

Tesis de Posgrado

La conductividad térmica de gases a muy bajas presiones : el coeficiente de acomodación.

Iribarne, Julio Víctor

1942

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Iribarne, Julio Víctor. (1942). La conductividad térmica de gases a muy bajas presiones : el coeficiente de acomodación.. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0314_Iribarne.pdf

Cita tipo Chicago:

Iribarne, Julio Víctor. "La conductividad térmica de gases a muy bajas presiones : el coeficiente de acomodación.". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1942. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0314_Iribarne.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

57

La conductividad térmica de gases a muy bajas presiones.-
El coeficiente de acomodación

Julio Víctor Iribarne - José Federico T. Westerkamp

Tesis para optar al grado de Doctor en Química

Tesis: 314

Director de Tesis:
Dr. Teófilo Isnardi
Instituto de Física

FOFMA

Agradecemos al Prof. Isnardi por sus inapreciables consejos en la dirección de este trabajo, y en particular, por habernos dado la base del resumen teórico que constituye su primera parte.

Hacemos extensivo nuestro agradecimiento a los Ingenieros Ernesto E. Galloni y César J. C. García, por su amable y valiosa ayuda en el trabajo experimental.

INDICE

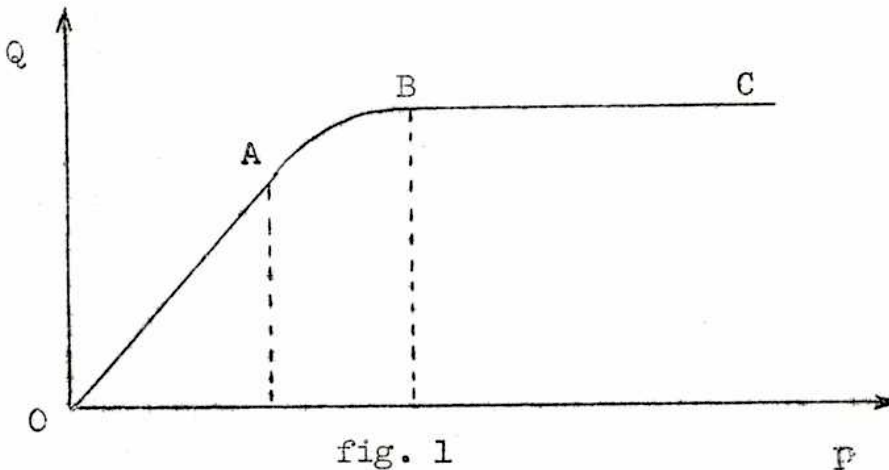
FORNIA

	página
PARTE TEORICA	
Introducción	1
I. Conducción del calor en gases medianamente enrarecidos.....	3
II. Conducción del calor en gases muy enrarecidos. Teoría de Smoluchowski para el caso de dos placas paralelas.....	14
Teoría de Knudsen.....	18
Crítica de Smoluchowski.....	34
III. Resultados experimentales.....	42
PARTE EXPERIMENTAL	51
RESUMEN	76
BIBLIOGRAFIA	

INTRODUCCION

Si se mide la cantidad de calor que, para distintas presiones y por unidad de superficie y de tiempo, pasa a través de una sección determinada de un gas situado entre dos cuerpos mantenidos a distinta temperatura -suponiendo ausentes o descontados los efectos de convección y de radiación- se encuentra que ella es independiente de la presión del gas cuando ésta no es mucho menor que la ordinaria; pero si se la disminuye suficientemente, aquella cantidad de calor comienza a depender de la presión hasta llegar a hacerse proporcional a la misma cuando ésta es muy reducida.

Representando en ordenadas la cantidad de calor Q y en abscisas la presión p , se pueden reproducir gráficamente los resultados anteriores del siguiente modo:



Se deben distinguir, entonces, tres zonas diferentes:

BC : Q es independiente de p . Vale para esta región la ley de Fourier de transmisión del calor:

$$Q = - K \cdot \frac{dT}{dx}$$

donde $\frac{dT}{dx}$ es el gradiente de temperatura en la dirección x del flujo de calor. K se llama la conductividad térmica o calorífica del gas, y es por lo tanto independiente de la presión del mismo (resultado que ya da la teoría cinética elemental). El límite inferior de validez de esta fórmula está situado en el intervalo de presión

en que el camino libre medio de las moléculas ~~deja de ser~~ despreciable respecto de la distancia que existe entre los dos cuerpos a distinta temperatura, para hacerse comparable a la misma. El valor de esta presión para los dispositivos experimentales comunes (distancias del orden de pocos centímetros), es aproximadamente 1,5 mmHg para la mayoría de los gases comunes, excepto el helio y el hidrógeno, para los que se puede tomar unos 20 mmHg ⁽¹⁾.

De esta zona, bien conocida, no nos ocuparemos más.

AB. Q depende de p por una ley no sencilla. El límite inferior de esta zona está en la región en que el camino libre medio se ha ~~cedido~~ del orden de las dimensiones del aparato en que se ~~se~~ halla el gas (presiones del orden de 0,5 mm Hg). Esta es, pues, una zona de transición entre dos casos simples, y sus leyes son las más difíciles de determinar. Se puede llamar a esta parte de la curva, la "rodilla" de Smoluchowski; por ser este autor el que más se ha ocupado de la misma.

OA. Q es directamente proporcional a p . Las leyes de la transmisión del calor (del transporte molecular, en general) vuelven a hacerse sencillas, y se obtienen por medio de la teoría cinética de los gases. M. Knudsen y M. v. Smoluchowski son los autores de la teoría referente a esta región, pero los resultados no son aún definitivos y sólo parcialmente han sido comprobados por la experiencia.

Por otra parte, nuevas investigaciones acerca de la adsorción de gases en superficies sólidas invalidan, o por lo menos, complican la interpretación de una parte del escaso material empírico de que se dispone, ya que en las primeras experiencias no se tomaba en cuenta la existencia de capas de gas adsorbido. Más recientemente se ha comenzado a desarrollar aplicaciones de la mecánica cuántica al intercambio de energía entre gas y sólido en esta zona de presión.

En el presente trabajo nos ocuparemos exclusivamente de las teorías clásicas de Knudsen y Smoluchowski.

I. CONDUCCION DEL CALOR EN GASES MEDIANAMENTE ENRARECIDOS

En este capítulo vamos a tratar brevemente acerca de los hechos experimentales y las teorías referentes a la conducción calorífica en la zona de presión que hemos denominado "rodilla" de Smoluchowski. En realidad, la teoría desarrollada para explicar los fenómenos que ocurren en esta región sólo es una corrección aplicada a las fórmulas clásicas que valen para mayores presiones.

§ 1. Hechos experimentales y definición de salto de temperatura.

Supongamos dos paredes a distinta temperatura colocadas a distancia fija y entre las cuales se produce el transporte de calor por medio de un gas. Mientras la presión de éste se conserve superior a un cierto valor, la cantidad de calor que por unidad de tiempo y de sección pasa a través del mismo, es constante; pero si desciende por debajo de ese límite, Q comienza a disminuir con p .

Para explicar este hecho, se supone que en las superficies límites de cada pared sólida con el gas, existe una diferencia finita (salto) de temperatura ΔT , proporcional, para cada presión, a la corriente de calor Q ; recordando la fórmula de Fourier citada, se tiene:

$$Q = -K \cdot \frac{\partial T}{\partial x} = q \cdot \Delta T$$

donde q es un coeficiente de proporcionalidad. Como K conserva su significado de constante, ΔT debe ser proporcional al gradiente de temperatura y la constante de proporcionalidad será $\gamma = K/q$, es decir:

$$\Delta T = -\gamma \cdot \frac{\partial T}{\partial x}$$

Experimentalmente se encuentra, además, que γ es proporcional al camino libre medio de las moléculas λ , es decir, inversamente proporcional a p . A altas presiones (zona BC), el salto de temperatura resulta despreciable.

El significado de γ se puede obtener de la representación gráfica del salto de temperatura:

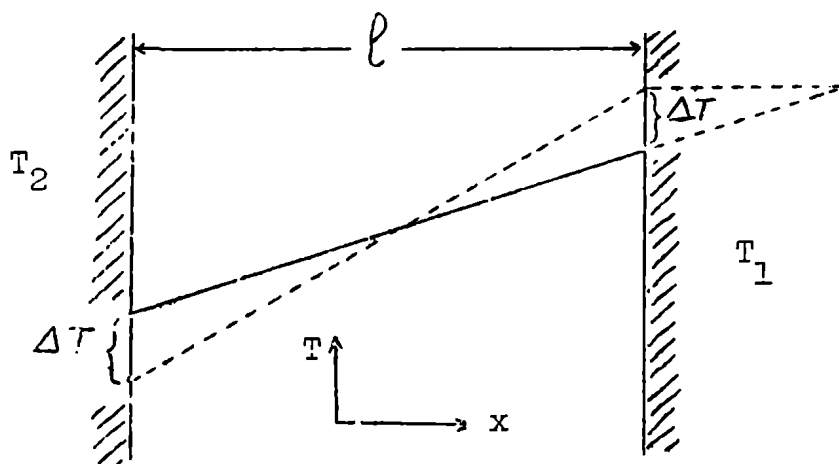


fig. 2

La línea de puntos representa la variación de la temperatura en el gas en el caso de que no haya salto. Si lo hay (línea llena) el gradiente de temperatura es menor.

γ sería, pues, la distancia a que habría que suponer más alejada cada placa para poder calcular el gradiente de temperatura como el cociente de la diferencia de temperatura de ambas placas por la distancia que las separa:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{T_1 - T_2}{\ell + 2\gamma}$$

La fórmula de Fourier queda entonces modificada así:

$$Q = -K \cdot \frac{T_1 - T_2}{\ell + 2\gamma}$$

o si se quiere expresar en función de ΔT :

$$Q = -K \cdot \frac{(T_1 - T_2) - 2\Delta T}{\ell}$$

La existencia del salto de temperatura había sido ya sugerida por Poisson ("Théorie de la Chaleur", cap. V), aunque basándose en consideraciones sobre los procesos de la radiación. Posteriormente, Kundt y Warburg (2) la indujeron por analogía con el fenómeno del "deslizamiento", descubierto por ellos al estudiar la viscosidad en gases enrarecidos, en el cual se cumple:

$$\Delta v = \xi \cdot \frac{\partial v}{\partial x}$$

siendo Δv la diferencia de velocidades del fluido y del sólido en la superficie de separación $\partial v / \partial x$ el gradiente de velocidad en la dirección normal a dicha superficie, y ξ el coeficiente de deslizamiento, que también es, como γ , proporcional a λ .

Smoluchowski constató y midió el salto de temperatura indirectamente, por dos métodos^(3 y 4). Luego, experiencias de Gehrke⁽⁵⁾ y de Lasareff⁽⁶⁾ han aportado nuevos datos experimentales concordes con los de Smoluchowski.

§ 2. Interpretación cinética del salto de temperatura.

Desde el punto de la teoría cinética de los gases, el salto de temperatura en las superficies de separación de un sólido y un gas, tienen su explicación en base a dos circunstancias:

- 1) Las moléculas gaseosas que, en las proximidades del sólido se dirigen hacia el mismo, son interrumpidas en su camino por el choque; es decir, la cantidad de energía de movimiento que debían transportar hasta una cierta distancia (en término medio, igual a λ) de su último choque, la abandonan a una distancia menor.
- 2) Si admitimos que para los choques de las moléculas del gas con las del sólido valen las leyes del choque elástico, el intercambio de la energía sólo sería completo (igualación total) si las masas de ambas fueran iguales; en el caso contrario, el intercambio es tanto menor cuanto mayor sea la diferencia de masas (más adelante veremos la deducción de este resultado, que la experiencia comprueba).

Para aclarar el mecanismo de estas dos influencias y la forma de la curva de temperatura resultante, comenzaremos por considerar más detenidamente la primera de ellas. Pensemos en una columna de gas prolongada indefinidamente en ambos sentidos (fig. 3), y en la cual exista un gradiente de temperatura constante, representado por una línea de puntos.

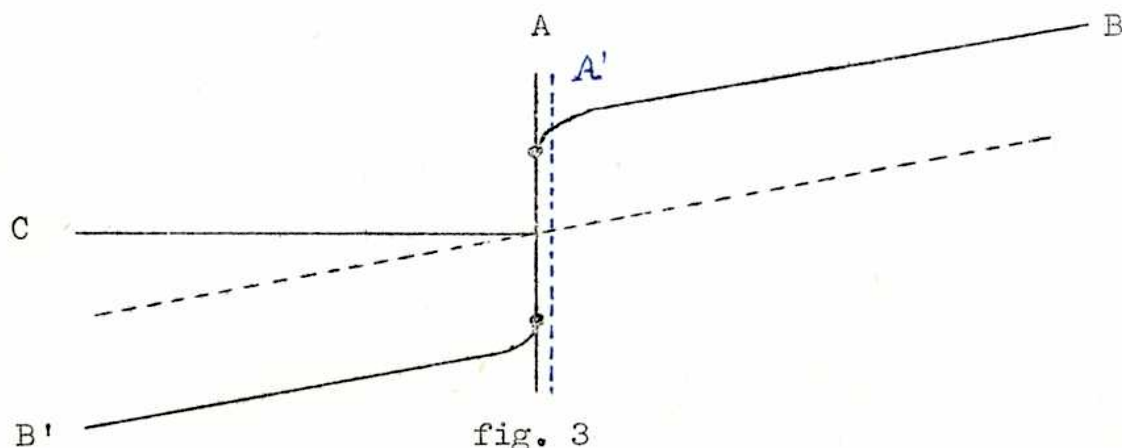


fig. 3

Supongamos ahora que el plano isotermo A, por una razón cualquiera adquiriera la propiedad de que todas las moléculas que lo atraviesan toman su temperatura. En un plano A' infinitamente próximo y a la derecha de aquél, la temperatura, dada por el promedio de la que poseen las moléculas que lo atraviesan en ambas direcciones, será superior a la de A en una cantidad finita, puesto que, si A no poseyera la mencionada propiedad, las moléculas que vienen por la izquierda tendrían, en promedio, una temperatura menor que la de A. Además, el calor transportado a través de un plano próximo y a la derecha de A por las moléculas provenientes de este último, es mayor que el correspondiente al caso normal (línea de puntos), mientras que tal no sucede con las moléculas que vienen de la derecha; pero la diferencia entre ambas cantidades, que da el calor total conducido a través del gas en el sentido de la temperatura decreciente, debe permanecer constante, para cada plano isotermo; es decir, debe aumentar también la cantidad de calor transportada de derecha a izquierda, lo cual exige un aumento del gradiente de temperatura (que se hace máximo al llegar a A pero no infinito).

Los mismos razonamientos valen para la izquierda del plano A, y por lo tanto, el comportamiento de la temperatura estará dado por la línea BB'.

Ahora bien, si en vez de atribuir al plano A aquella propiedad colocamos en su lugar una lámina sólida mantenida a temperatura constante, el resultado será el mismo. Y si en cambio de la lámina suponemos la superficie de un sólido que se extiende hacia la izquierda y cuya conductividad térmica se puede considerar infinita con respecto a la del gas, la curva de la temperatura estaría dada por la línea CAB.

Finalmente, observemos que la circunstancia .2) tiene por único efecto aumentar la discontinuidad en la superficie del sólido

El caso de dos placas paralelas estará entonces representado por la figura (4), donde .1) y 2) indican qué parte de la discontinuidad corresponde a cada causa, y la línea de puntos representa el caso de conductividad normal.

De todas maneras, las explicaciones precedentes tienen sola-

mente el valor de una representación intuitiva:

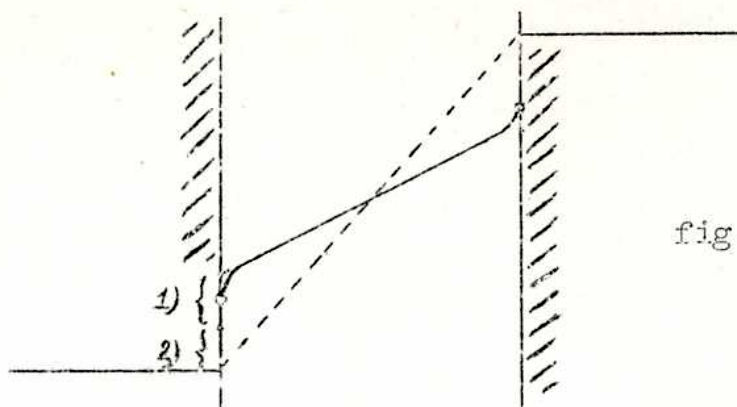


fig. 4

La variación de la temperatura en las proximidades del sólido puede establecerse con seguridad únicamente mediante el desarrollo teórico de 1) y 2). Esto es lo que hizo Smoluchowski por dos caminos distintos, cuyos fundamentos veremos a continuación, y que llevan a resultados que confirman la imagen dada en la figura 4.

§ 3. Primer cálculo de γ .

La primera deducción de γ fué realizada por Smoluchowski basándose en las hipótesis y en la manera de calcular de Clausius⁽⁷⁾. Se considera a las moléculas como esferas elásticas infinitamente poco deformables, de dimensiones despreciables respecto a las distancias que las separan; que no ejercen entre sí fuerzas de atracción ni de repulsión, y cuyas velocidades y direcciones de movimiento están uniformemente distribuidas en el espacio. Se hacen, además, las siguientes suposiciones simplificadoras: a) La energía de movimiento (temperatura), es una propiedad de las moléculas que no altera la distribución de las velocidades; b) cada molécula posee una energía cinética igual al valor medio correspondiente a la capa donde había chocado por última vez; c) todas las moléculas poseen la velocidad media \bar{c} .

Debe observarse que la suposición a), como el mismo Smoluchowski lo hace notar, falsea los resultados en términos de su mismo orden de magnitud (L. Boltzmann, "Gastheorie", I, 93); por lo tanto, sólo se puede esperar de este cálculo una expresión aproximada. Además, esta hipótesis y la b) son incorrectas desde el punto de vista lógico del desarrollo de la deducción, a diferencia de otras suposiciones simplificadoras, como la c), que si bien son

inexactas físicamente, no destruyen el rigor matemático del cálculo (L. c. , 95).

Smoluchowski considera el caso del pasaje estacionario de calor a través de un gas en reposo, entre dos paredes a distinta temperatura suficientemente alejadas para que el camino libre medio λ sea despreciable respecto de la distancia entre ambas. La caída de temperatura sería lineal, excepto en las proximidades de cada pared, donde la influencia de éstas provoca el salto de temperatura. La condición de estado estacionario permite establecer la ecuación:

$$(1) \quad Q_2 - Q_1 - Q_3 = \text{const.}$$

que vale para cada plano isoterma próximo a una de las placas, y donde Q_2 es la cantidad de calor transportada por unidad de tiempo, a través del plano hacia la placa, y Q_1 y Q_3 , en sentido opuesto; de estas últimas, Q_3 corresponde a las moléculas cuyo último choque ha sido contra la placa; para ellas, es necesario introducir una hipótesis que substituya a la b), que no es aplicable a este caso. Se supone, entonces:

d) La temperatura T_1 de las moléculas rechazadas por la pared, satisface la fórmula:

$$\begin{aligned} \text{o sea:} \quad T_1 - T'_1 &= \beta (T_2 - T'_1) \\ T_1 &= \beta \cdot T_2 + (1 - \beta) T'_1 \end{aligned} \quad (2)$$

donde T_2 es la temperatura de las moléculas que chocan contra la pared, T'_1 la temperatura de esta última, y β , un factor de igualdad cuyo valor está comprendido entre 0 y 1, y que depende de la naturaleza física del gas y de la pared.

