc.* C. R. 103, 125, 1887.
- HUGONIOT. — *Sur la vitesse limite d'écoulement des gaz*. Journ. de phys. (2) 6, 79.
- VICTOR BLAESS. — *Über Ausströmversuche mit gesättigtem Wasserdampf*. Phys. Journ. 4, 82.
- H. PARENTY. — *Sur une représentation géométrique et une formule de la loi d'écoulement des gaz parfaits à travers les orifices*. C. R. 113, 184, 1891.
- *Sur les dimensions et la forme de la section d'une veine gazeuse, où règne la contrepression limite pendant le débit limite*. C. R. 113, 594, 1891.
- *Sur les modifications de l'adiabatisation d'une veine gazeuse contractée*. C. R. 113, 791, 1891.

- J. BOUSSINESQ.—*Rationalité d'une loi expérimentale de M. Parenty pour l'écoulement des gaz par les orifices.* C. R. 138, 29, 1904.
- M. F. GUTERMUTH.—*Versuche über den Ausfluss des Wasserdampfes.* ZS. d. Ver. D. Ing. 48, 75, 1904.
- SMOLUCHOWSKI.—*Zur Kinetische Theorie der Transpiration und Diffusion verdünnter Gase.* Ann. d. Phys. 33, 1559, 1910.
- M. KNUDSEN.—*Die Molekularströmung der Gase durch Öffnungen und die Effusion.* Ann. d. Phys., 28, 999, 1909.

TENSÍO DEL VAPOR DE MERCURI

- V. REGNAULT.—*Rél. d. Expér.* 2, 506, 1862.
- LORD RAYLEIGH.—*On the tension of mercury vapours at common temperatures.* Rep. Brit. Ass. 1882, 441.
- H. HERTZ.—*Über den Druck des gesättigten Quecksilberdampfes.* Wied. Ann. 17, 193; 1882.
- ERNST, B. HAGEN.—*Über die Spannungen des gesättigten Quecksilberdampfes bei niederen Temperaturen.* Wied. Ann. 16, 610. 1882.
- MC. LEOD.—*On the pressure of the vapour of Mercury at the ordinary temperature.* Rep. Brit. Ass. Southport, 443, 1883.
- J. D. VAN DER PLAATS.—*Sur le poids et la tension de la vapeur de mercure saturée à la température ambiante.* Rec. trav. dum. 5, 149, 1886.
- W. RAMSAY y S. YOUNG.—*On the Vapour-pressures of Mercury.* J. chem. soc. 49, 37, 1886.
- L. PFAUNDLER.—*Über die Spannkraft der Quecksilberdämpfe im Intervall 0° bis 100°,* Wied. Ann. 63, 36, 1897.
- L. CAILLETET, COLARDEAU ET RIVIÈRE.—*Recherches sur les tensions de la vapeur de mercure saturée.* C. R. 130, 1585, 1900.
- EDWARD W. MORLEY.—*Über den Dampfdruck des Quecksilbers bei gewöhnlichen Temperaturen.* Z S. f. phys. Chem. 49, 95, 1904. Phil. Mag. (6) 7, 662, 1904.
- M. KNUDSEN.—*Experimentelle Bestimmung des Druckes gesättigter Quecksilberdämpfe bei 0° und höheren Temperaturen.* Ann. d. Phys., 29, 179, 1909.

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 realitzat 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

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

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

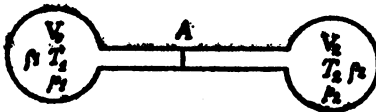


Fig. 5

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,

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

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

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

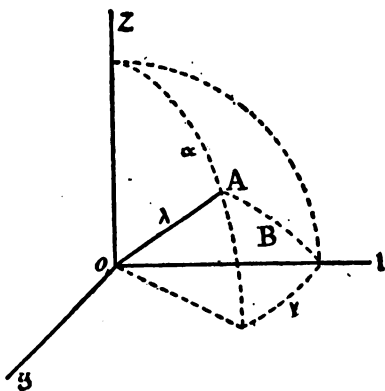


Fig. 6

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 $\frac{d\bar{c}}{c} = \frac{1}{2} \frac{dT}{T}$

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

Si en aquesta expressió es fa $k_1 = \frac{4}{3}$ qu'es 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 realitzada 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 realisar (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 $\frac{k_1}{K_2} = K$ 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 $0,87 \frac{\text{dines}}{\text{cm.}^2}$.