La (2) expresa, pues, que la diferencia de temperatura entre las moléculas y la pared después del choque, es una fracción de la que existía antes del mismo, y es la expresión matemática de la segunda circunstancia mencionada en el § 2.

La (1) con la hipótesis d), conduce a una expresión integral del salto de temperatura, de la cual se obtiene una ecuación diferencial para el valor de γ que explica su proporcionalidad con λ y su no dependencia de la caída de temperatura, resultados obtenidos

experimentalmente.

La integración de dicha ecuación ha sido realizada por Smoluchowski mediante un método de aproximación, llegando a la fórmula:

$$(3) \quad \gamma = \left[0,70 + \frac{4\beta}{3(1-\beta)} \right] \cdot \lambda$$

Los dos términos de la relación γ/λ corresponden a las dos causas mencionadas en el § 2; el primero, a la influencia de la pared, y el segundo, a la no igualación de temperatura en el choque de las moléculas gaseosas con el sólido. Se advierte que aquél es independiente de la naturaleza del gas. Resulta, de acuerdo a investigaciones experimentales del mismo Smoluchowski,⁽³⁾ $\gamma/\lambda = 1,70$, para aire, y 6,96 para hidrógeno, lo que significa que el coeficiente $1-\beta$ para este último gas es mucho menor que para aire y que, por lo tanto, el salto de temperatura depende en su mayor parte de la no igualación completa en el choque.

Un cálculo más exacto -dice Smoluchowski- es todavía difícil, sobre todo porque "faltan los fundamentos necesarios para ello, a saber, el conocimiento de la condición interna del cuerpo sólido, el estado de la superficie, las fuerzas que actúan entre las moléculas, etc."

§ 4. Cálculo de β .

Dejando de lado la suposición b) del § 3, e identificando la fuerza viva del movimiento traslatorio con la temperatura, Smoluchowski intentó obtener una explicación respecto a los motivos de las diferencias en los saltos de temperatura de distintos gases. Examinó el mecanismo de los choques entre las moléculas, y llegó a la conclusión de que éstos tienden a una igualación de las energías cinéticas medias, lo que Maxwell había hecho notar anteriormente (equipartición de la energía cinética). La variación de la energía de movimiento de cada molécula es igual a la diferencia de su valor para ambas esferas multiplicada por el factor

$$\alpha = \frac{2 m M}{(m + M)^2}$$

que nos dice que, en promedio (respecto de las condiciones del choque), habrá igualdad de la fuerza viva después de un solo choque únicamente cuando las dos moléculas tengan igual masa (para $m = M$ resulta $\alpha_{\text{máx}} = \frac{1}{2}$); de lo contrario, el intercambio será tanto menor cuanto mayor sea la diferencia entre m y M (véase nota al final del párrafo). Este resultado ha sido posteriormente confirmado por experiencias de Soddy y Berry sobre una serie de once gases y superficie de platino (ver § 20).

Ahora, como el calor se considera como fuerza viva del movimiento molecular, se tendrá:

$$T_1 - T_2 = \alpha (T_1' - T_2)$$

o sea

$$T_1 = \alpha T_1' + (1-\alpha) T_2$$

y resultaría $\alpha = 1 - \beta$ en el caso de que cada molécula chocara sólo una vez con las partículas del sólido. Esto debe considerarse muy poco probable y, como grosera aproximación, podría aún formularse la hipótesis de que, de las moléculas que chocan contra el sólido, sólo la mitad vuelven al gas; la otra mitad choca nuevamente con el sólido y la mitad de ellas vuelven al gas; el cuarto restante choca de nuevo, etcétera. Realizando el cálculo en base a esta hipótesis (*) se llega a que $\beta = (1-\alpha)/(1+\alpha)$.

De todos modos, el cálculo de α sólo sería correcto para gases monoatómicos, ya que no se ha tenido en cuenta la existencia de energía interna en las moléculas. Además, mantiene la hipótesis a) en lo que respecta a las direcciones de movimiento, si bien esta simplificación debe influir poco en los resultados.

(*) Resulta:

$$T_n = \left[1 - (1-\alpha)^n \right] T_1' + (1-\alpha)^n T_2$$

(Ver § 13, (36)). Llamando T a la temperatura media de todas las moléculas y $T_1, T_2, \dots, T_n, \dots$ a la de las que acaban de chocar 1, 2, \dots, n, \dots veces, será, de acuerdo a lo supuesto:

$$\begin{aligned} T &= \frac{1}{2} T_1 + \frac{1}{4} T_2 + \dots + \frac{1}{2^n} T_n + \dots = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{[1 - (1-\alpha)^n] T_1' + (1-\alpha)^n T_2}{2^n} \\ &= \frac{T_1'}{1} + \frac{1-\alpha}{1+\alpha} (T_2 - T_1') \end{aligned}$$

NOTA.- Para dar una idea del razonamiento que conduce al coeficiente α , haremos aquí una deducción aproximada. Las leyes del choque elástico permiten deducir la fórmula

$$v'_x = \frac{2 M V_x + (m-M) v_x}{m + M}$$

donde m y M son las masas de las moléculas que chocan, v_x y V_x las componentes de sus velocidades según el eje x antes del choque, y v'_x después del choque (para la molécula de masa m); el eje x está dado por la línea de los centros.

Elevando la ecuación al cuadrado, multiplicando por $m/2$, restando $\frac{1}{2} m v_x^2$ a ambos miembros y simplificando, se obtiene:

$$\frac{1}{2} m v'^2_x - \frac{1}{2} m v_x^2 = \frac{4 m M}{(m+M)^2} \left(\frac{1}{2} M V_x^2 - \frac{1}{2} m v_x^2 \right) + \frac{2 m M (m-M) \cdot v_x \cdot V_x}{(m+M)^2}$$

Efectuando el término medio de un gran número de choques, el último término desaparece porque el producto $v_x \cdot V_x$ toma signo positivo y negativo con igual frecuencia para cada valor absoluto. Como $v'_y = v_y$ y $v'_z = v_z$, el primer miembro de la ecuación es igual a la diferencia de la energía cinética de la molécula de masa m antes y después del choque. Se tiene, entonces

$$\frac{1}{2} m \overline{v'^2} - \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{4 m M}{(m+M)^2} \left(\frac{1}{2} M \overline{V_x^2} - \frac{1}{2} m \overline{v_x^2} \right)$$

donde sólo faltaría hallar la expresión de $\overline{V_x^2}$ y $\overline{v_x^2}$ en función de $\overline{V^2}$ y $\overline{v^2}$ para obtener el coeficiente α (La fórmula $\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$ no vale en este caso dado el sistema de coordenadas elegido). En lugar de éste, tenemos ahora el valor $\frac{4 m M}{(m+M)^2}$, que difiere de aquél en el factor 2.

Smoluchowski (L. c. , pág. 324) efectúa la deducción completa hallando la expresión de v' en función de v y V , pero para ello es necesario introducir otras tres variables del choque: el ángulo que forman la dirección de las velocidades de ambas moléculas y las coordenadas que definen la posición de la línea de los centros con relación a la velocidad relativa. Respecto de ellas se busca luego el valor medio $\overline{v'^2}$. Otra deducción completa en Baule, Ann. d. Phys. 44, 149/50, (1914).

§ 5. Segundo cálculo de γ .

El segundo cálculo del coeficiente γ fué realizado por Smoluchowski ⁽⁴⁾ basándose en las hipótesis y en la manera de calcular de Maxwell. Se considera a las moléculas como centros de fuerza puntuales, y entre las cuales se ejercen fuerzas de repulsión inversamente proporcionales a la quinta potencia de la distancia. Desde un principio se equipara la temperatura a la energía cinética.

De las suposiciones simplificadoras del primer cálculo de γ se conserva la a), y se formula además la siguiente hipótesis debida a Maxwell: e) La fracción f de la pared que recibe las moléculas de gas actúa como si las absorbiera y luego las emitiera con distribución de velocidades correspondiente a su temperatura, en tanto que el resto $(1-f)$ actúa simplemente como reflector, (sin intercambio de temperatura).

Como antes, se considera el caso de un gas contenido entre dos placas paralelas. Aplicando la hipótesis e) y las fórmulas de Maxwell al número de moléculas y a la cantidad de energía cinética que recibe cada placa por unidad de tiempo, se llega a la siguiente fórmula de γ :

$$\gamma = \frac{2-f}{f} \frac{15}{16} \sqrt{2\pi} \frac{\eta}{\sqrt{p \cdot \rho}}$$

siendo η y ρ la viscosidad y la densidad del gas, respectivamente.

Desde un punto de vista puramente formal, podemos introducir la fórmula del camino libre medio (que es un concepto sin sentido en el esquema de Maxwell):

$$\lambda = \frac{\eta \cdot \pi \sqrt{2\pi}}{4 \sqrt{p \cdot \rho}} \quad (\text{O. E. Meyer})$$

y hacer $f = 1 - \beta$; queda entonces:

$$(4) \quad \gamma = \frac{15}{4\pi} \left(1 + \frac{2\beta}{1-\beta}\right) \cdot \lambda = (1,20 + 2,40 \frac{\beta}{1-\beta}) \cdot \lambda$$

Esta expresión es análoga a la (3), y sólo difiere en que sus coeficientes numéricos son algo mayores. Por lo tanto, las consecuencias deducidas a partir de aquella siguen siendo válidas.

§ 6. Significados de β y f .

De acuerdo a su definición (2), β tiene el significado de un coeficiente empírico. Para poderle atribuir una interpretación física, sería necesario efectuar un cálculo que no parece posible realizar en forma general, puesto que exigiría un conocimiento exacto de la estructura de la superficie del sólido; de lo contrario, habría que recurrir a suposiciones más o menos arbitrarias, como la que se ha hecho para hallar una expresión de β en función del coeficiente de igualdad α .

Un cálculo exacto de esta naturaleza para un caso particular bien definido ha sido realizado más tarde por B. Baule (8).

En cuanto al coeficiente f , según la hipótesis e) tiene un significado físico definido, pero además de ser éste intuitivamente poco aceptable, veremos más adelante que no parece estar de acuerdo con la experiencia. (ver § 17). La suposición e) se debe tomar, por lo tanto, como una hipótesis de cálculo; en consecuencia, f adquiere también el carácter de un coeficiente empírico, y por ello, en adelante no haremos distinción alguna entre f y $(1-\beta)$.

Finalmente, observemos que será difícil llegar a una explicación satisfactoria de los fenómenos del salto de temperatura por un camino teórico. Por el momento parece más adecuado reunir un material experimental más amplio referente a esta zona de presión. Con respecto a las fórmulas (3) y (4), dice Smoluchowski en un trabajo posterior (9): "No consideraré más detenidamente la diferencia entre los coeficientes numéricos y la comparación de los mismos con los valores obtenidos experimentalmente, en vista de los defectos de que adolecen todas las investigaciones teóricas sobre conductividad calorífica efectuadas hasta el momento: por un lado, las contradicciones inherentes al "viejo" método; por el otro, la hipótesis muy particular y por cierto no cumplida en la naturaleza de la ley de fuerzas de Maxwell".

II. CONDUCCION DEL CALOR EN GASES MUY ENRARECIDOS

Teoría de Smoluchowski para el caso de dos placas paralelas

§ 1. Primer cálculo.

Si la distancia entre las superficies sólidas entre las cuales se establece la conducción de calor a través de un gas es tan pequeña que el camino libre medio es del mismo orden de magnitud o mayor, pierden significado los conceptos de conductividad calorífica K y de salto de temperatura γ . Tal es el caso de un gas muy enrarecido entre dos placas, o cuando éstas se acercan tanto que su distancia respecto a λ es despreciable.

Smoluchowski consideró también este caso en uno de sus trabajos sobre salto de temperatura⁽⁷⁾. Hizo notar que puede despreciarse la acción de los choques de las moléculas entre sí con respecto a los choques contra las paredes (que serán mucho más frecuentes que aquéllos), y que la velocidad media de las moléculas (temperatura) es igual en todo el espacio e independiente de las dimensiones del recipiente. Este primer cálculo, basado en la hipótesis d) (§ 3) es sólo una gruesa aproximación, ya que se supone, para simplificar, que las moléculas se mueven todas con la velocidad c en tres direcciones rectangulares (de las cuales, una es perpendicular a las placas) y por lo tanto, realizan $n \cdot c/6$ choques contra cada pared por segundo y por centímetro cuadrado, siendo n el número de moléculas por unidad de volumen.

Si aplicamos la fórmula (2) a las dos placas, tenemos:

$$\begin{aligned} T_2 &= T_2' + \beta (T_1 - T_2') \\ T_1 &= T_1' + \beta (T_2 - T_1') \end{aligned}$$

donde T_2' y T_1' son las temperaturas de ambas placas y T_2 y T_1 las de las moléculas rechazadas por las mismas. Restando las dos ecuaciones, se tiene:

$$T_1 - T_2 = \frac{1-\beta}{1+\beta} (T_1' - T_2')$$

Por lo tanto, el calor transportado por el gas por unidad de tiempo y de superficie de las placas, es:

$$Q = m \cdot c_v (T_1' - T_2') \frac{n \cdot c}{6} \frac{1 - \beta}{1 + \beta}$$

donde m es la masa de una molécula y c_v el calor específico a volumen constante del gas. Teniendo en cuenta que $K = m \cdot n \cdot \bar{c} \cdot c_v \cdot \lambda / 3$, y reemplazando, resulta:

$$Q = \frac{K}{2\lambda} (T_1' - T_2') \frac{1 - \beta}{1 + \beta}$$

Se ve que Q es proporcional a la presión del gas, y que es igual a la cantidad de calor que pasaría entre ambas placas situadas a una distancia $2\lambda \frac{1-\beta}{1+\beta}$, supuesto que la conducción calorífica ocurriera en forma normal (como a altas presiones).

§ 8. Segundo cálculo.

Se basa en las siguientes suposiciones:

- Para los choques contra las placas se hace la misma hipótesis e) del § 5.
- El número de choques entre las moléculas del gas (que es proporcional al cuadrado de la presión) es despreciable con respecto al número de choques contra las placas.

El número \bar{N} de moléculas por unidad de volumen será, entonces, la suma de de 4 número correspondientes a otras tantas clases de moléculas:

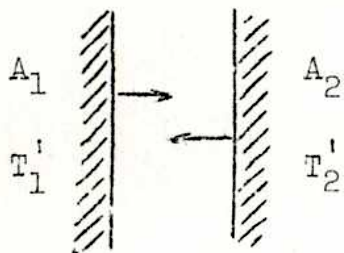


fig. 5

$$\bar{N} = N_1 + N_1' + N_2 + N_2' \quad (6)$$

donde los subíndices indican a qué temperaturas corresponden sus respectivas distribuciones de velocidades, siendo T_1' y $T_2' < T_1'$ las temperaturas de ambas placas; los ápices distinguen a las moléculas con dirección cuyo sentido es de A_2 hacia A_1 de las otras sin ápices, que se mueven en sentido opuesto. Para cada clase de moléculas se supone, además:

- Las velocidades en el gas están distribuidas según la ley de Maxwell.

La cantidad de calor Q perdida por unidad de tiempo y de superficie por la placa A_1 será igual a la que se llevan las moléculas que salen de la misma menos la que aportan las incidentes.

Si nos limitamos a los gases monoatómicos, la energía de cada molécula será igual a $\frac{1}{2} m \cdot v^2$. El número de moléculas de cada clase que chocan con la pared (o salen de ella) por unidad de superficie y de tiempo y con una dirección que forma con la normal a la misma un ángulo comprendido entre θ y $\theta + d\theta$ es:

$$dN_1 \cdot v \cdot \text{sen } \theta \cdot \cos \theta \cdot d\theta$$

siendo dN_1 el número de moléculas por unidad de volumen de la clase 1 (fórm. 6) cuya velocidad está comprendida entre v y $v+dv$. Estas moléculas dan (o quitan) a la placa la energía:

$$\frac{1}{2} dN_1 \cdot m \cdot v^3 \cdot \text{sen } \theta \cdot \cos \theta \cdot d\theta$$

expresión que integrada con respecto a θ entre 0 y $\pi/2$ queda:

$$\frac{1}{4} dN_1 \cdot m \cdot v^3$$

Para integrar esta expresión con respecto a v , suponemos que en el gas se cumple la ley de distribución de Maxwell para cada clase de moléculas; por lo tanto:

$$\frac{1}{4} n \int v^3 \cdot dN_1 = \frac{n \cdot N_1}{\alpha_1^3 \sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} v^5 \cdot e^{-v^2/\alpha_1^2} \cdot dv = \frac{n \cdot N_1}{\alpha_1^3 \sqrt{\pi}} \alpha_1^6 = \frac{n \cdot N_1 \cdot \alpha_1^3}{\sqrt{\pi}} \quad (7)$$

La expresión de Q será, pues:

$$Q = \frac{n}{\sqrt{\pi}} \sum N_1 \cdot \alpha_1^3$$

donde la sumatoria se extiende para las cuatro clases de la fórmula (6), con signo positivo para las que se alejan de la pared y negativo para las que inciden sobre ella. Reemplazando α^3 en función de la velocidad cuadrática media c y de la temperatura:

$$\alpha^3 = \sqrt{\frac{8}{3}} \frac{R}{M} \cdot T \cdot c$$

nos queda:

$$Q = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \frac{nR}{M} \sum N_1 \cdot c_1 \cdot T_1 \quad (8)$$

Ahora bien, el número de moléculas que por unidad de tiempo salen de la unidad de superficie de la placa a temperatura T_1' con esta misma temperatura, es igual en el equilibrio, a la fracción

reflejada de las moléculas que inciden con temperatura T_1' más la fracción dispersada de todas las moléculas incidentes. Por lo tanto:

$$N_1 c_1 = (1-f) N_1' c_1 + f (N_1' c_1 + N_2' c_2) = N_1' c_1 + f \cdot N_2' c_2 \quad (9)$$

y por consideraciones análogas se obtiene:

$$N_2 c_2 = (1-f) \cdot N_2' c_2 \quad (10)$$

para la misma placa, y:

$$N_1' c_1 = (1-f) \cdot N_1 c_1$$

para la placa a temperatura T_2 . Además, de esta igualdad y la (9), se obtiene:

$$N_2' c_2 = N_1 c_1$$

y con la (10),

$$N_2 c_2 = (1-f) \cdot N_1 c_1$$

Mediante estas tres últimas relaciones resulta para la (8):

$$Q = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \frac{n \mathcal{R}}{M} f \cdot N_1 c_1 (T_1' - T_2')$$

Si aplicamos las mismas a la (6), obtenemos:

$$N_1 = \frac{\bar{N}}{2-f} \frac{c_2}{c_1 + c_2}$$

que substituida en la anterior, nos da:

$$\begin{aligned} Q &= \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \frac{\bar{N} n \mathcal{R}}{M} \frac{f}{2-f} \frac{c_1 c_2}{c_1 + c_2} (T_1' - T_2') = \\ &= \frac{4}{3} \frac{\rho c_v c_a}{\sqrt{6\pi}} \frac{f}{2-f} (T_1' - T_2') \quad (11) \end{aligned}$$

donde $\rho = n \bar{N}$ es la densidad del gas existente entre las placas, c_v es el calor específico del gas a volumen constante, y $c_a = \frac{2c_1 c_2}{c_1 + c_2}$ es la media armónica de las velocidades cuadráticas medias c_1 y c_2 .