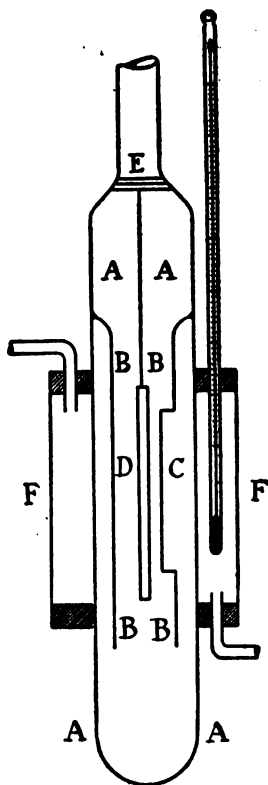


Fig. 7

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.

BIBLIOGRAFÍA

CORRENT TÈRMICA MOLECULAR

- CH. BONTEMPS. — *Wirkung der Wärme auf die Bewegung der Luft in Röhren*; D'ALMEIDE J. 3, 233, 1874.
- CLERK MAXWELL. — *On Stresses in Rarefied Gases arising from Inequalities of Temperature*. *Proc. Roy. Soc.* 27, 304, 1881. (*Un treball anterior en el Phil. Trans.* 1867, 49.)
- O. REYNOLDS. — *Über gewisse dimensionale Eigenschaften der Materie in Gaszustande*. *Phil. Trans. Lond.* 170, 727, 1879. (*Extensa referata per O. E. Meyer en els Beiblätter zu den Wied. Ann.* 455, 1882).
- M. KNUDSEN. — *Eine Revision der Gleichgewichtsbedingungen der Gase*. *Ann. d. Phys.*, 31, 205 i 633, 1910; 33, 1435, 1910.

MESURATGE DE PETITES PRESSIONS

- MC. LEOD. — *Apparatus for measurement of low pressures of gas*. *Phil. Mag.* (4), 48, 410.
- LORD RAYLEIGH. — *On a new Manometer, etc.* *Phil. Trans.* (A) 196, 205. *Proc. Roy. Soc.* 68, 92.
- EDWARD W. MORLEY AND CHARLES F. BRUSCH. — *A new gauge for the measurement of small pressures*. *Rep. Brit. Ass. Glasgow*, 544. *Sill. Journ.* (4) 13, 455.
- A. BATELLI. — *Sulla legge di Boyle a pressioni molto basse*. *Cim.* (5) 1, 581. *Z. S.* 2, 409. *Phys. Z. S.* 3, 17.
- M. KNUDSEN. — *Ein absolutes Manometer*. *Ann. d. Phys.*, 32, 809, 1910.
- H. RIEGGER. — *Über ein neues Hochvakuum-Manometer*. *Zeits. für techn. Phys.*, 1, 16, 1920.

CAP. VI

CONDUCTIVITAT CALORÍFICA DELS GASOS

§ 1. — 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_1 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

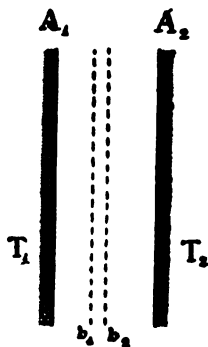


Fig. 8

$\frac{1}{4} c_1 dN_1$ (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 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 poseïen les molècules després de llur xoc amb A_2 , la quantitat d'energia E_T adquirida per la dita placa per cm.^2 i per segon i procedent de l'energia de translació de les molècules, valdrà

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

Ara doncs, com que cada molècula xoca alternativament amb una i altra làmina, el nombre de xocs per 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

$$E_T = \frac{\pi}{16} N m \bar{c} \left(\bar{c}_1^{-2} - \bar{c}_2^{-2} \right) \quad [1]$$

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'ambdues 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 cm^2 i per segon 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

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

o bé

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

L'energia total adquirida per la placa en un segon i per cm^2 valdrà

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

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 $\epsilon = \frac{\Delta E}{\Delta \rho \Delta T}$ que anomena *conductivitat molecular* del gas. Es té

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

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

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

Hidrogen.....	$\epsilon = 10,968 \cdot 10^{-6} \sqrt{\frac{273}{T}}$ (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 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 ϵ_{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 ϵ 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* β , 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 ε i es determina experimentalment el de ε_{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 circumstancies, 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 ϵ_{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 ϵ . 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 ϵ , 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		Anhídrid carbònic	
	ϵ_{rR}	a	ϵ_{rR}	a	ϵ_{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'anhydrid 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 $\epsilon_1 \alpha$, ϵ , a i α .

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

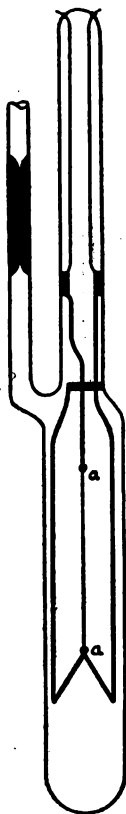


Fig. 9

§ 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 λ . 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:

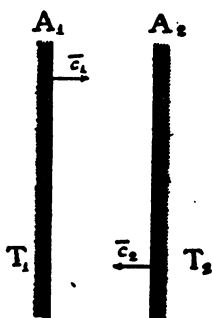


Fig. 10

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

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 ϵ el seu valor [6] i expressant $p\lambda$ en funció del coeficient de viscositat η , 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 κ realitzades per Winkelmann per a l'oxigen, dels valors de Summer i Pringsheim per a η 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

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

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 γ 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 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

TEORIA DE SMOLUCHOWSKI (*) SOBRE LA CORRENT MOLECULAR

Signi 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 contingüés 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

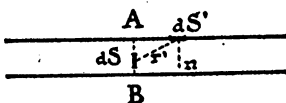


Fig. 11

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

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 φ és l'angle (nr) i ε l'angle entre dos plans traçats per la normal a dS . D'aquesta manera es té, desenrotllant $v(x)$ en serie

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

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 φ s'ha de realitzar de 0 a $\frac{\pi}{2}$, i respecte de ε entre 0 i 2π . Com que R' depèn de ε però no de φ , 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)

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

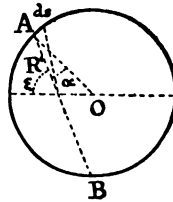


Fig. 12

En primer lloc $R'd\varepsilon = \cos \alpha dS$, i com que α 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 α , 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.

NOTA II

CONDUCCIÓ DEL CALOR ENTRE DOS CILINDRES

La teoria precedent ha estat criticada per Smoluchowski (*), el qual, partint de les mateixes hipòtesis de Knudsen, obté per a ϵ_{rR} un valor completament distint. Heus aquí el camí seguit per aquell físic: Les molècules que abandonen el cilindre interior posseeixen una velocitat mitjana \bar{c}_2 , relacionada amb les \bar{c}_1' , \bar{c}_1 i \bar{c}_2 per l'equació

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

o bé, posant les temperatures en lloc de les velocitats mitjanes,

$$T_2' = T_1' + a(T_2 - T_1') \quad [1]$$

Les molècules que xoquen amb el cilindre exterior són de dues procedències; les unes vénen del cilindre interior i posseeixen una temperatura mitjana T_2' mentre que altres han sortit del mateix cilindre exterior i posseeixen una temperatura mitjana T_1' . Es pot atribuir a tots dos grups de molècules una temperatura mitjana T_2'' , i aleshores, de la mateixa manera que abans, es tindrà

$$T_1' = T_2'' + a(T_1 - T_2'') \quad [2]$$

La temperatura T_2'' es calcula de la manera següent:

$$T_2'' = \frac{1}{\pi} \int \theta \cos \varphi \, d\omega = \frac{r}{R} T_2' + \left(1 - \frac{r}{R}\right) T_1' \quad [3]$$

De les equacions [1], [2] i [3] dedueix Smoluchowski la fórmula

$$\epsilon_{rR} = \frac{a}{1 + \frac{r}{R}(1-a)} \epsilon$$

en lloc de la [10], Cap. V, obtinguda per Knudsen. Ambdúes fórmules són completament distintes, i com que els experiments realitzats per Knudsen confirmen la seva fórmula, i no la de Smoluchowski, dedueix aquest que no poden ser exactes les hipòtesis de partida (independència entre la direcció d'emergència d'una molècula i la d'incidència, i existència del coeficient d'acomodació definit per la fórmula [8¹], Cap. V.