Smoluchowski realizó este cálculo (10) efectuando la integración (7) con el producto $n \cdot c_v \cdot T$ (en cambio de $\frac{1}{2} n \cdot v^2$) fuera del integral, lo que equivale a considerar que la temperatura es independiente de la velocidad. Este defecto de la deducción se puede salvar para el caso de gases monoatómicos, en la forma en que se ha hecho más arriba, pero no para el caso general de gases poliatómicos, sin una nueva hipótesis que permita encontrar en qué proporción contribuye la energía intramolecular al transporte de calor.

Realizando la integración (7) en aquella forma, se llega a

una fórmula igual a la (11), pero sin el factor $4/3$.

En lo que sigue veremos que Knudsen formula una hipótesis sobre la distribución de la energía atómica, a fin de poder llegar a una expresión general para gases poliatómicos.

Teoría de Knudsen (11)

§ 2. Gas poliatómico entre dos placas paralelas.

Sea una pared sobre la cual inciden moléculas de un gas a distinta temperatura y luego se alejan de ella. Sin suponer que se trata de un choque elástico o de una absorción seguida de evaporación, llamamos moléculas despedidas a las que se alejan de la pared después de haber chocado con ella.

Suponemos, ahora, al respecto:

- a) La velocidad media $\overline{c'}$ de las moléculas despedidas por cada pared, corresponde a la temperatura de la pared, como así también, la energía interna media.
- b) Las velocidades individuales de dichas moléculas se distribuyen según la ley de Maxwell.
- c) El número de choques entre moléculas es despreciable (gas muy enrarecido).

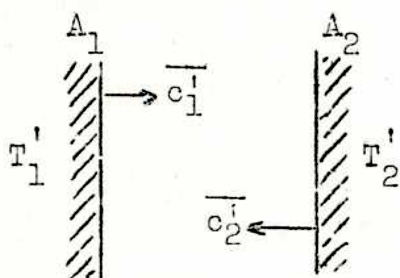


fig. 6

Sean A_1 y A_2 dos paredes muy próximas (distancia menor que el camino libre medio de las moléculas) entre las cuales se encuentra nuestro gas; T_1' y T_2' sus temperaturas absolutas.

Las velocidades medias de las moléculas del gas despedidas por cada pared serán $\overline{c_1'}$ y $\overline{c_2'}$. Sean N_1 y N_2 los números de moléculas de cada una de estas "clases", por unidad de volumen. Si dN_1 es el número de moléculas de clase 1 cuyas velocidades están comprendidas entre v_1 y $v_1 + dv_1$, será $\frac{1}{2} v_1 \cdot dN_1 = dn_2$ el número de ellas que recibe por centímetro cuadrado y por segundo la pared A_2 .

Cada una de estas moléculas tiene una energía cinética $\frac{1}{2} m \cdot v_1^2$. Tiene, además, energía interna o atómica. En promedio, esta energía interna es proporcional a la energía cinética media, pero tal no sucede para cada molécula, ni tampoco para el valor medio correspondiente a las dn_2 moléculas antes consideradas; este último valor medio es proporcional a la energía cinética media de todas las moléculas de clase 1, y no a la energía cinética $\frac{1}{2} m \cdot v_1^2$. Por lo tanto, a cada molécula le debemos asignar una energía atómica proporcional a $\frac{1}{2} m \cdot c_1'^2$, donde c es la velocidad cuadrática media (aquí se introduce, en realidad, una afirmación no demostrada, que designaremos como hipótesis de Knudsen de independencia de la distribución de las energías atómica y molecular).

En resumen, cada una de nuestras dn_2 moléculas entrega a la pared A_2 una energía:

$$e = \frac{1}{2} m \left[v_1^2 + (k-1) \cdot c_1'^2 \right] \quad (12)$$

Aquí es k la relación entre la energía media total \bar{e} y la cinética \bar{e}_c , es decir:

$$k = \frac{\bar{e}}{\bar{e}_c} = \frac{2}{3} \frac{1}{k-1} \quad ; \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v} \quad (13)$$

En total, la pared A_2 recibe por centímetro cuadrado y por segundo:

$$E_2 = \int e \cdot dn_2 = \frac{n}{4} \int_{v_1=0}^{\infty} \left[v_1^2 + (k-1) \cdot c_1'^2 \right] \cdot v_1 \cdot dN_1 \quad (14)$$

dN_1 está dado por la ley de Maxwell, según b):

$$dN_1 = \frac{4 N_1}{\alpha_1^3 \sqrt{\pi}} v_1^2 \cdot e^{-v_1^2 / \frac{2}{\alpha_1^2}} \cdot dv_1 \quad (14')$$

Llevando a la (14), integrando y teniendo en cuenta que:

$$\int_0^{\infty} v_1 \cdot dN_1 = N_1 \cdot \bar{c}_1 = N_1 \cdot \frac{2 \alpha_1}{\sqrt{\pi}}$$

se obtiene:

$$E_2 = \frac{\pi}{8} n N_1 \bar{c}_1^3 + \frac{k-1}{4} n \bar{c}_1 N_1 c_1'^2 = \frac{n}{4} N_1 \bar{c}_1 \left[\frac{\pi}{2} \bar{c}_1^2 + (k-1) c_1'^2 \right]$$

$$\bar{c}_1^2 = \frac{8}{3\pi} c_1'^2 \quad ; \quad c_1'^2 = \frac{3 R T_1}{M} \quad (14'')$$

siendo M el peso molecular del gas.

$$E_2 = \frac{m N_1 \overline{c_1^2}}{12} (3k-1) c_1'^2 = N_1 \overline{c_1^2} \frac{mR}{4M} \frac{k+1}{k-1} T_1' \quad (15)$$

Ahora bien; el número de moléculas de velocidad media $\overline{c_1^2}$ que la pared A_2 recibe por centímetro cuadrado y por segundo, es:

$$n_2 = \frac{1}{2} \int_{v_1=0}^{\infty} v_1 \cdot dN_1 = \frac{1}{2} N_1 \cdot \overline{c_1^2}$$

y análogamente para la pared A_1 : $n_1 = \frac{1}{2} N_2 \cdot \overline{c_2^2}$. Estos dos números deben ser iguales, porque de lo contrario habría un enriquecimiento progresivo de una de las paredes en moléculas de gas. Es decir:

$$N_1 \cdot \overline{c_1^2} = N_2 \cdot \overline{c_2^2} \quad (16)$$

Además, si el estado es de equilibrio, éste debe existir también entre el gas que está entre las placas y el que está en el exterior rodeándolas; y por lo tanto, el número de moléculas que por unidad de tiempo atraviesa una área unidad en la superficie que limita las placas en su borde, es igual para las que entran al espacio comprendido entre las placas y para las que salen. La teoría cinética da para las primeras el número: $N \cdot \overline{c}/4$, siendo N y \overline{c} , respectivamente, el número de moléculas que por unidad de volumen hay en el exterior de las placas y su velocidad media. En cuanto a las últimas, razonaremos de la siguiente manera⁽¹²⁾. Supongamos que de las moléculas de clase 1 hay un número igual que se dirige en sentido opuesto; de modo que tendremos $2N_1$ moléculas de velocidad media $\overline{c_1^2}$ con direcciones uniformemente repartidas en el espacio. El número de las que salgan fuera de las placas por centímetro cuadrado y por segundo, será: $N_1 \cdot \overline{c_1^2}/2$. Pero como el número real es, evidentemente, la mitad de éste, haciendo un razonamiento análogo para las moléculas de clase 2 se tiene para el número total de las que salen:

$$\frac{1}{4} (N_1 \overline{c_1^2} + N_2 \overline{c_2^2})$$

y por lo tanto:

$$N_1 \overline{c_1^2} + N_2 \overline{c_2^2} = N \overline{c}$$

y teniendo en cuenta la (16):

$$\frac{1}{2} N \overline{c} = N_1 \overline{c_1^2} = N_2 \overline{c_2^2} \quad (17)$$

La (15), con la substitución (17), nos queda:

$$E_2 = \frac{\kappa+1}{\kappa-1} \frac{\mathcal{R}}{8M} N m \bar{c} T_1' \quad (18)$$

Análogamente, la energía recibida por A_1 sería:

$$E_1 = \frac{\kappa+1}{\kappa-1} \frac{\mathcal{R}}{8M} N m \bar{c} T_2' \quad (18')$$

Pero la energía E_2 ha salido totalmente de la pared A_1 ; luego, ésta abandona por segundo y por centímetro cuadrado una energía:

$$E = E_2 - E_1 = \frac{\kappa+1}{\kappa-1} \frac{\mathcal{R}}{8M} N m \bar{c} (T_1' - T_2') \quad (19)$$

Recordando entonces que

$$\bar{c} = 2 \sqrt{\frac{2\mathcal{R}}{\pi M}} \sqrt{T} \quad (20)$$

y

$$N m = \frac{3p}{c^2} = \frac{pM}{\mathcal{R}T} \quad (21)$$

tenemos:

$$E = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2\mathcal{R}}{\pi}} \frac{\kappa+1}{\kappa-1} p \frac{T_1' - T_2'}{\sqrt{MT}} \quad (22)$$

que es la fórmula de Knudsen (11, pag.606, fórm. 4) en la cual p y T significan la presión y la temperatura del gas que está fuera de las placas (véase Nota al final del párrafo). El coeficiente constante se calcula con $\mathcal{R} = 8,3132 \cdot 10^7$ erg. Habrá que expresar p en dinas/cm² y resultará E expresado en erg/cm²s; para reducir a calorías dividimos por $4,185 \cdot 10^7$, y se obtiene:

$$(24) \quad E = 4,345 \cdot 10^{-5} \frac{\kappa+1}{\kappa-1} p \frac{T_1' - T_2'}{\sqrt{MT}} \quad \text{cal/cm}^2\text{s}$$

"En virtud del calor abandonado por radiación y conducción del residuo gaseoso imposible de eliminar, E es difícilmente medible. Por el contrario, $\Delta E/\Delta p \cdot \Delta T$ puede medirse fácilmente". Esta frase de Knudsen debe entenderse en lasiguiente forma: se mide E_0 con "alto vacío" y temperaturas T_1' y T_2' ; luego se aumenta p en Δp y se mide E' con las mismas temperaturas; será: $\Delta E = E' - E_0$ y $\Delta T = T_1' - T_2'$. El valor:

$$(25) \quad \mathcal{E} = \frac{\Delta E}{\Delta p \cdot \Delta T} = 4,345 \cdot 10^{-5} \frac{\kappa+1}{\kappa-1} \frac{1}{\sqrt{MT}} \quad \text{cal/dina.s}$$

lo denomina Knudsen conductividad térmica molecular del gas, y depende, como se ve, de la temperatura en el exterior de las placas y de la naturaleza del gas.

Obsérvese que para el caso de gases monoatómicos ($\gamma = 5/3$) la fórmula (22) coincide con la (11) de Smoluchowski si en esta última se hace $f = 1$, lo cual expresa la suposición a) de Knudsen (pared completamente "rugosa"). En realidad, con estas restricciones coinciden totalmente ambos razonamientos. En virtud de la (17) se tendrá en la (11):

$$\bar{N} = N_1 + N_2 = \frac{N \sqrt{T}}{2} \frac{\sqrt{T_1'} + \sqrt{T_2'}}{\sqrt{T_1' T_2'}}$$

o sea:

$$\rho = \bar{N} m = \frac{1}{2} \frac{p M}{R \sqrt{T}} \frac{\sqrt{T_1'} + \sqrt{T_2'}}{\sqrt{T_1' T_2'}}$$

y como además:

$$c_a = 2 \sqrt{\frac{3R}{M}} \frac{\sqrt{T_1' T_2'}}{\sqrt{T_1'} + \sqrt{T_2'}} \quad ; \quad c_v = \frac{3}{2} \frac{R}{M}$$

queda la (11):

$$Q = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sqrt{\frac{R}{M}} p \frac{T_1' - T_2'}{\sqrt{T}} \quad (11')$$

En cuanto al factor $f/(2-f)$, veremos más adelante que Knudsen lo substituye por uno análogo (§ 13, fórm. 41).

NOTA. Si se quisiera tener la expresión de E en función de las variables del gas comprendido entre las placas, habría que calcular la presión que éste ejerce sobre la superficie sólida. Para ello, debemos proceder en la siguiente forma. Consideremos las moléculas de clase 1 (que se dirigen de A_1 hacia A_2), de las cuales hay N_1 por centímetro cúbico. Sea dN_1 el número de ellas cuya componente de velocidad normal a la pared está comprendida entre ξ_1 y $\xi_1 + d\xi_1$, cada una de las cuales comunica a la pared A_2 un impulso $m \xi_1$. Como de ellas inciden por centímetro cuadrado y por segundo un número $\xi_1 \cdot dN_1$, el impulso comunicado a la pared es $m \xi_1^2 \cdot dN_1$. Con el fin de obtener la presión correspondiente, debemos efectuar la suma para todos los valores de ξ_1 , y se obtiene: $N_1 m c_1'^2/3$. Análogamente las moléculas de clase 2, que se alejan de A_2 , comunican a ésta, por reacción, una presión $N_2 m c_2'^2/3$. En total, se tiene:

$$\bar{p} = \frac{m}{3} (N_1 c_1'^2 + N_2 c_2'^2) = \frac{\pi}{8} m (N_1 \bar{c}_1'^2 + N_2 \bar{c}_2'^2) \quad (23)$$

en virtud de la (17), y poniendo $\bar{N} = N_1 + N_2$:

$$\bar{p} = \frac{\pi}{8} m (N_1 \bar{c}_1' \bar{c}_2' + N_2 \bar{c}_2' \bar{c}_1') = \frac{\pi}{8} \bar{N} m \bar{c}_1' \bar{c}_2' = \bar{N} m \frac{\mathcal{R}}{M} \sqrt{T_1' T_2'}$$

Se ve que la fórmula de la presión es análoga a la normal, pero donde aparece, en el lugar de la temperatura, la media geométrica de las temperaturas de las placas. La (23) también se puede escribir, teniendo en cuenta la (17):

$$\bar{p} = \frac{\pi}{8} m N \frac{\bar{c}}{2} (\bar{c}_1' + \bar{c}_2') = p \frac{\sqrt{T_1' + T_2'}}{2 \sqrt{T}}$$

que expresa que las presiones del gas fuera y dentro de las placas son iguales cuando la raíz cuadrada de la temperatura en el exterior es igual a la media aritmética de las raíces de las temperaturas de ambas placas. Reemplazando en la (22) se tiene, finalmente:

$$E = \sqrt{\frac{\mathcal{R}}{2\pi M}} \frac{\kappa+1}{\kappa-1} \bar{p} \frac{T_1' - T_2'}{\sqrt{T_1' + T_2'}} \quad (22')$$

Sin embargo, la fórmula que interesa en las experiencias es la (22) y no ésta, porque la presión que se mide es siempre la del gas que está fuera de las placas.

La (22), con los símbolos usados por Smoluchowski, queda:

$$E = \frac{1}{3} \frac{\kappa+1}{\kappa-1} \frac{\rho \cdot c_a \cdot c_v}{\sqrt{6 \pi}} (T_1' - T_2')$$

§ 10. La ley de distribución de Maxwell.

Knudsen supone explícitamente (pág. 601): "En nuestro caso (superficie absolutamente rugosa) debe sin ninguna duda suponerse que las velocidades de las moléculas que dejan la placa A_1 se distribuyen según la ley de Maxwell, con una cierta velocidad media \bar{c}_1' ".

Esta es nuestra hipótesis b). Pero después, en la deducción, supone (fórm. 14') que la misma distribución de velocidades existe en cada instante en el gas contenido entre las placas. Ahora bien, si se suponen despreciables los choques entre las moléculas, estas dos hipótesis son contradictorias entre sí. De la hipótesis b) se deduciría, evidentemente, que el gas entre las placas es más pobre

en moléculas de gran velocidad que lo que indica la ley de Maxwell, como en seguida veremos, si en cambio se admitiera la existencia de choques entre las moléculas, nada permitiría suponer que las que llegan a la placa A_2 tienen velocidad media \bar{c}_1 y todas las deducciones de Knudsen serían falsas (*).

El cálculo de Knudsen sería exacto si la emisión de moléculas por la pared fuera comparable a un fenómeno de efusión (en vez de un fenómeno de reflexión) del gas absorbido, pero nada prueba que esta interpretación sea correcta. En lo siguiente nos hemos propuesto desarrollar la misma teoría ateniéndonos estrictamente a la hipótesis b).

Por tanto, admitidas las hipótesis b) y c), debemos resolver la siguiente cuestión: ¿cuál es la distribución de velocidades en el gas situado entre las placas? Para ello, recordemos (§ 9) que el número de moléculas de clase 1 cuyas velocidades están comprendidas entre v_1 y $v_1 + dv_1$ que recibe la unidad de superficie de A_2 por unidad de tiempo, es $dn_2 = \frac{1}{2} v_1 \cdot dN_1$; pero este número debe ser igual al de las que salen de A_2 , que llamaremos dn_1 ; por lo tanto:

$$dN_1 = \frac{2}{v_1} dn_1 \quad (26)$$

y como se supone que la ley de Maxwell vale para dn_1 :

$$dN_1 = \frac{8 n_1}{\alpha_1^3 \sqrt{\pi}} v_1 \cdot e^{-v_1^2/\alpha_1^2} \cdot dv_1 \quad (27)$$

Si queremos el número total de moléculas de clase 1 contenidas en un centímetro cúbico de gas, debemos integrar la expresión anterior desde 0 a ∞ , lo que nos da:

$$(28) \quad N_1 = \frac{4}{\alpha_1^3 \sqrt{\pi}} n_1 = \frac{8 n_1}{\pi \frac{\alpha_1^2}{c_1}} ; \quad n_1 = \frac{\alpha_1 \sqrt{\pi}}{4} N_1 = \frac{8}{8} N_1 \bar{c}_1 \quad (28')$$

Si llevamos este último valor a la anterior, se obtiene:

(*) . Se puede ver una observación análoga de Einstein sobre un trabajo de O. Stern, de determinación de velocidades moleculares, en Stern, Zeitsch. f. Phys., III, 417, 1920.

$$dN_1 = \frac{2 N_1}{\alpha_1^2} v_1 \cdot e^{-v_1^2 / c_1^2} \cdot v_1 \quad (29)$$

Esta es la ley de distribución de las velocidades para las moléculas provenientes de la placa A_1 y existentes entre las placas A_1 y A_2 , y debe substituir a la fórmula (14') que utiliza Knudsen. La velocidad media de estas moléculas no es ya \bar{c}_1 , sino:

$$\bar{c}_1' = \frac{1}{N_1} \int_0^{\infty} v_1 \cdot dN_1 = \frac{\alpha_1 \sqrt{\pi}}{2} = \frac{\pi}{4} \bar{c}_1 < \bar{c}_1 \quad (30)$$

de acuerdo con lo que antes dijimos.

Análogamente, se tiene:

$$c_1'^2 = \frac{1}{N_1} \int_0^{\infty} v_1^2 \cdot dN_1 = \alpha_1^2 = \frac{2}{3} c_1'^2 < c_1'^2 \quad (30')$$

§ 11. Cálculo de \mathcal{E} .

El valor de E_2 se obtiene ahora substituyendo la (29) en la (14), y resulta:

$$E_2 = \frac{\sqrt{\pi} N_1 m \alpha_1}{8} k c_1'^2 = \frac{\pi}{16} m N_1 \bar{c}_1' k c_1'^2 \quad (31)$$

Este valor pudo hallarse más fácilmente: la pared A_1 emite n_1 moléculas por segundo, cuya energía media total es $\bar{e} = k \bar{e}_c = k m c_1'^2/2$.

Luego:

$$E_2 = n_1 k m c_1'^2/2 \quad (31')$$

Substituyendo el valor (28') se obtiene la (31). Esta segunda demostración no requiere ninguna hipótesis particular acerca de la distribución de la energía interna de las moléculas.

Reemplazando en la (21) el valor (14''):

$$E_2 = \frac{3\pi R}{16} k \frac{m}{M} N_1 \bar{c}_1' T_1'$$

Análogamente:

$$E_1 = \frac{3\pi R}{16} k \frac{m}{M} N_2 \bar{c}_2' T_2'$$

Restando, y aplicando la (17):

$$E = E_2 - E_1 = \frac{3\pi R}{32} k \frac{m}{M} N \bar{c} (T_1' - T_2')$$

Y reemplazando $m \cdot N$ y \bar{c} en función de T :

$$E = \frac{3\pi}{16} \sqrt{\frac{2R}{\pi}} k p \frac{T_1' - T_2'}{\sqrt{MT}} = \frac{\sqrt{2\pi R}}{8} \frac{1}{\kappa-1} p \frac{T_1' - T_2'}{\sqrt{MT}} \quad (32)$$

donde p y T son la presión y la temperatura del gas que rodea las placas. Esta fórmula reemplazaría, pues, a la de Knudsen (fórm.22).

Se ve que para pasar de la fórmula (22) a la (32) hay que multiplicar el segundo miembro de aquélla por el factor $\frac{\pi}{2} \frac{1}{\kappa+1}$, que para gases monoatómicos toma el valor $3\pi/16 = 0,5890$, mientras que para gases poliatómicos depende, en general, de la naturaleza del gas. Para biatómicos cuyo valor de κ sea 1,40, resulta $\pi/2(\kappa+1) = 0,654$; y en general, el valor debe ser siempre menor que $\pi/4 = 0,78\dots$ ($\kappa = 1$).

Reemplazando las constantes de la (32) por su valor numérico, se obtiene:

$$E = 6,825 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1}{\kappa-1} p \frac{T_1' - T_2'}{\sqrt{MT}} \quad \text{cal/c}^2 \text{ s} \quad (32')$$

donde p se debe expresar en dinas/c².

Para la conductividad molecular, resulta:

$$E = \frac{1}{4,185 \cdot 10^7} \frac{\sqrt{2\pi R}}{8} \frac{1}{\kappa-1} \frac{1}{\sqrt{MT}} = 6,825 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\kappa-1} \frac{1}{\sqrt{MT}} \quad \text{cal/dina.s}$$

Resumiendo, los dos caminos expuestos consisten esencialmente en lo siguiente:

1º. Se supone que la distribución de Maxwell vale para las moléculas de gas existentes entre las placas (hipótesis incompatible con la b). Para poder hallar una expresión de la energía recibida por las placas en función de la temperatura correspondiente a dicha distribución, es necesario formular una hipótesis sobre la relación entre las energías cinética y atómica de cada molécula (o de cada grupo de moléculas con una velocidad determinada); se postula su independencia recíproca (aunque siempre vale la proporcionalidad para los valores medios). El resultado es la fórmula (22). Este camino es el que sigue Knudsen en realidad.

2º. Se supone que vale la ley de Maxwell para las moléculas que salen de cada placa, siendo la temperatura correspondiente la del sólido (hipótesis b) formulada por Knudsen). Para hallar la

expresión de la energía transportada en función de las temperaturas de cada clase de moléculas (es decir, de cada placa), no se necesita ninguna hipótesis acerca de la distribución de la energía interna de las moléculas (segunda deducción de la (31)). El resultado es la fórmula (32).

§ 12. El coeficiente de acomodación.

La experiencia demuestra que todas las fórmulas anteriores son erróneas por exceso. Formalmente se puede interpretar la diferencia observada admitiendo que la energía cinética media de las moléculas despedidas por cada pared, A_1 por ejemplo, no corresponde a la temperatura T_1' de la misma, sino a una temperatura T_1 intermedia entre aquélla y la de las moléculas incidentes T_2 ; y que la energía cinética media adquirida por las moléculas (en la pared) es proporcional a la que adquirirían si fueran despedidas con la temperatura de aquélla. Es decir

$$T_1 - T_2 = a (T_1' - T_2) \quad (34)$$

El coeficiente a , que Knudsen denomina coeficiente de acomodación, puede depender no sólo de la naturaleza de la pared y del gas, sino también de las temperaturas T_1' y T_2 . La fórmula (34) tiene, pues, el significado de una corrección empírica. Para salvar, en parte, ese inconveniente, se puede definir el coeficiente de acomodación a una temperatura T_1' mediante la relación:

$$a = \lim_{T_2 \rightarrow T_1'} \frac{T_1 - T_2}{T_1' - T_2} \quad (34')$$

y así lo hacen algunos autores.

De la (34) se deduce fácilmente:

$$T_1' - T_1 = (1-a) (T_1' - T_2)$$

fórmula que comparada con la (2) (§ 3) da:

$$1 - a = \beta$$

Se ve, pues, que la introducción del coeficiente de acomodación es equivalente a la hipótesis d) de Smoluchowski (§ 3), y que, dadas las observaciones que hicimos en el § 6, se puede considerar

indistinto el uso de los coeficiente a , f ó $(1-\beta)$.

La fórmula de \mathcal{E} (ya sea la (25) o la (33)) deberá entonces ser modificada por el siguiente factor:

$$A = \frac{\mathcal{E}_{\text{corr.}}}{\mathcal{E}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1' - T_2'} = \frac{c_1^2 - c_2^2}{c_1'^2 - c_2'^2} \quad (35)$$

factor cuya expresión en función de a depende de la forma de los cuerpos entre los cuales se efectúa la transmisión del calor (hasta ahora se había considerado solamente placas paralelas, pero las deducciones valen cualesquiera sean las formas de los cuerpos A_1 y A_2 , con tal que la distancia que los separa sea pequeña con respecto al camino libre medio de las moléculas).

§ 13. Deducción general de \mathcal{E}_{PR} .

Buscaremos esa expresión para el caso general de dos cilindros coaxiales de radio r y R , suficientemente alargados como para no considerar lo que ocurre en sus extremos. Este caso es el más importante desde el punto de vista experimental, si se tiene en cuenta que incluye como casos particulares el de un alambre delgado colocado en el eje de un tubo ($r/R = 0$) y el de dos placas plano-paralelas ($r/R = 1$).

Supondremos que las superficies de ambos cuerpos son iguales, y consideraremos un grupo de moléculas que después de ser rechazadas por el cilindro interior, chocan n veces con el exterior, antes de volver a hacerlo con aquél.

Llamaremos c_1' a la velocidad cuadrática media correspondiente a la temperatura del cilindro exterior

y c_2' a la del interior; c_2 a la de las moléculas rechazadas por el cilindro interior; c_1 a la de las rechazadas por el cilindro exterior después de un choque; $c_{(2)}$ después del segundo choque sucesivo con la pared exterior; ..., $c_{(n)}$

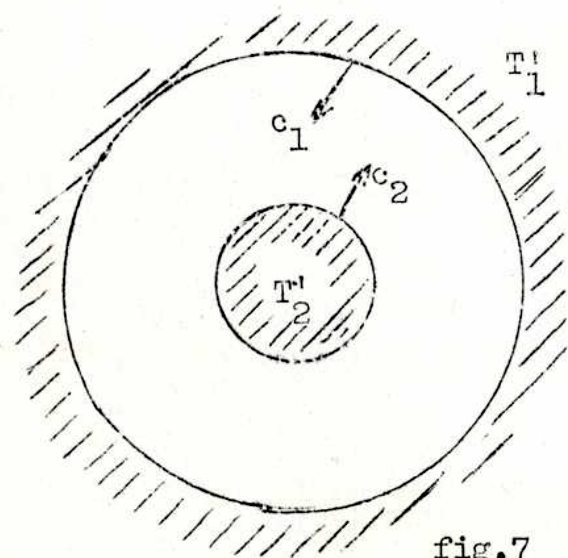


fig.7

después del segundo choque sucesivo con la pared exterior; ..., $c_{(n)}$

después del n-ésimo. Aplicando la definición de coeficiente de acomodación, tendremos sucesivamente:

$$c_1^2 = c_2^2 + a (c_1'^2 - c_2^2) = (1-a) c_2^2 + a c_1'^2$$

$$c_2^2 = c_2^2 + a (c_1'^2 - c_1^2) = (1-a) c_1^2 + a c_1'^2 = (1-a)^2 c_2^2 + [1 - (1-a)^2] c_1'^2$$

.....

$$(36) \quad c_{(n)}^2 = c_{(n-1)}^2 + a (c_1'^2 - c_{(n-1)}^2) = (1-a)^n c_2^2 + [1 - (1-a)^n] c_1'^2$$

Además (según Knudsen):

$$(37) \quad c_2^2 = c_{(n)}^2 + a (c_2'^2 - c_{(n)}^2)$$

Por ahora dejaremos los significados de estas dos fórmulas, que consideraremos más adelante; de ellas se deduce, respectivamente:

$$[1 - (1-a)^n] c_1'^2 = c_{(n)}^2 - (1-a)^n c_2^2$$

y

$$a c_2'^2 = c_2^2 - (1-a) c_{(n)}^2$$

Multiplicando la primera de éstas por a y la segunda por $[1 - (1-a)^n]$ y restando, se obtiene:

$$c_{(n)}^2 - c_2^2 = \frac{1 - (1-a)^n}{1 - (1-a)^{n+1}} \cdot a (c_1'^2 - c_2'^2)$$

es decir:

$$A_n = \frac{1 - (1-a)^n}{1 - (1-a)^{n+1}} \cdot a \quad (38)$$

Calcularemos ahora cuál es la probabilidad de que una molécula choque contra el cilindro interior después de un choque con el exterior. Para ello, supondremos que las moléculas rechazadas por éste cumplen la ley del coseno

Represente C un punto de rechazo de las moléculas en el cilindro exterior (fig. 87). Imaginemos una semiesfera de radio unidad, con centro en C, apoyada sobre la pared del cilindro;

$d\Omega$ es el ángulo sólido que determina en la semiesfera el elemento de superficie $d\omega$. El número de moléculas dn que por segundo emite el punto C (referido a la unidad de superficie) en la

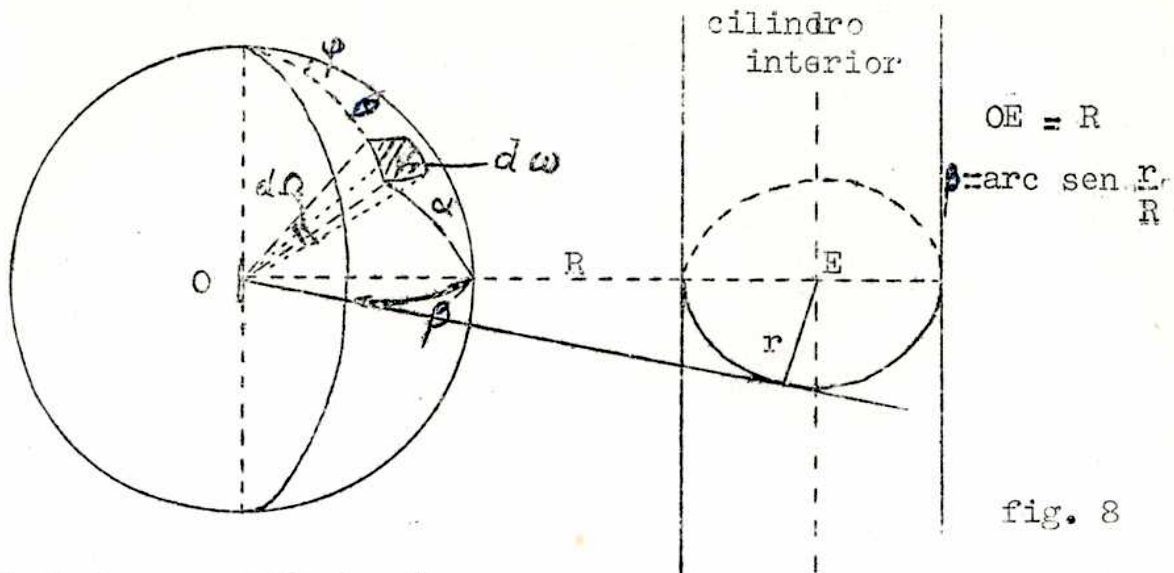


fig. 8

dirección dada por $d\Omega$ será:

$$dn = \rho \cdot \cos \alpha \cdot d\Omega = \rho \cdot \cos \alpha \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi$$

y como

$$\cos \alpha = \sin \theta \cdot \cos \varphi$$

resulta:

$$dn = \rho \cdot \sin^2 \theta \cdot \cos \varphi \cdot d\theta \cdot d\varphi$$

siendo ρ el coeficiente de proporcionalidad de la ley del coseno.

Si se quiere saber ahora qué fracción de las moléculas es recibida por el cilindro interior, hay que efectuar la relación:

$$\begin{aligned} & \frac{\rho \int_0^{\pi} \int_{-\beta}^{+\beta} \sin^2 \theta \cdot \cos \varphi \cdot d\theta \cdot d\varphi}{\rho \int_0^{\pi} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \sin^2 \theta \cdot \cos \varphi \cdot d\theta \cdot d\varphi} = \\ & = \frac{\int_{-\beta}^{+\beta} \cos \varphi \cdot d\varphi}{\int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \cos \varphi \cdot d\varphi} = \frac{r}{R} \quad (39) \end{aligned}$$

Y esta fracción es igual a la probabilidad que tiene una molécula de chocar con el cilindro interior después de hacerlo con el exterior. La probabilidad de que vuelva a golpear la pared exterior será, pues, $1 - r/R$. En cambio, todas las moléculas que abandonan el cilindro interior deberán chocar necesariamente con el exterior antes de volver a hacerlo con aquél. Por lo tanto, las probabilidades $x_1, x_2, \dots, x_n, \dots$ de que una molécula efectúe entre dos choques con el cilindro interior 1, 2, \dots, n, \dots choques contra el exterior, serán:

$$x_1 = \frac{r}{R}$$

$$x_2 = \left(1 - \frac{r}{R}\right) \cdot \frac{r}{R}$$

$$x_3 = \left(1 - \frac{r}{R}\right)^2 \cdot \frac{r}{R}$$

$$\begin{aligned}
 & \dots\dots\dots \\
 x_n &= \left(1 - \frac{r}{R}\right)^{n-1} \cdot \frac{r}{R} \\
 & \dots\dots\dots \\
 x_\infty &= 0
 \end{aligned}$$

Entonces, para la conductividad molecular corregida, que para este caso de cilindros coaxiales con radios r y R llamaremos ϵ_{rR} , tendremos, recordando las (35) y (38):

$$\begin{aligned}
 \epsilon_{rR} &= \epsilon \cdot \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot x_n = \\
 &= \epsilon \cdot a \cdot \frac{r}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1-(1-a)^n}{1-(1-a)^{n+1}} \left(1 - \frac{r}{R}\right)^{n-1}
 \end{aligned}$$

o efectuando un paso de la división de polinomios indicada:

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

Este caso general de ϵ_{rR} (*) contiene los dos casos particulares límites experimentalmente más importantes: el de dos placas planas paralelas, asimilable al caso anterior con $r/R = 1$, y el de un hilo delgado en el eje de un cilindro hueco, para el cual vale $r/R = 0$. En el primer caso, cada molécula chocará una única vez con cada una de las placas, alternativamente ($n = 1$); y en el segundo, las moléculas chocarán un gran número de veces con la pared exterior ($n = \infty$) entre cada dos choques con el hilo. Llamaremos a las conductividades moleculares corregidas de estos dos casos, respectivamente, ϵ_{11} y $\epsilon_{1\infty}$. Reemplazando en la (40) los

(*) . Ambas superficies deben ser siempre de la misma naturaleza. En caso contrario, llamando a_1 al coeficiente de acomodación del cilindro exterior y a_2 al del interior, se obtendría la fórmula siguiente:

$$\epsilon_{rR} = \epsilon \cdot a_2 \left[1 - \frac{r}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_2 (1-a_1)^n}{1-(1-a_1)^n (1-a_2)} \cdot \left(1 - \frac{r}{R}\right)^{n-1} \right] \quad (40')$$

valores de r/R correspondientes, se obtiene:

$$\mathcal{E}_{11} = \frac{a}{2-a} \cdot \mathcal{E} \quad (41)$$

$$\mathcal{E}_{1\infty} = a \cdot \mathcal{E} \quad (42)$$

Consideraremos ahora los significados de las fórmulas (36) y (37). Si c_2 es la velocidad cuadrática media de todas las moléculas rechazadas por unidad de tiempo por la superficie del cilindro interior; no puede depender, como indica la (37), de $c_{(n)}$, que es función de \underline{n} . En cambio, si se supusiera a c_2 dependiente de \underline{n} , para mantener la deducción de Knudsen habría que añadir la hipótesis, evidentemente injustificada, de que cada molécula choca siempre el mismo número de veces contra el cilindro exterior entre cada dos choques con el interior; es decir, habría un grupo de moléculas (siempre las mismas) que chocarían una vez con la pared exterior, otro grupo que lo haría dos veces, etcétera, y las moléculas no podrían pasar de una categoría a la otra. La c_2 de las fórmulas (36) y (37) no tendría ya el significado de velocidad cuadrática media de todas las moléculas que salen del cilindro interior, sino el de promedio cuadrático de las velocidades con que salen las del grupo correspondiente (que chocan \underline{n} veces), promedio que será distinto para cada \underline{n} .