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

Pel meu entendre existeix una incompatibilitat entre ambdúes hipòtesis, és a dir, que si s'admet la igual probabilitat de totes les direccions d'emergència, el coeficient d'acomodació de qualsevol superfície ha d'ésser igual a la unitat, ço que equival a prescindir d'aquesta magnitud. En efecte: damunt un element de superfície del cilindre exterior incideixen molècules que provenen del restant d'aquest cilindre amb una temperatura T_1' i molècules procedents del cilindre interior amb una temperatura T_2' . Després del xoc, tots dos grups de molècules surten amb la temperatura comuna T_1' , cosa que indica, en primer lloc, que les molècules del primer grup no han modificat la seva temperatura a pesar del xoc, ço que sols és possible si $T_1' = T_1$, i en segon lloc, que a les molècules del segon grup els ha calgut només un xoc per a adquirir $T_1' = T_1$ del cilindre exterior, d'on es dedueix que el coeficient d'acomodació és igual a la unitat.

INDEX

	<u>Pàgs</u>
Pròleg	7

CAPÍTOL I

GENERALITATS

§ 1. Hipòtesi sobre la naturalesa del xoc de les molècules amb una paret sòlida	11
§ 2. Nombre de xocs	14
Bibliografia	16

CAPÍTOL II

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

§ 1. Corrent molecular i corrent de frotament	17
§ 2. Teoria de la corrent molecular	17
§ 3. Comprovacions experimentals	21
§ 4. Trànsit del règim de Poisseuille al règim turbil·lari	29
Bibliografia	31

CAPÍTOL III

APLICACIONS

	<u>Pàgs.</u>
§ 1. Determinació del pes molecular de gasos o vapors en petites quantitats.....	33
§ 2. Velocitat màxima d'evaporació del mercuri.....	37

CAPÍTOL IV

SORTIDA DE GASOS PER ORIFICIS

§ 1. Teoria de l'efusió.....	41
§ 2. Determinació de la pressió de vapor del mercuri... Bibliografia.....	46 48

CAPÍTOL V

DESIGUALTATS DE PRESSIÓ PRODUIDES PER DIFERÈNCIES DE TEMPERATURA

§ 1. Revisió de les condicions d'equilibri en els gasos..	51
§ 2. Corrent tèrmica molecular.....	56
§ 3. Corrent tèrmica de frotament.....	60
§ 4. El manòmetre absolut de Knudsen..... Bibliografia.....	61 65

CAPÍTOL VI

CONDUCTIVITAT CALORÍFICA DELS GASOS

§ 1. Canvi d'energia entre les molècules gaseoses i una paret	67
---	----

	<u>Pàgs.</u>
§ 2. Teoria de la conducció calorífica dels gasos entre parets absolutament mats.....	68
§ 3. Teoria de la conducció calorífica dels gasos entre parets imperfectament mats. Coeficient d'acomodació	73
§ 4. El manòmetre de fil calent.....	78
§ 5. Conductivitat dels gasos per a grans pressions.....	80
§ 6. Salt de temperatura entre un gas i una paret.....	81
Bibliografia.....	84

NOTES

I. Teoria de Smoluchowski sobre la corrent molecular..	85
II. Conducció del calor entre dos cilindres.....	89

	Ptes.
BIBLIOTECA DE CATALUNYA	
Butlletí de la Biblioteca de Catalunya.	
Any I, 1914, n.º 1 (gener-abril)	1'50
n.º 2 (maig-agost)	3
n.º 3 (setembre-dbre.)	1'50
II, 1915, n.º 4 (gener-agost)	4
n.º 5 (setembre-dbre.)	2
III, 1916, n.º 6 (gener-desembre) . .	5
IV, 1917, n.º 7 (gener-desembre) . .	10
V-VI, anys 1918-1919, n.º 8	20

Butlletí d'Adquisicions.	
Any 1918	(Exhaurit.)
1919	0'50
1920	0'50

Catàleg de la Col·lecció Cervàntica Bonsons, per JOAN GIVANEL I MAS.	
Volum I (anys 1590-1800)	20
Edició de 40 exemplars numerats en paper de fil	40
Volum II (anys 1801-1879)	30
Edició de 40 exemplars numerats en paper de fil	50