Para salvar esta falla de la deducción de Knudsen, habría que substituir la velocidad c_2 de todas las moléculas que se alejan del cilindro interior, en la fórmula (37), por la velocidad $c_{2,n}$ de las moléculas que anteriormente habían chocado \underline{n} veces con el cilindro exterior. La velocidad c_2 estará ahora dada por:

$$c_2 = \sum_1^{\infty} x_n \cdot c_{2,n}$$

A fin de realizar el cálculo, se podría poner aproximadamente:

$$c_2^2 = \sum_1^{\infty} x_n \cdot c_{2,n}^2$$

reemplazando luego $c_{2,n}^2$ por su valor (37); pero por este camino no es posible llegar a una expresión del tipo de la (35) (con un factor A independiente de las velocidades).

Dejaremos por ahora la deducción de \mathcal{E}_{rR} , cuyo desarrollo correcto consideraremos más adelante (§ 17).

§ 14. Deducción directa de \mathcal{E}_{11} y $\mathcal{E}_1 \infty$.

Sin embargo, las fórmulas (41) y (42) se pueden deducir directamente, haciéndolas así independientes de las objeciones que pesan sobre la deducción de la (40).

Placas paralelas.— Aplicando la (34) a cada una de las placas, se tiene:

$$c_1^2 = c_2^2 + a (c_1'^2 - c_2'^2)$$

$$c_2^2 = c_1^2 + a (c_2'^2 - c_1'^2)$$

Restando ambas y ordenando:

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

de la cual resulta la (41).

Hilo delgado en el interior de un cilindro.— En este caso, como entre cada dos choques con el hilo las moléculas efectúan un gran número de choques con la pared exterior, se puede poner: $c_1 = c_1^i$ (en cambio, sólo pueden chocar una única vez contra el hilo).

La (34) aplicada al hilo, se puede escribir, entonces:

$$c_2^2 = c_1^2 + a (c_2'^2 - c_1'^2)$$

de donde se deduce inmediatamente la (42).

En realidad, la consideración anterior vale para cualquier forma que tengan los dos cuerpos, siempre que el exterior rodee totalmente al interior y éste sea de superficie convexa y de dimensiones pequeñas con respecto a aquél.

Además, la (42) vale para cualquier diferencia de temperatura entre ambos cuerpos, y éstos pueden ser de distinta naturaleza, ya que el coeficiente de acomodación de la pared exterior no interviene para nada (según la deducción general, esto también se cumple, como se ve al deducir la (42) como caso particular de la (40')); en cambio, tanto para la (41) como para la fórmula general (40), la diferencia de temperatura debe ser sufi-

cientemente pequeña para que el coeficiente de acomodación sea prácticamente el mismo (ya se dijo - § 12- que a debe depender de la temperatura de la pared).

§ 15. Decisión experimental entre las fórmulas (22) y (32).

La determinación experimental del coeficiente de acomodación de gases monoatómicos, permitirá quizás decidir entre las dos hipótesis consideradas sobre la validez de la ley de Maxwell. En efecto, se vió que las fórmulas (22) y (32) dieran, para ese caso, en un factor igual a 0,59. Por lo tanto, si se obtuviera con la (22) un coeficiente de acomodación mayor que ese valor, debería ser desechada la (32), ya que por definición, a no puede ser mayor que uno. Quedaría así demostrada la validez del cálculo de Knudsen y la emisión de moléculas por la pared tendría que equipararse a un fenómeno de efusión del gas absorbido. Si por el contrario, no se demostrara la inaplicabilidad de la fórmula modificada, ella podría tener alguna importancia cuando se tratara de ensayar interpretaciones teóricas sobre el coeficiente de acomodación.

(9)

Crítica de Smoluchowski

§ 16. Relaciones entre las fórmulas de Knudsen y la teoría del salto de temperatura.

Smoluchowski hizo notar que la fórmula de Knudsen, para el caso de gases monoatómicos, coincidía con la deducida por él anteriormente; esto ya lo observamos en el § 9. También llamó la atención sobre el hecho de que esa expresión está ya implícita como caso límite para δ/ℓ grande en las fórmulas de la teoría del salto de temperatura:

$$Q = \frac{K}{\ell + 2\gamma} \approx \frac{K}{2\gamma}$$

$$\gamma_{11} = \frac{2-f}{3} \frac{15}{16} \sqrt{2\pi} \frac{\eta}{\sqrt{p \cdot \rho}}$$

y en la relación conocida:

$$(43) \quad K = k \cdot c_v \cdot \eta \quad k = \frac{5}{2}, \text{ para gases monoatómicos.}$$

En efecto, de estas tres se deduce:

$$Q = \frac{f}{2-f} \cdot \frac{4}{3} \frac{\rho \cdot c_v \cdot c_v}{\sqrt{6\pi}}$$

Sin embargo, la coincidencia formal de este resultado con la expresión ya conocida es puramente casual, ya que Q es, en este caso, la velocidad cuadrática media de las moléculas del gas en la superficie de separación, mientras que en la otra fórmula (c_v), tiene el significado de media armónica de las velocidades de las moléculas incidentes y emergentes.

La coincidencia es pues sólo aproximada; y no hay razón para esperar otra cosa, ya que la expresión de γ no tiene por qué ser, de acuerdo a su deducción, cuantitativamente exacta (ver § 5).

Esta extensión de las fórmulas de la teoría del salto de temperatura a la región de Hudson no puede ser aplicada más que al caso de láminas paralelas; la expresión de γ no vale para superficies de otra forma, en que la distribución de las velocidades se modifica. Efectuando el camino inverso para el caso de cilindros concéntricos en que $r \ll R$, Frodlung⁽¹³⁾ deduce de las fórmulas

$$Q = a \cdot \frac{4}{3} \cdot \frac{\rho \cdot c_v \cdot c_v}{\sqrt{6\pi}}$$

$$Q = \frac{K}{r \cdot \ln \frac{R}{r} + \gamma \left(\frac{r}{R} + 1 \right)} \approx \frac{K}{\gamma}$$

y de la (43), la expresión:

$$\gamma_{11} = \frac{1}{a} \cdot \frac{15}{8\pi} \cdot \lambda$$

donde λ es el camino libre medio según O.E. Meyer. En esta deducción se ha efectuado, igualmente, la aproximación de equiparar los dos significados de c y c_a .

Fredlung encuentra, además, realizando esta misma extensión de la fórmula de Knudsen a la región de Smoluchowski, pero para gases poliatómicos (fórmula (22)), las fórmulas generales:

$$\gamma_{11} = \frac{2-a}{a} \cdot \frac{\kappa+1}{\kappa-1} \cdot \frac{2Kn}{\pi} \cdot \lambda$$

$$\gamma_{1\infty} = \frac{2}{a} \cdot \frac{\kappa+1}{\kappa-1} \cdot \frac{2Kn}{\pi} \cdot \lambda$$

donde \underline{n} es el número de grados de libertad. Naturalmente, estas fórmulas suponen también la validez de las hipótesis de Knudsen sobre la independencia de las distribuciones de las energías atómica y molecular, y la validez de la ley de Maxwell para las moléculas existentes en el gas. Si se supusiera que la distribución de Maxwell vale para las moléculas que salen de las placas, se podrían deducir fórmulas análogas a las anteriores, pero utilizando la (32) en lugar de la (22).

§ 17. Expresión correcta de ϵ_{rR} .

Como se vió en el § 13, no es posible resolver en forma satisfactoria la deducción de ϵ_{rR} en la forma en que Knudsen la había encarado. La expresión correcta fué obtenida por Smoluchowski con el razonamiento siguiente, que utiliza únicamente la temperatura media de todas las moléculas que se alejan o acercan a cada una de las superficies.

Llamemos T_1' y T_2' a las temperaturas de los cilindros exterior o interior, respectivamente; T_1 y T_2 a la de las moléculas rechazadas por sus correspondientes superficies; T_2'' , a la de las que inciden sobre la superficie del cilindro exterior.

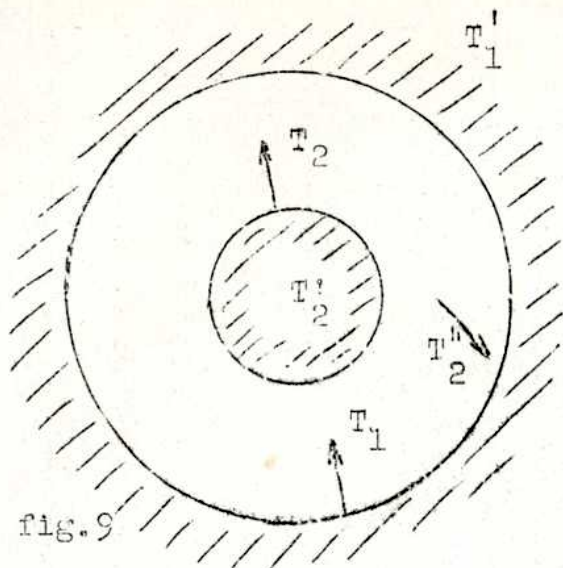


fig. 9

Como todas las moléculas que inciden sobre el cilindro interior provienen del que lo rodea, la temperatura que les corresponde será T_2 .

Deben valer las relaciones (supuesto que ambas superficies sean de igual naturaleza) (*):

$$T_2 - T_1 = a (T_2' - T_1)$$

y

$$T_1 - T_2 = a (T_1' - T_2')$$

Para calcular T_2'' utilizaremos la fórmula:

$$T_2'' = P_1 \cdot T_1 + P_2 \cdot T_2$$

donde $P_1 = 1 - P_2$ es la probabilidad de que una molécula cualquiera provenga de otro punto del cilindro exterior, y P_2 la de que su último choque haya ocurrido en la superficie interior; es-

(*)-Hagamos notar que este caso general de cilindros concéntricos coaxiales permitirá decidir sobre la incorrección de la hipótesis de Maxwell sobre los choques contra una pared sólida (§§ 5 y 6). En efecto, el número de choques que las moléculas de la fracción f efectúan contra la superficie exterior no interesaría, ya que desde el primero habrían adquirido la temperatura de ésta; y las moléculas de la fracción $(1-f)$, como siguen las leyes de la reflexión (ángulo de incidencia y de reflexión iguales y en el mismo plano), realizarían todas un único choque contra el cilindro exterior. Por lo tanto, la conductividad molecular debería ser independiente de la relación de los radios (y como casos particulares, ϵ_{11} y $\epsilon_{1\infty}$ deberían coincidir). Este resultado parece estar contra la experiencia (§ 20, experiencias de Knudsen), pero aun no se han hecho medidas variando r/R con superficies limpias (sin gases adsorbidos).

ta última ya ha sido calculada (§ 13, fórmula (39)), y nos da para T_2'' el valor:

$$T_2'' = \left(1 - \frac{r}{R} \right) \cdot \theta_1 + \frac{r}{R} T_2 \quad (44)$$

De esta ecuación y las dos anteriores, que resultan de aplicar la definición de a , se obtiene:

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{1 + \frac{r}{R} (1-a)} \cdot (T_2' - T_1')$$

y por lo tanto (*) :

$$\epsilon_{rR} = \frac{a}{1 + \frac{r}{R} (1-a)} \cdot \epsilon \quad (45)$$

Esta es la fórmula correcta que debe reemplazar a la de Knudsen (fórm. (40)). Para los casos $\frac{r}{R} = 1$ y $\frac{r}{R} = 0$, se ve que reproduce nuevamente las expresiones conocidas de ϵ_{11} y $\epsilon_{1\infty}$ (fórmulas (41) y (42)).

Como comprobación de que la (45) es la fórmula correcta, se la puede deducir en forma aún más sencilla, por un camino indirecto: como el cilindro interior debe perder tanto calor como gana el exterior, se debe cumplir la ecuación:

$$2\pi r \cdot mc_v \left[\int_{\theta_2} \frac{v_2 \cdot dN_2}{4} - \int_{\theta_1} \frac{v_1 \cdot dN_1}{4} \right] = 2\pi R \cdot mc_v \left[\int_{\theta_2''} \frac{v_2'' \cdot dN_2''}{4} - \int_{\theta_1} \frac{v_1 \cdot dN_1}{4} \right]$$

donde $2\pi r$ y $2\pi R$ son las superficies de cada cilindro por unidad de longitud; θ_1 , θ_2 y θ_2'' las temperaturas corres-

(*)-Si las dos superficies fueran de distinta naturaleza, llamando a_1 y a_2 a los coeficientes correspondientes a cada una de ellas (exterior e interior, respectivamente), se tiene en vez de la (45):

$$(45') \quad \epsilon_{rR} = \frac{a_1 \cdot a_2}{a_1 + a_2 \cdot \frac{r}{R} = a_1 \cdot a_2 \cdot \frac{r}{R}} \cdot \epsilon$$

pendientes a cada clase de moléculas; dN_i el número de las de clase i cuya velocidad está comprendida entre v_i y $v_i + dv_i$ que existen por unidad de volumen; $v_i \cdot dN_i/4$ el número de las mismas que chocan contra la pared o se alejan de ella por unidad de tiempo y de superficie; y los integrales están extendidos para todas las velocidades.

Efectuada la integración, la expresión se puede poner en la forma (ver § 8):

$$2\pi r \cdot mc_v \cdot A \cdot (N_2 c_2 T_2 - N_1 c_1 T_1) = 2\pi R \cdot mc_v \cdot A \cdot (N_2'' c_2'' T_2'' - N_1 c_1 T_1)$$

en la cual A es una constante y N_i el número de moléculas de clase i por unidad de volumen. Como sobre cada pared deben chocar tantas moléculas como se alejan de ella:

$$N_2 \cdot c_2 = N_1 \cdot c_1 = N_2'' \cdot c_2''$$

y por lo tanto la expresión anterior se simplifica en la siguiente:

$$r (T_2 - T_1) = R (T_2'' - T_1) \quad (44')$$

que no es sino la (44). La deducción se termina como antes.

§ 18. La teoría de los gases poliatómicas.

Si en la deducción de la fórmula (22) se expresa separadamente las cantidades de energías cinética y atómica transportadas por las moléculas, se llega a la expresión:

$$E = \sqrt{\frac{2R}{\pi}} \cdot p \cdot \frac{T_1^i - T_2^i}{\sqrt{MT}} \left[1 + \frac{5-3\mathcal{K}}{4(\mathcal{K}-1)} \right] \quad (46)$$

idéntica a la (22), pero en la cual el primer término corresponde a la energía cinética y el segundo a la intramolecular.

Pero se puede partir de la hipótesis opuesta a la de Knudsen; es decir, suponer que hay proporcionalidad entre las dos clases de energía para cada molécula, o por lo menos, que para

cada grupo de moléculas de igual velocidad el valor medio de la energía atómica es proporcional a la energía cinética correspondiente al grupo. En ese caso habrá que poner:

$$e = \frac{1}{2} m v_1^2 [1 + (\kappa - 1)] = \frac{1}{2} m v_1^2 \kappa$$

en vez de la (12); y se llega a la fórmula:

$$\begin{aligned} E &= \sqrt{\frac{2R}{\pi}} \cdot p \cdot \frac{T_1^1 - T_2^1}{\sqrt{MT}} \left[1 + \frac{5-3\kappa}{3(\kappa-1)} \right] = \\ &= \sqrt{\frac{2R}{\pi}} \cdot p \cdot \frac{T_1^1 - T_2^1}{\sqrt{MT}} \left[1 + \frac{4}{3} \cdot \frac{5-3\kappa}{4(\kappa-1)} \right] \quad (47) \end{aligned}$$

Se ve que ambas fórmulas difieren en un factor $4/3$ para el calor transportado por las moléculas en forma de energía atómica. Desde un punto de vista formal, en lo que respecta a la fórmula resultante, es equivalente enunciar, en vez de la hipótesis de independencia de Knudsen, la supuesta de proporcionalidad, pero suponiendo que sólo $3/4$ de la energía atómica interviene en el transporte de calor.

Para Smoluchowski, lo más probable es que en la realidad no se cumpla ni una ni otra hipótesis, sino una intermedia. En efecto, si bien es poco probable que las energías sean estrictamente proporcionales, una molécula intercambiará, en general, mayor o menor cantidad de energía atómica, según que el choque haya sido más o menos "violento"; es decir, que haya habido mayor o menor intercambio de energía cinética. Eucken ^(14, 15) ha considerado esto para los fenómenos de transporte a presiones normales, con el objeto de calcular valores medios para la k de la relación (43), que sería entonces una función del tipo de molécula, es decir, de los números de grados de libertad correspondientes a cada clase de energía (según que la molécula sea biatómica, triatómica, etc. y que posea energía de rotación y de oscilación, o sólo la primera). Contrariamente a esto, Smoluchowski

había expresado la opinión de que la proporción con que la energía atómica interviene en el transporte debe depender de una constante particular para cada gas ("tiempo de relajación"), pero los resultados de Eucken (mediciones de \underline{k}) parecen contradecirla.

Mientras las relaciones entre las energías atómica y molecular y su intervención en los intercambios de energía no sean mejor conocidas, no es posible, pues, decidir entre las expresiones (46) y (47). En vez del factor 1 ó $4/3$, se podría poner $(1+\beta)$, variando β entre 0 y $1/3$, valores que corresponden a aquellos casos límites.

Las consideraciones hechas en este parágrafo, valen en tanto que se suponga la validez de la ley de Maxwell para las moléculas existentes en el gas. Si la ley vale para las que salen de cada superficie, el resultado que se obtiene (§ 11, fórm.(32)) está libre de esas objeciones.

Finalmente; en lo que respecta al coeficiente de acomodación, parece lo más probable que sea distinto para las energías translatoria y atómica (*).

La fórmula general, para gases poliatómicos y cilindros concéntricos será, entonces:

$$(47) E = \sqrt{\frac{2R}{\pi}} \cdot p \cdot \frac{T_1^i - T_2^i}{\sqrt{MT}} \left[\frac{a_c}{1 + \frac{R}{R} (1 - a_c)} + \frac{a_a}{1 + \frac{R}{R} (1 - a_a)} (1 + \beta) \frac{5 - 3\kappa}{4(\kappa - 1)} \right]$$

o si fuera válida la (32):

$$(48) E = \frac{3}{16} \sqrt{2\pi R} \cdot p \cdot \frac{T_1^i - T_2^i}{\sqrt{MT}} \left[\frac{a_c}{1 + \frac{R}{R} (1 - a_c)} + \frac{a_a}{1 + \frac{R}{R} (1 - a_a)} \frac{5 - 3\kappa}{3(\kappa - 1)} \right]$$

donde a_c y a_a son los coeficientes de acomodación correspondientes a las energías cinética y atómica, respectivamente.

(*)-Sobre esto hay resultados contradictorios. Ver Knudsen⁽¹⁷⁾ y Rowley y Bonhooffer⁽⁴²⁾; y en este resumen, § 20.

III. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Ahora que hemos revisado las teorías clásicas desarrolladas para explicar los fenómenos de transporte de calor por gases a muy bajas presiones, vamos a resumir brevemente los resultados experimentales obtenidos hasta el presente por los distintos investigadores. Estos resultados pueden ser considerados en dos grupos: aquellos provenientes de experiencias realizadas sin tener en cuenta las capas de gas adsorbidas en las superficies sólidas, y los de aquellas otras en que, por el contrario, se ha prestado particular atención a este problema, ya sea para medir coeficientes de acomodación determinando exactamente la naturaleza de la superficie sólida con que se trabaja, ya sea para estudiar el fenómeno de la adsorción y los distintos tipos de capas de gas que se forman en la superficie del sólido.

Finalmente, señalaremos los puntos que deberán ser aclarados por la experiencia para resolver los distintos problemas planteados por la teoría.

§ 2C. Resultados obtenidos sin considerar la adsorción de gases.

Soddy y Berry (1, 16) fueron los primeros en hacer una serie de determinaciones de conducción del calor por gases a muy bajas presiones. Comparan los resultados obtenidos con 11 gases distintos con los que da la teoría empleando la fórmula (5) del § 7, con $(1-\beta)/(1+\beta) = 1$. La relación $Q/Q_{\text{teórico}}$ del calor transportado daría una medida de la efectividad de los choques gas-pared sólida, en lo que se refiere al intercambio de energía (aproximadamente $= a$). Ordenando los gases según el valor de ese cociente, parece confirmarse la previsión de Smoluchowski de que el intercambio debe ser tanto más completo cuanto más parecidas sean las masas de las moléculas que chocan (§ 3) y cuanto menos átomos constituyan la molécula del gas. Los gases nobles tendrían, según estos valores, un intercambio completo. Smoluchowski hizo notar luego (10) que habría que emplear la fórmula

(11), calculada en un principio por él sin el factor $4/3$ (§ 8); ello implica corregir los anteriores valores multiplicándolos todos por $\sqrt{6/\pi}$. Sin embargo, estos datos deben aún ser modificados de acuerdo a la fórmula más exacta (22), para lo cual deben ser multiplicados por $3(\kappa - 1)/(\kappa + 1)$. Los datos resultantes son los consignados en el cuadro siguiente, juntamente con los valores de κ usados. La única modificación importante introducida por esta última corrección en el orden de los gases, es que el Helio figura en el medio, en lugar del final; además, resultan todos los cocientes considerablemente reducidos.

Gas (*)	κ	$\left[\frac{Q}{Q_{teór}} \right]_{corr}$	atomicidad	peso molecular ($M_{Pt} = 195$)
A	5/3	0,60	1	40
Ne	5/3	0,57	1	20
N ₂	7/5	0,34	2	28
O ₂	7/5	0,31	2	32
CO	7/5	0,30	2	28
He	5/3	0,29	1	4
N ₂ O	1,30	0,22	3	44
CO ₂	1,30	0,20	3	44
CH ₄	1,31	0,20	5	16
C ₂ H ₂	1,26	0,18	4	26
H ₂	7/5	0,12	2	2

Medidas con helio y argón, variando la temperatura del platino, indican un aumento del coeficiente de acomodación al aumentar aquella; y experiencias con helio, argón e hidrógeno y distintos baños de temperatura constante, dan como resultado, un pequeño coeficiente térmico negativo con respecto a la temperatura del gas.

(*) . Los datos de A, Ne, He, e H₂, se calcularon con los valores dados por Soddy y Berry en el segundo trabajo⁽¹⁶⁾, más exactos que los primeros.

Las experiencias de Knudsen ⁽¹¹⁾ comprueban con gran precisión la proporcionalidad de la cantidad de calor transportado con la presión, cuando ésta es suficientemente baja. En determinaciones con cilindros concéntricos, usando dos exteriores de distinto radio para un mismo cilindro interior (las únicas experiencias de este tipo efectuadas hasta el momento), se demostró que la cantidad de calor transportada aumenta al aumentar el radio del cilindro exterior; pero los valores no están de acuerdo cuantitativamente con la teoría cuando se emplea la fórmula correcta de Smoluchowski para ϵ_{rR} (fórmula 45). Investigaciones con cintas de platino lisas y recubiertas de negro de platino, comprobaron la influencia de la rugosidad de las paredes, que hace aumentar el coeficiente de acomodación. Se encontró un coeficiente mucho menor para el hidrógeno que para el oxígeno y el anhídrido carbónico. En cuanto a la dependencia de \underline{a} con la temperatura, de las experiencias de Knudsen parecería deducirse que aquél es independiente de la temperatura de la pared sólida (véase sin embargo, § 12; también, observación de Smoluchowski ⁽⁹⁾), y se encontró un pequeño coeficiente térmico negativo con respecto a la temperatura del gas.

Medidas de Knudsen muy posteriores a las experiencias recién citadas ⁽¹⁷⁾, determinando simultáneamente fuerzas radiométricas y conductividad molecular, llevan a la conclusión de que el coeficiente de acomodación para hidrógeno sobre platino, es igual para la energía atómica que para la translatoria, siempre que valga la fórmula (47) con $\beta = 0$.

Eucken y Bertram ⁽¹⁸⁾ midieron el coeficiente de acomodación de una serie de gases con respecto al argón, encontrando para el kriptón el valor $\underline{1}$ a cualquier temperatura, lo cual parecería indicar que a_A y a_{Kr} tienen el valor $\underline{1}$ en todo el intervalo de temperatura usado. Los coeficientes (relativos al argón: $a_A=1$) de otros gases (Kr, N₂, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, F₆S, F₆Se, F₆Te, Cl₂F₂C, C₂H₂, C₂N₂ y F₄C) resultan todos superiores a 0,80, y casi todos superiores a 0,90, a la temperatura ordinaria; bajando la temperatura

suficientemente, toman el valor $\underline{1}$. Los autores se sienten inclinados a suponer que para todos estos gases es siempre $a_a = 1$, debiéndose lo incompleto del intercambio calorífico a a_a , a_c y a_a son los coeficientes de acomodación para las energías cinética y atómica, respectivamente).

Finalmente, Keesom y Schmidt (19/21) han realizado una serie de medidas de coeficientes de acomodación de varios gases (He, H₂, Ne, N₂, Hg) en superficies de vidrio, Cu, Ag y Au, que están de acuerdo con las fórmulas y con los datos de Knudsen. Según estas experiencias, los coeficientes de acomodación tenderían a hacerse iguales a la unidad al descender la temperatura por debajo de la crítica, y recién a esta temperatura se produciría la absorción del gas sobre la superficie sólida. Se observa también que \underline{a} aumenta con el peso molecular del gas, de acuerdo con las consideraciones teóricas antes mencionadas.

Los datos numéricos obtenidos por Knudsen y por Keesom y Schmidt, se resumen en el siguiente cuadro:

autor	año	gas	sólido	T _{gas} °K	a
Knudsen	1911	H ₂	vidrio		0,32
		H ₂	PI (lisc)		0,358
		O ₂	" "		0,835
		CO ₂	" "		0,868
Keesom y Schmidt	1936	He	vidrio	273°	0,336
		Ne	"	"	0,670
		H ₂	"	"	0,283
		N ₂	"	"	0,855
	1936	He	vidrio(Thuringic)	77,20	0,383
		Ne	"	90,11	0,803
		H ₂	"	90,10	0,555
		N ₂	"	70,08	1,005
		N ₂	"	86,58	1,041
		N ₂	"		

El coeficiente dado por Knudsen para H_2 -vidrio, obtenido con cilindros concéntricos, ha sido corregido según la fórmula (45) de Smoluchowski, en lugar de la (40) .

A las experiencias anteriores, habría que añadir acá, las medidas indirectas del coeficiente de acomodación, basadas en la teoría del salto de temperatura, y en resultados obtenidos para presiones más altas. Gregory y colaboradores (22/29) han utilizado la fórmula (4) para corregir la expresión de Fourier de la conducción de calor a presiones normales, deduciendo así una ecuación lineal $1/Q = f(1/p)$, en la expresión de cuya pendiente está contenido el coeficiente \underline{a} . Los resultados obtenidos en esta forma son, en líneas generales, concordantes con las medidas directas, aunque su validez está limitada por la de la fórmula del coeficiente de salto de temperatura. , .

§ 21. El coeficiente de acomodación para superficies "limpias".

En sus experiencias anteriores a 1920 sobre adsorción de gases en superficies sólidas, Langmuir (30) había ya determinado coeficientes de acomodación de hidrógeno y nitrógeno sobre tungsteno limpio, pero recién en 1930 J. K. Roberts (32/36) y en 1934 Mann (37/38) desarrollaron una técnica experimental especialmente adecuada para efectuar medidas de \underline{a} . Estos autores y posteriormente algunos otros (39/42) han aplicado sus procedimientos, al mismo tiempo que a reunir valores de \underline{a} , a estudiar la adsorción de distintos gases sobre superficies de W, Pt y Ni.

En el cuadro de la página siguiente reunimos la mayor parte de los datos obtenidos en experiencias en las que se ha tenido en cuenta la adsorción del gas por el sólido. En él faltan algunos datos, como los de Zacharjín y Spiwak⁽⁴¹⁾ sobre coeficientes de acomodación y su variación con la temperatura, para helio, neón y argón, sobre superficie de tungsteno, puro e impurificado con nitrógeno, oxígeno e hidrógeno adsorbidos. Estos datos no han podido ser consultados por no disponerse de la publicación correspondiente.

Observador	Año	Gas	Superficie	T _{gas} °K	T _{sól} °K	a
Langmuir	1915	H ₂	W	300	1500	0,16
		H ₂	"	1000	2500	0,50
Blodgett y Langmuir	1932	H ₂	"	216	1400	0,537
		"	W+H ₂ (>600°K)	102	400	0,143
		"	W+O ₂ (>200°K)	118	1000	0,004
		"	W+O ₂ (<200°K)	92	150	0,422
Rowley y Bonhoeffer	1933	H ₂	Pt	120	-	0,38
		"	"	280	-	0,22
		"	Pt + gases	90	-	0,53
		"	" " "	280	-	0,34
Roberts	1930	He	Ni	295	-	0,085
		"	Ni + He	295	-	0,20
	1932	He	W	79	-	0,025
		"	"	295	-	0,057
	1933	Ne	W + He	295	-	0,19
		"	W	79	-	0,08
	1935	Ne	"	295	-	0,07
		"	W + H ₂	79	-	0,32
	1939	Ne	"	295	-	0,17
		"	W	-	-	0,08
		"	W+O ₂ (1a. capa)	-	-	0,24
		"	" " (2a. ")	-	-	0,36
		"	W+O ₂ (capa 1)	-	-	0,177
		"	" " (" 1 y 2)	-	-	0,226
Mann	1934	He	Pt	80	-	0,04
		He	"	amb.	-	0,035
		A	"	"	amb.	0,55
		Hg	"	"	"	1,0
		H ₂	"	"	"	0,11
		O ₂	"	"	"	0,55
Mann y Newell	1937	D ₂	Pt	"	100	0,16
		H ₂	Pt + H ₂	"	"	0,200
		D ₂	" " " "	"	"	0,264
		He	" " " "	"	"	0,244
		H ₂	Pt + D ₂	"	"	0,197
		He	" " " "	"	"	0,261
Raines	1939	He	Ni	90	-	0,048
		"	"	195	-	0,060
		"	"	273	-	0,071
		"	"	369	-	0,077
		"	Ni+ He	90	-	0,413
		"	" " "	195	-	0,423
		"	" " "	273	-	0,360
		"	" " "	369	-	0,343
Zaicev y Spiwak	1935	Ne	W	293/573	-	0,05
		A	"	" "	-	0,10
		Hg	"	" "	-	0,58
		Ne	W + C ₂	" "	-	0,33
		A	" " "	" "	-	0,63
		Ne	W + CO ₂	" "	-	0,15
A	" " "	" "	-	0,24		

Se han consignado, además de los coeficientes para superficies limpias, los datos para superficies con distintos tipos de películas de gas adsorbido, aunque éstos tienen mayor interés para el estudio del fenómeno de la adsorción que para el esclarecimiento de la parte teórica referente al coeficiente de acomodación. Se ve que la impurificación del sólido aumenta considerablemente los valores de α en las condiciones experimentales comunes (diferencias de temperatura entre sólido y gas pequeñas); en los datos de Blodgett y Langmuir (31) sucede lo contrario, pero éstos se refieren a grandes diferencias de temperatura. Hay que hacer notar, con respecto a estos últimos valores, que en el cuadro figuran los datos límites para cada tipo de película de gas adsorbido (que varían según la temperatura del sólido); en esas experiencias α variaba en forma continua con la temperatura del alambre.

Los datos de 1915 de Langmuir, tienen relativamente poco valor, y han sido además corregidos según la fórmula (22) de Knudsen, pues la que usaba Langmuir difería algo de ésta (los valores que daba eran 0,19 y 0,60).

Con respecto a los coeficientes para superficies limpias, y dejando de lado los datos de Langmuir y de Blodgett-Langmuir, se ve que los valores dados en el cuadro distan bastante de presentar una concordancia satisfactoria, sobre todo si se supone que la naturaleza del sólido no influye considerablemente en α . En particular, algunas determinaciones son completamente discordantes, como los valores para H_2 -Pt de Rowley-Bonhoeffer y de Mann y los de Hg- y A de Mann y de Zaicev-Spiwak. Con respecto al H_2 , Mann opina que los valores de Rowley y Bonhoeffer son erróneos por exceso, a causa de una desgasificación incompleta del alambre; y en cuanto al mercurio, Mann atribuye a su dato menor seguridad que a sus determinaciones con otros gases, si bien limita el error a 10%.

En las experiencias de Mann se ha estudiado la variación de α entre la temperatura ambiente y unos 1000° C (temperatura del alambre). En el cuadro no se la consigna por razones de brevedad.

§ 22. Consideraciones finales.

El material experimental de que se dispone es aún demasiado limitado e inseguro para decidir definitivamente sobre los problemas planteados por la teoría. Los datos anteriores a 1930 no pueden ser tenidos en cuenta para la misma sino con reservas, dado el desconocimiento de la naturaleza exacta de la superficie del sólido.

Desde luego, se puede considerar como definitivamente comprobado, desde las experiencias de Knudsen, la proporcionalidad del calor transportado con la presión. La decisión entre las fórmulas (22) y (32), no se puede efectuar por ahora. Ante todo, no hay "a priori" motivos para suponer que la hipótesis sobre la existencia de la ley de Maxwell deba ser la misma tratándose de superficies "limpias" que cuando tienen capas de gas adsorbido. Vimos que para que la (32) pueda ser correcta, no se debían encontrar valores de a (calculados con la (22)) mayores que 0,59 para gases monoatómicos, y en general, que 0,78; la experiencia ha decidido en contra de esto para superficies contaminadas, pero no para las "limpias", como se desprende del cuadro del § 21; únicamente el valor de λ del Hg es demasiado alto, pero ya dijimos que es poco seguro. Además, para decidir a favor de la fórmula (22), habrá que tener una cierta seguridad de que el coeficiente de acomodación no está aumentado por rugosidad de la superficie metálica.

El caso de gases poliatómicos es aún mucho más difícil, ya que en lugar de uno hay tres factores empíricos a fijar (a_c , a_a , y β ; fórmula 47); su determinación podría decidir con respecto a la validez de la hipótesis de Knudsen sobre la independencia de la distribución de las energías atómica y molecular. Es de presumir que este problema sólo será aclarado más adelante, cuando se haya conocido mejor, desde el punto de vista experimental, la conductividad molecular en las condiciones más sencillas: gas monatómico, superficie metálica lisa y limpia, r/R muy pequeño.

Finalmente, desde las experiencias de Knudsen no se han vuelto a efectuar ensayos, variando la relación r/R , que permitan comprobar la fórmula (45) de Smoluchowski, que da el valor de ϵ_{rR} .

PARTE EXPERIMENTAL

§ 1. Expresión de a . Medidas a efectuar.

De acuerdo a lo dicho en los párrafos 6 y 7 (Teoría de Knudsen), el coeficiente de acomodación para el caso de ϵ_{100} está dado por la relación:

$$a = \frac{\epsilon_{100}}{\epsilon} = \frac{E_{\text{experimental}}}{E_{\text{teórico}}}$$

En estas experiencias adoptamos el método de alambre caliente (Schleiermacher) para la medida de $E_{\text{exp.}}$, que consiste en calentar eléctricamente un alambre delgado axialmente colocado en un tubo cilíndrico; éste contiene el gas a estudiar y está sumergido en un termostato cuya temperatura se conoce. La energía eléctrica suministrada al hilo es transportada por el gas hasta la pared interior del tubo, que se supone a la misma temperatura del baño. La relación de los radios del alambre y del tubo se elige suficientemente pequeña como para poder considerarnos en el caso de ϵ_{100} .

La temperatura del alambre se deduce de su resistencia (R) y del coeficiente térmico de la misma; la energía eléctrica, de la resistencia y la intensidad de corriente (i). Si r es el radio del alambre y ℓ su longitud, será:

$$E_{\text{exp.}} = \frac{1}{2\pi r \ell} (R i^2 \cdot 10^7 - E_{\text{ext}} - E_{\text{rad}}) = \frac{1}{2\pi r \ell} (R i^2 \cdot 10^7 - \Delta)$$

en $\text{erg}/\text{c}^2\text{s}$, y donde R se mide en Ω , i en Amp, r y ℓ en c .

Δ es una corrección, debida a la cantidad de calor que se pierde en los extremos del alambre (E_{ext}) por conducción del metal, y de toda la superficie del alambre, por radiación (E_{rad}).