Publicacions del Departament de Música de la Biblioteca de Catalunya.	
Volum I. — Els Madrigals i la Missa de Difunts de Brudieu, pel mestre FELIP PEDRELL i MN. HIGINI ANGLÈS	20
Volum II. — Catàleg dels manuscrits musicals de la Col·lecció Pedrell, per MN. HIGINI ANGLÈS	10

En dipòsit:

Catàleg de la Biblioteca musical de la Diputació de Barcelona, per FELIP PEDRELL (2 volums)	65
--	-----------

MEMÒRIES I DOCUMENTS DELS TREBALLS FETS PER L'INSTITUT D'ESTUDIS CATALANS

SECCIÓ FILOLÒGICA

1. Report dels treballs fets per les Oficines Lexicogràfiques durant el bienni de 1913-1914	0'25
2. Report dels treballs fets per les Oficines Lexicogràfiques durant el bienni de 1915-1916	0'25

LABORATORI DE FONÈTICA EXPERIMENTAL

1. Memòria presentada per l'Institut d'Estudis Catalans a l'Excm. Sr. President de la Diputació Provincial de Barcelona sobre la creació d'un Laboratori de Fonètica Experimental. Barcelona, 1914	0'25
2. Treballs realitzats durant l'any 1917	0'50

	Ptes.
SECCIÓ HISTÒRICO-ARQUEOLÒGICA	
1. Memòria presentada per l'Institut d'Estudis Catalans a l'Excm. Sr. Alcalde de Barcelona proposant la fundació d'una Biblioteca Catalana, i llegida en Consistori del dia 13 de novembre de 1907. — Barcelona, 1907.	0'25
2. Dictamen-acord de l'Institut d'Estudis Catalans proposant a l'excel·lentíssima Diputació de Barcelona l'adquisició de la Biblioteca Aguiló. — Barcelona, 1907	(Exhaurit.)
3. Memòria presentada als Excms. senyors President de la Diputació i Alcalde de Barcelona, per l'Institut d'Estudis Catalans, donant compte dels treballs fets des de la seva fundació fins al 31 de desembre de 1908. — Barcelona, 1908	(Exhaurit.)
4. Informe que l'Institut d'Estudis Catalans va traslladar a l'Excm. Sr. President de la Diputació de Barcelona sobre l'estat d'alguns arxius de Catalunya i la conveniència de la seva millor instal·lació. — Barcelona, 1908.	0'25
5. Memòria presentada per l'Institut d'Estudis Catalans als Excms. senyors President de la Diputació i Alcalde de Barcelona donant compte dels treballs fets durant l'any 1909. — Barcelona, 1909	(Exhaurit.)
6. Memòria presentada per l'Institut d'Estudis Catalans als Excms. senyors President de la Diputació i Alcalde de Barcelona donant compte dels treballs fets durant l'any 1910. — Barcelona, 1910	0'25
7. Exposició d'un pla de publicació de les Cròniques Catalanes. — Barcelona, 1912	0'25
8. Memòria presentada per l'Institut d'Estudis Catalans als Excms. senyors President de la Diputació i Alcalde de Barcelona sobre la celebració del VI Centenari de la mort de Ramon Lull. — Barcelona, 1914	0'25
9. Memòria presentada per l'Institut d'Estudis Catalans a l'Excm. Diputació de Barcelona sobre la conservació i catalogació d'arxius i biblioteques d'interès històric. — Barcelona, 1914	0'25
10. Memòries presentades per l'Institut d'Estudis Catalans a l'Excm. Diputació de Barcelona sobre l'exploració d'estacions prehistòriques i la conservació i catalogació de monuments.	0'25
11. Memòria presentada per l'Institut d'Estudis Catalans a l'Excm. Sr. President de la Diputació de Barcelona donant compte dels treballs fets durant l'any 1914 per a la conservació i catalogació d'arxius i biblioteques d'interès històric. — Barcelona, 1915.	(Exhaurit.)
12. Memòria presentada per l'Institut d'Estudis Catalans als Excms. senyors President de la Diputació i Alcalde de Barcelona donant compte dels treballs fets durant l'any 1913. — Barcelona, 1916	0'25
13. Memòria presentada per l'Institut d'Estudis Catalans als Excms. senyors President de la Diputació i Alcalde de Barcelona donant compte dels treballs fets durant l'any 1914. — Barcelona, 1916	0'25