La fórmula (22) nos da:

$$(22) \quad E_{\text{teór.}} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{2\mathcal{R}}{\pi}} \frac{\kappa+1}{\kappa-1} p \cdot \frac{T_1 - T_2}{\sqrt{M T_2}} \quad \text{erg}/\text{c}^2\text{s}$$

y por lo tanto:

$$a = \underbrace{\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{\sqrt{T_2}}{\sqrt{\mathcal{R} \cdot r \ell}}}_{A} \cdot \underbrace{\frac{\sqrt{M} (\kappa-1)}{\kappa+1}}_{B} \cdot \underbrace{\frac{R \cdot i^2 \cdot 10^7 - \Delta}{p \cdot (T_1 - T_2)}}_{C}$$

T_2 = temperatura del baño

T_1 = " " alambre

R = constante de los gases = $8,314 \cdot 10^7$ erg

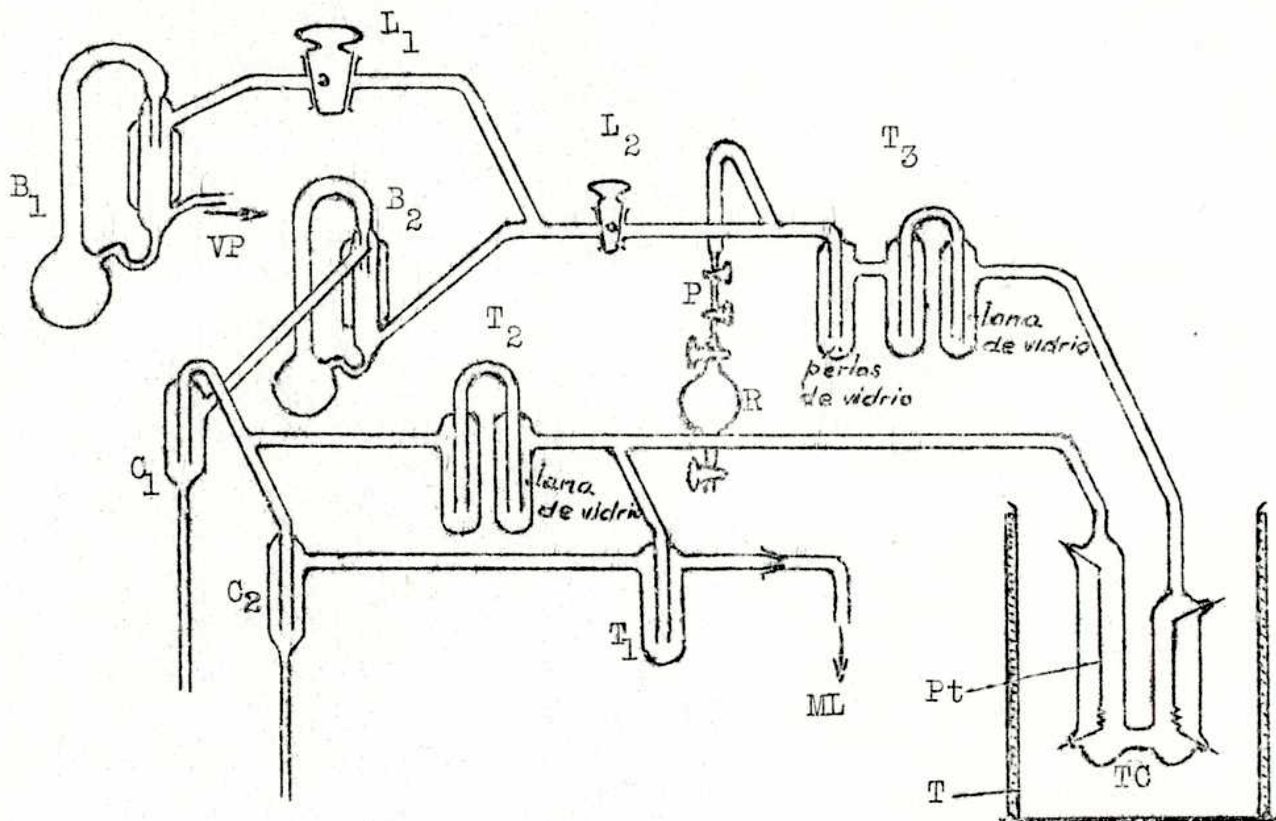
M = peso molecular del gas

κ = c_p/c_v

p = presión del gas, en dinas/cm²

El factor A es una constante que depende de las dimensiones del alambre y la temperatura del baño; B depende sólo del gas; C comprende las medidas a efectuar en las experiencias.

§ 2. Aparato adoptado.



B_1, B_2 -Bombas de difusión de vapor de mercurio

L_1, L_2 -Llaves

VP-Vacío preliminar (bomba rotativa de aceite)

T_1, T_2, T_3 -Trampas para enfriar con aire líquido

TC-Tubos de calentamiento

T-Termóstato para hielo y agua

Pt-Alambre de platino

ML-Manómetro de McLeod

C_1, C_2 -Cierres de mercurio

P-Pipeta ; R-Recipiente de gas

Adoptamos un dispositivo similar al descrito por Roberts (Proc. roy. Soc., A-129, 148, 1930), adaptado a la purificación del gas por circulación a través de trampas enfriadas con aire líquido. El esquema anterior lo representa detalladamente.

El aparato es íntegramente de vidrio Pyrex, salvo el manómetro de McLeod, que es de vidrio común, y que no pudo, por lo tanto, soldarse al resto del aparato sino que se unió por medio de un cono.

Por el esquema se observa que hemos adoptado un sistema de calentamiento compuesto de dos hilos (método de compensación), para usar la modificación al método de Schleiermacher ideada por Goldschmidt y aplicada a gases por Lucken⁽¹⁴⁾.

No obstante, las medidas efectuadas en este trabajo han sido hechas con un solo hilo, por haberse fundido accidentalmente uno de ellos en el transcurso de experiencias previas. De todos modos, veremos más adelante la justificación teórica del método de compensación para el caso de muy bajas presiones, por su interés para experiencias posteriores.

El gas usado fué hidrógeno, que se dejaba entrar del recipiente R a los tubos en pequeños volúmenes, por medio de la pipeta P, que medía unos 15 mm^3 , equivalentes a unos $5 \mu \text{ Hg}$ de presión en el aparato.

Para poner el aparato en condiciones de trabajar, se lo desgasificó previamente, efectuando el vacío y calentándolo a unos $350^\circ\text{--}400^\circ$ durante varias horas, en especial las trampas que contenían lana de vidrio.

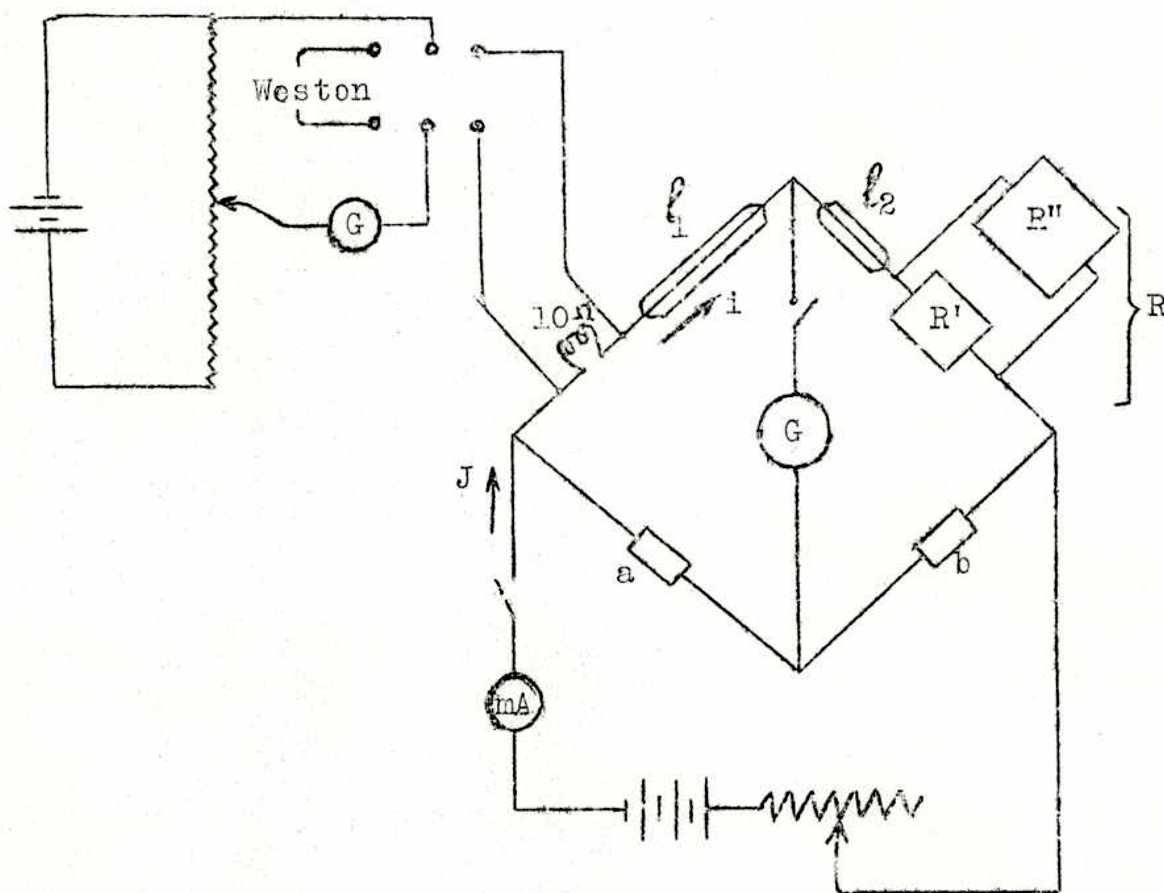
Al efectuar el vacío, la llave L_1 y los cierres de mercurio permanecían abiertos, mientras que la llave L_2 se cerraba para que la bomba B_2 funcionase en serie con la B_1 y la preliminar (rotativa de aceite). Se llegaba a obtener un vacío de adhesión en el McLeod, es decir, con seguridad inferior al $0,001 \mu \text{ Hg}$, que se mantenía durante horas sin aumentar a más de algunos centésimos de micrón de mercurio.

Una vez obtenido el vacío deseado, se cerraba la llave L_1 y se dejaba entrar el gas al aparato. Para hacerlo circular, se abría la llave L_2 y se cerraba el cierre C_2 , de modo que el gas tuviera que pasar a través de las trampas T_2 y T_3 .

§ 3. Dispositivo eléctrico. Medida de R e i.

Las dos medidas eléctricas que es necesario efectuar son la intensidad de la corriente de calentamiento y la resistencia del alambre (o la diferencia de resistencia entre los dos alambres).

Para la primera se utilizó el método de oposición, midiendo la caída de potencial en una resistencia conocida en serie con el alambre. La segunda se realizó mediante un puente de Wheatstone. El esquema del dispositivo eléctrico es el siguiente:



Como puente de Wheatstone se usó uno de Hartmann y Braun (Präzisions Stöpselmessbrücke mit Reihenschaltung-G-A-396-Nº 407). Las resistencias a, b y R'' pertenecían a este aparato; R' era una caja de resistencias de precisión de Siemens-Halske, de 111 Ω ;

la resistencia de 10Ω usada para medir i pertenecía a otra caja similar.

El aparato de compensación usado era de Siemens-Halske según el dispositivo de Raps, que permite apreciar cinco cifras significativas.

Se usó un galvanómetro de cuadro móvil, de la casa Hartmann y Braun, con dos cuadros de las siguientes características:

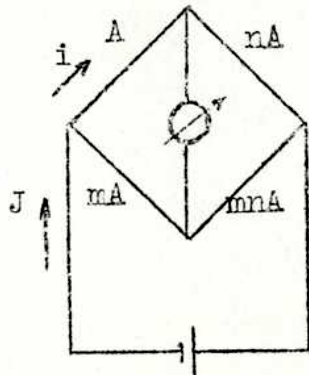
	cuadro derecho	id. izquierdo
sensibilidad a la i (Amp/mm/m)	$4 \cdot 10^{-9}$	$3,5 \cdot 10^{-8}$
" " " V (")	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$
resistencia del cuadro (Ω)	100	5,2
" límite exterior (Ω)	500	3

El arrollamiento izquierdo se usó para el puente, y el derecho para el potenciómetro.

El cálculo de la sensibilidad del puente depende de cuáles datos se consideran constantes y cuáles variables; para una dada intensidad en la resistencia a medir A , se puede deducir la siguiente expresión de la sensibilidad:

$$c = \frac{c_0 \sqrt{A} \cdot i \cdot \epsilon}{\sqrt{(1+m)(1+l/n)}} \cdot f$$

siendo $\epsilon = \delta A/A$ el error relativo de la resistencia a medir; m y n indican las relaciones de las otras resistencias del puente con respecto a A , de acuerdo con el siguiente esquema:



f es un factor que varía entre 0 y 1 y depende del circuito, siendo máximo si el galvanómetro está en la disposición más favorable para su funcionamiento (Ver: Jaeger, en "Handb. d. Elekt. u. d.

Magnet., II, 228; también, H.v. Steinwehr en "Handb. d. Phys., XVI, 445); c expresa los mm/m que desvía el galvanómetro para un ϵ determinado; c_0 es la llamada "sensibilidad normal" del galvanómetro, es decir, la desviación en mm/m producida por una corriente de 10^{-6} amp para un Ω de resistencia límite total R (externa más la del galvanómetro), y un período de oscilación τ de 5 segundos. Si las condiciones no son éstas, c_0 está dado por

$$c_0 = \frac{E}{\sqrt{R} \sqrt{\tau/5} \cdot i/10^{-6}}$$

siendo E la desviación (div/1000 div).

En nuestro caso, c_0 era $10 \cdot 10^6$ y f estaba entre 0,3 y 0,5, y para las experiencias realizadas, fué $A = 40 \Omega$; m variaba de 1/40 ($a = b = 1 \Omega$) a 2,5 ($a = b = 100 \Omega$); i variaba entre 2 y 10 mamp. Resultaba así que c/ϵ variaba entre $1,5 \cdot 10^4$ y $2,5 \cdot 10^5$.

Por lo tanto, en el peor de los casos, para una variación de A de 1 en 1000, se obtenía una desviación de 15 mm/m.

Para la medida de la intensidad se usó una pila de Weston, que había sido preparada en el Instituto y contrastada con una pila normal, dando el valor 1,0182 para su fuerza electromotriz. Esta medida se podía hacer muy exactamente; la corriente que circulaba en el potenciómetro era de 0,1 mAmp, y como la menor caída de potencial observada en la resistencia de 10Ω fué de $10 \Omega \cdot 2 \text{ mAmp}$ o sea 0,02 volt, la menor resistencia leída en el potenciómetro era de 0,02 volt/0,0001 amp = 200Ω , que se medían con aproximación de $0,1 \Omega$, o sea del 0,5 %.

Como las intensidades empleadas eran, en general, muy pequeñas (entre 10^{-3} y 10^{-2} amp), se tuvo cuidado de conmutar la corriente tanto en la medida de R como en la de i, a fin de evitar la influencia de las fuerzas termoeléctricas.

§ 4. Dimensiones de los alambres.

En la expresión del coeficiente de acomodación a , figura el radio del alambre en el denominador. Interesa, pues, conocerlo lo más exactamente posible.

Intentamos medirlo con comparador, y luego con micrómetro ocular, pero con estos métodos no se consiguieron medidas que estuviesen con seguridad por debajo del 2%. Recurrimos, entonces, a la determinación de la densidad del alambre y del peso de una longitud conocida del mismo. Si D es la densidad, P el peso de l centímetros y r el radio, este último estará dado (supuesto que el alambre sea cilíndrico y de espesor uniforme) por:

$$r = \sqrt{\frac{P}{\pi D l}}$$

El peso por unidad de longitud se determinó primeramente con la microbalanza de torsión de Nernst (*Berichte d. ch. Ges.*, II, 2086, 1903), previamente calibrada. Esta calibración la efectuamos pesando en la balanza de precisión al 0,1 mg una longitud conocida de alambre de cobre de 0,1 mm de diámetro, del cual se cortaron pequeños trozos de distintas longitudes exactamente medidas con comparador, y observamos luego las desviaciones que éstos producían en la microbalanza.

Posteriormente, se pesó directamente una longitud mayor (415,9 cm) del alambre de platino en balanza al 0,1 mg, al aire y sumergido en ácido sulfúrico de densidad conocida (1,843 g/c³); de la primera medida se dedujo el peso por unidad de longitud P/l , y de ésta y la diferencia entre las dos pesadas, la densidad del alambre. Se obtuvieron los siguientes datos:

$$D = 22,5 \text{ g/c}^3$$

$$(P/l)_{\text{microbalanza}} = 0,0004814 \text{ g/c}$$

$$(P/l)_{\text{bal. al 0,1 mg}} = 0,0004878 \text{ g/c}$$

Se tomó, asignando doble peso al segundo dato:

$$P/l = 0,0004857 \text{ g/c}$$

con lo cual obtuvimos:

$$\underline{r = 0,00262 \text{ c}}$$

con un error probablemente menor que 1 % .

Las longitudes de los alambres se midieron con comparador; el menor (alambre compensador), de 14 c, es el que se fundió posteriormente. Las experiencias se realizaron, pues, con el mayor, cuya longitud era:

$$\underline{\ell = 24,415 \pm 0,02 \text{ c}}$$

Con r y ℓ resulta:

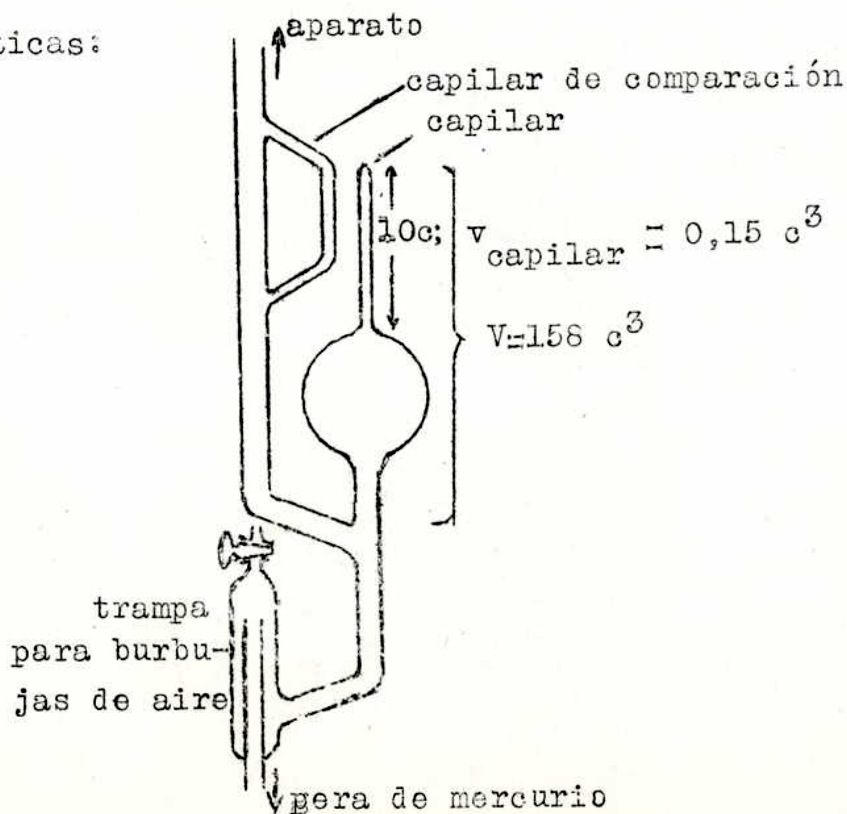
$$A = \text{sección} = 0,00002156 \text{ c}^2$$

$$2\pi r \ell = \text{sup. lateral} = 0,4019 \text{ c}^2$$

Los alambres se soldaron por un extremo a un conductor de platino de 0,6 mm de diámetro, y por el otro, a una espiral de platino, que los mantenían tensos, de 0,25 mm de diámetro, y ésta, a su vez, a otro conductor de 0,6 mm. La longitud de la espiral era de 15 c. Estas soldaduras las realizó el señor A. de Bonis, a quien agradecemos su colaboración.

§ 5. Calibración del manómetro de McLeod. Medida de la presión.

La presión se midió con un manómetro de McLeod de las siguientes características:



El volumen V de la ampolla, comprendiendo el capilar y la porción de tubo inferior, y los volúmenes encerrados por longitudes conocidas del capilar, se calibraron con mercurio. Las longitudes correspondientes del capilar se midieron con comparador. Se determinó en esa forma las relaciones v/V , con un error menor que 2 ‰, salvo para longitudes del capilar menores que 5 mm, en que el error era algo mayor; y se representaron en un gráfico, en función de las longitudes. Se podía medir, así, con exactitud entre 1 y 100 micrones de presión de mercurio, y apreciarse hasta cuando era de $0,001 \mu \text{ Hg}$. El manómetro estaba montado sobre un soporte de madera, y se colocó detrás de los capilares una escala grabada sobre espejo, previamente contrastada con comparador. El espejo permitía realizar las lecturas sin paralaje, pudiéndose apreciar con lupa el 0,1 mm.

En esta forma pudimos medir la presión con un error menor que el 2 ‰ en las medidas efectuadas con menores cantidades de gas (alrededor de $5 \mu \text{ Hg}$), e inferior al 5 ‰ a más altas presiones ($60-70 \mu \text{ Hg}$).

§ 6. Determinación de la temperatura.

La temperatura en la escala del termómetro de platino está definida por :

$$t_{\text{Pt}} = \frac{R - R_0}{R_{100} - R_0} = \frac{R - R_0}{\bar{\alpha} \cdot R_0}$$

donde $\bar{\alpha} = \frac{R_{100} - R_0}{100 \cdot R_0}$ es el coeficiente térmico medio entre 0° y 100° C . A la escala de hidrógeno se pasa con la conocida fórmula de Callendar:

$$t = t_{\text{Pt}} - \delta \cdot 10^{-4} (100 - t) \cdot t$$

El factor δ es aproximadamente 1,5 para platino puro, pero como nuestro alambre no lo era, fué necesario determinarlo mediante la medida de R a otras temperaturas conocidas. Se determinaron, pues, las resistencias del hilo a 0° , 17° , 40° y 100° C . Para efectuar la primera, se usó un baño con hielo fundente, para las siguientes, baños de agua, y para la última, baño de vapor. Las tempera--

turas de los baños a 0° y 100° se midieron con termómetros controlados previamente en los mismos puntos; los baños a 17° y 40° se mantuvieron, por agitación, constantes dentro del medio décimo de grado (lo que se observaba con termómetros de Beckmann), y se midió sus temperaturas con termómetros con certificado, que apreciaban el vigésimo de grado, de la Casa Baird y Tatlock.

El factor δ resultó, con estos datos, igual a 2,0, con un error probablemente menor que el 30 %; como la corrección de la fórmula de Callendar es del orden de 1 a 2 % con respecto a las temperaturas, esa indeterminación en δ equivale a un error posible de 0,3 a 0,6 % en la temperatura.

§ 7. Manera de operar.

El método de Roberts consiste en efectuar incandescencias del alambre, con el objeto de limpiar su superficie de los gases adsorbidos, y medir en seguida la resistencia, anotando su variación en función del tiempo. Roberts observaba, entonces, un aumento del coeficiente de acomodación, atribuible a impurificación de la superficie sólida. Dicho autor empleaba circulación constante de gas a través de trampas con carbón enfriadas con aire líquido, como única forma de mantenerlo suficientemente puro.

Hemos observado que la circulación de gas influye notablemente en la medida de la presión, así como de la resistencia, aunque no en forma correspondiente a la disminución de aquélla. Este efecto no ha sido aún debidamente aclarado, por lo cual hemos preferido no usar circulación hasta llegar a una explicación. Al efecto anterior de circulación se suma el aumento de presión y la consiguiente disminución de la resistencia debido al calentamiento de una parte del aparato (correspondiente al funcionamiento de la bomba de difusión de vapor de mercurio). También observamos una lenta aunque más pequeña variación de p y de R , debido a la evaporación del aire líquido de las trampas.

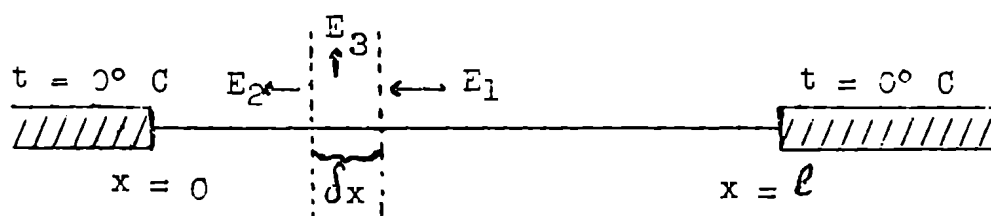
Hemos hecho ensayos previos de incandescencia del hilo de

platino, comprobando que dicho calentamiento causa una variación considerable de la resistencia, y una serie de ensayos mostró que dichas variaciones eran irregulares. Esto hace necesario repetir en cada caso la medida de R_0 , y ha sido causa de que no pudiéramos emplear la desgasificación del alambre en las presentes experiencias, hasta tanto se aclare debidamente dicho efecto, el que en gran parte debe ser atribuible a que el alambre no es de platino puro.

§ 8. Distribución de la temperatura en el alambre. Justificación teórica del método de compensación.

La temperatura en el alambre no es uniforme, sino que se distribuye según una cierta curva $t = f(x)$, que se puede deducir de las condiciones que rigen el estado estacionario.

Si suponemos, para simplificar, que el alambre está limitado bruscamente en sus extremos por un conductor más grueso, tendremos el siguiente esquema:



Considerando una capa infinitésima δx , del hilo, será:

$$(49) \quad E = (E_2 - E_1) + E_3$$

donde:

$$E = \text{energía eléctrica suministrada} = \frac{R i^2 \delta x}{J} = \frac{R_0 (1 + \alpha t) \cdot i^2 \cdot 10^7}{J} \frac{\delta x}{l} \quad \text{cal/s}$$

$$E_2 - E_1 = K.A. \left(\frac{dt}{dx} \right)_x - K.A. \left(\frac{dt}{dx} \right)_{x+\delta x} = -K.A. \frac{d^2 t}{dx^2} \cdot \delta x$$

$$E_3 = E_g + E_{\text{rad}} = 2\pi r \cdot q \cdot t \cdot \delta x \quad \text{cal/s}$$

con el siguiente significado de los símbolos:

J = equivalente mecánico del calor (en joule/cal).

R = resistencia eléctrica del alambre (en Ω).

- α = coeficiente térmico de resistencia.
 R_0 = resistencia eléctrica del alambre a 0°C.
 ρ_0 = resistividad a 0°C (en $\Omega \cdot \text{cm}$)
 A = sección del alambre (en cm^2)
 ℓ = longitud " " (en cm)
 r = radio " " (en cm)
 K = conductividad térmica del alambre (en $\text{cal}/\text{cm} \cdot \text{s}$)
 j = intensidad de la corriente (en amp)
 t = $T_1 - T_2$; suponiendo $T_2 = 0^\circ \text{C}$, expresamos t en $^\circ \text{C}$.
 q = $q_g + q_{\text{rad}}$ (en $\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$).

$$(50) \quad q_g = \frac{a}{4} \sqrt{\frac{2R}{\pi}} \frac{\kappa+1}{\kappa-1} \rho \frac{1}{\sqrt{\pi \cdot 273}} \frac{1}{J \cdot 10^7} = \frac{R i^2 \cdot 10^7 - Q_{\text{ext}} - Q_{\text{rad}}}{2\pi \cdot r \cdot \ell \cdot J \cdot t}$$

en $\text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$, donde Q_{ext} y Q_{rad} son las cantidades de calor que se pierden por los extremos del hilo y por radiación, respectivamente.

q_{rad} = constante de radiación, suponiendo ésta proporcional a la temperatura. Si ponemos:

$$Q_{\text{rad}} = \sigma \cdot T^n \quad \text{cal}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$$

la diferencia entre la energía perdida y la absorbida por radiación del ambiente será:

$$\frac{E_{\text{rad}}}{2\pi r \cdot \delta x} = q_{\text{rad}} \cdot t = \sigma \cdot (T_1^n - T_2^n)$$

Por el teorema del valor medio, será:

$$q_{\text{rad}} = n \cdot \sigma \cdot T_m^{n-1} \quad ; \quad T_2 < T_m < T_1$$

y para pequeños t : $T_m \cong (T_1 + T_2)/2$. Como q_{rad} se considera como constante, la condición de suponer la radiación proporcional a t limita la validez de las fórmulas a pequeños t .

Reemplazando en la (49) las E por sus valores, resulta la ecuación diferencial:

$$\frac{\rho_0 (1 + \alpha t) \cdot i^2}{J A} = 2\pi \cdot r \cdot q \cdot t - K \cdot A \cdot \frac{d^2 t}{dx^2}$$

y ordenando según t :

$$(51) \quad \frac{d^2 t}{dx^2} - \left[2\pi \cdot q \cdot r - \frac{\alpha \cdot \rho_0 \cdot i^2}{A J} \right] \frac{1}{K A} \cdot t + \frac{\rho_0 i^2}{K A^2 J} = 0$$

Es decir, tenemos una ecuación del tipo:

$$(51') \quad \frac{d^2 t}{dx^2} - m \cdot t + n = 0$$

con:

$$\begin{cases} m = \left[2\pi \cdot q \cdot r - \frac{\alpha \cdot \rho_0 \cdot l^2}{A J} \right] \frac{1}{K A} = \frac{2\pi \cdot q \cdot r}{K A} - \alpha n \\ n = \frac{\rho_0 \cdot l^2}{K A^2 J} \end{cases}$$

La solución general de la ecuación (51') es:

$$t = \frac{n}{m} + C_1 \cdot e^{-x \sqrt{m}} + C_2 \cdot e^{-x \sqrt{m}}$$

Para determinar las constantes de integración C_1 y C_2 se aplican las condiciones:

$$\begin{aligned} \text{para } x = 0, & \text{ es } t = 0 \\ \text{" } x = l, & \text{ " } t = 0 \end{aligned}$$

Se obtiene, así:

$$\begin{aligned} C_1 &= \frac{n}{m} \frac{e^{-l \sqrt{m}} - 1}{e^{l \sqrt{m}} - e^{-l \sqrt{m}}} \\ C_2 &= -\frac{n}{m} \frac{e^{l \sqrt{m}} - 1}{e^{l \sqrt{m}} - e^{-l \sqrt{m}}} \end{aligned}$$

y por lo tanto:

$$t = \frac{n}{m} \left[1 + \frac{e^{-l \sqrt{m}} - 1}{e^{l \sqrt{m}} - e^{-l \sqrt{m}}} (e^{x \sqrt{m}} - e^{-x \sqrt{m}}) - e^{-x \sqrt{m}} \right]$$

La resistencia eléctrica medida corresponderá a una temperatura media dada por:

$$\begin{aligned} (52) \quad \bar{t} &= \frac{1}{l} \int_0^l t \cdot dx = \frac{n}{m} \left[1 + \frac{2}{l \sqrt{m}} \frac{(e^{l \sqrt{m}} - 1)(e^{-l \sqrt{m}} - 1)}{e^{l \sqrt{m}} - e^{-l \sqrt{m}}} \right] = \\ &= \frac{n}{m} \left(1 - \frac{2}{l \sqrt{m}} \cdot f \right) \end{aligned}$$

Se tiene, además:

$$\frac{dt}{dx} = \frac{n}{\sqrt{m}} \left[\frac{e^{-l \sqrt{m}}}{e^{l \sqrt{m}} - e^{-l \sqrt{m}}} (e^{x \sqrt{m}} + e^{-x \sqrt{m}}) + e^{-x \sqrt{m}} \right]$$

y por lo tanto, la caída de temperatura en los extremos del alambre será:

$$(53) \quad \left(\frac{dt}{dx}\right)_{x=0} = - \left(\frac{dt}{dx}\right)_{x=l} = \frac{n}{\sqrt{m}} \cdot f$$

La justificación teórica del método de compensación para muy bajas presiones, resulta de considerar la ecuación (51) integrada para cada uno de los dos alambres (véase Gregory y Archer, "Proc. roy. Soc" A-110, 91, 1926). Se tiene, para l_1 :

$$\int_0^{l_1} \frac{d^2 t}{dx^2} dx - m \int_0^{l_1} t \cdot dx + n \int_0^{l_1} dx = 0$$

o sea:

$$\left(\frac{dt}{dx}\right) \Big|_0^{l_1} - m \bar{t}_1 l_1 + n l_1 = 0$$

Igualmente para l_2 (alambre compensador):

$$\left(\frac{dt}{dx}\right) \Big|_0^{l_2} - m \bar{t}_2 l_2 + n l_2 = 0$$

Efectuando la diferencia, tendremos:

$$\left[\left(\frac{dt}{dx}\right) \Big|_0^{l_1} - \left(\frac{dt}{dx}\right) \Big|_0^{l_2} \right] - m (\bar{t}_1 l_1 - \bar{t}_2 l_2) + n (l_1 - l_2) = 0$$

$$\text{si: } \left. \begin{array}{l} \bar{t}_1 = \bar{t}_2 = \bar{t} \\ \left(\frac{dt}{dx}\right)_{1,0} = \left(\frac{dt}{dx}\right)_{2,0} \\ \left(\frac{dt}{dx}\right)_{l_1} = \left(\frac{dt}{dx}\right)_{l_2} \end{array} \right\} (54)$$

resultará:

$$- m \bar{t} (l_1 - l_2) + n (l_1 - l_2) = 0$$

Es decir, el par de alambres se comportará como uno único, de longitud $(l_1 - l_2)$ y resistencia $(R_1 - R_2)$ y que no pierde energía por conducción a través de los extremos.

Ahora, observando las (52) y (53) se ve que la condición necesaria y suficiente para que se cumplan las (54) es que f sea igual para ambos alambres; y ello sólo sucede si l_2 ($< l_1$) es suficientemente grande como para que f (que tiende a 1 para $l \rightarrow \infty$) esté suficientemente próximo a la unidad.

Para elegir las dimensiones de los alambres será necesario, pues, calcular el valor mínimo que adoptará la constante m en las experiencias a realizarse, y con él, el mínimo valor de l necesario para obtener $f = 1$, dentro de la aproximación deseada; ésta será la longitud que deberá tener el menor de los hilos (compensador).

Este cálculo fué realizado en nuestro caso, usando para q , que figura en m , la ecuación (50). De acuerdo con el mismo, se eligió para el hilo compensador una longitud de 15 c.

§ 9. Correcciones. Determinación de las constantes de radiación y conductividad térmica del hilo de platino.

Trabajando con un sólo hilo de platino es necesario efectuar dos correcciones, debidas a pérdidas por radiación y por conducción por extremos. Para determinarlas, hay que conocer las constantes q_{rad} y K , respectivamente.

q_{rad} se puede calcular a partir de la fórmula de Aschkinass (Ann. d. Phys., 17, 960, 1905, y también: Lax y Pirani, en "Handb. d. Phys.", XXI, 216)

$$Q_{\text{rad}} = 1,046 \cdot 10^{-12} \cdot \pi \cdot \sqrt{\rho} \cdot T^{4,5} \quad \text{watt/c}^2 =$$

$$= \frac{1,046 \cdot 10^{-12} \cdot \pi}{4,185} \sqrt{\rho} \cdot T^{4,5} \quad \text{cal/c}^2 \cdot \text{s}$$

Introduciendo el valor $\rho = 26,5 \mu\Omega \cdot \text{c}$, correspondiente a la resistividad a 0°C de nuestro hilo, y $T = 273,12^\circ \text{K}$, tenemos:

$$Q_{\text{rad}} = \frac{1,046 \cdot 10^{-12} \cdot \pi \cdot \sqrt{26,5} \cdot 10^{-3}}{4,185 \cdot \sqrt{273,12}} \cdot T^5 = \sigma \cdot T^5$$

Como para deducir la (52) hemos puesto: $Q_{\text{rad}} = q_{\text{rad}} \cdot t = q_{\text{rad}}(T_1 - T_0)$, será, según dijimos: $q_{\text{rad}} = n \cdot \sigma \cdot T_m^{n-1}$, o sea:

$$q_{\text{rad}} = 5 \cdot \sigma \cdot T^4 = 1,22 \cdot 10^{-15} \cdot T^4$$

Para $T = 273,12^\circ$ es $q_{\text{rad}} = 6,85 \cdot 10^{-6} \text{ cal/c}^2 \cdot \text{s}$.

Se puede dibujar una curva de q_{rad} en función de t , para tener en cuenta su variación con ella.

En cuanto a la constante K , se conoce muy exactamente para platino puro, pero en nuestro caso no fué posible usar ese valor porque su resistividad indicaba que se trataba de una aleación de platino con otro metal (probablemente contenía 10 a 20 % de iridio o rodio, de acuerdo a aquel dato y al de su coeficiente térmico). Su valor aproximado se puede conocer, sin embargo, mediante la regla de Wiedemann-Frantz-Lorentz:

$$\frac{K}{\kappa T} = \text{const}$$

siendo κ la conductividad eléctrica y T la temperatura absoluta.

Intentamos primeramente calcular K y q_{rad} resolviendo un sistema de dos ecuaciones (52) correspondientes a dos experiencias distintas en alto vacío, en que $q = q_{\text{rad}}$ porque $q_{\text{g}} = 0$. Como q_{rad} y K no se podían separar en forma sencilla, se probó primero calcularlas mediante aproximaciones sucesivas, pero no resultó posible; se trató entonces de determinarlas por un método gráfico; en efecto, la ecuación (52) puede transformarse, con un adecuado cambio de variables, en una ecuación de tercer grado completa en q_{rad} : $K = \frac{1}{f^2} \varphi(q_{\text{rad}})$. El punto donde se cruzaran dos de estas curvas correspondientes a distintas \bar{t} medidas, daría el par de valores de K y q_{rad} que satisfaría a la (52). Es necesario tener presente que en la anterior ecuación figura el factor f^2 (que depende de \underline{m} , o sea de K y de q_{rad}), por lo cual se deben corregir las curvas por aproximaciones sucesivas. Hicimos ese cálculo para varios pares de experiencias al vacío, a distintas temperaturas, para extrapolar luego los pares de valores K y q_{rad} así obtenidos a $\bar{t} = 0$ (dado que q_{rad} varía apreciablemente con la temperatura), pero este método tampoco dió resultado.

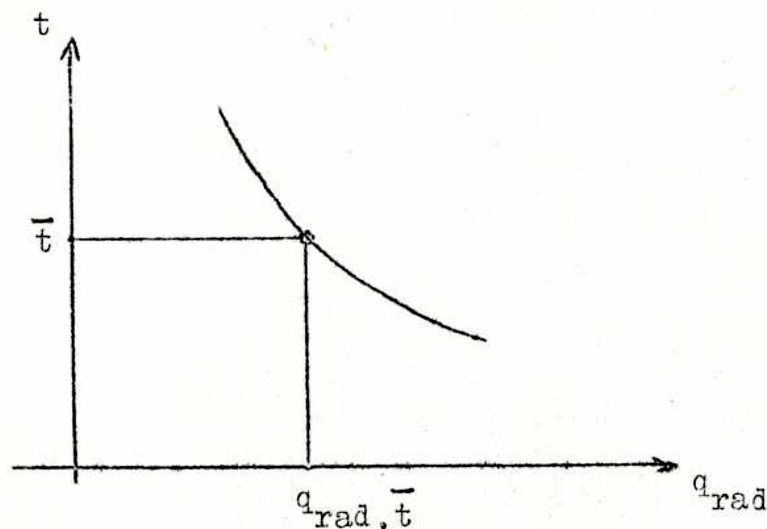
No quedaba entonces otra solución que adoptar, para una de las constantes, su valor calculado (por la ley de Wiedemann-Frantz-Lorentz para K , o por la fórmula de Aschkinass, para q_{rad}) y a partir de él, calcular el de la otra con la (52).

Adoptando para q_{rad} el valor antes calculado y llevándolo

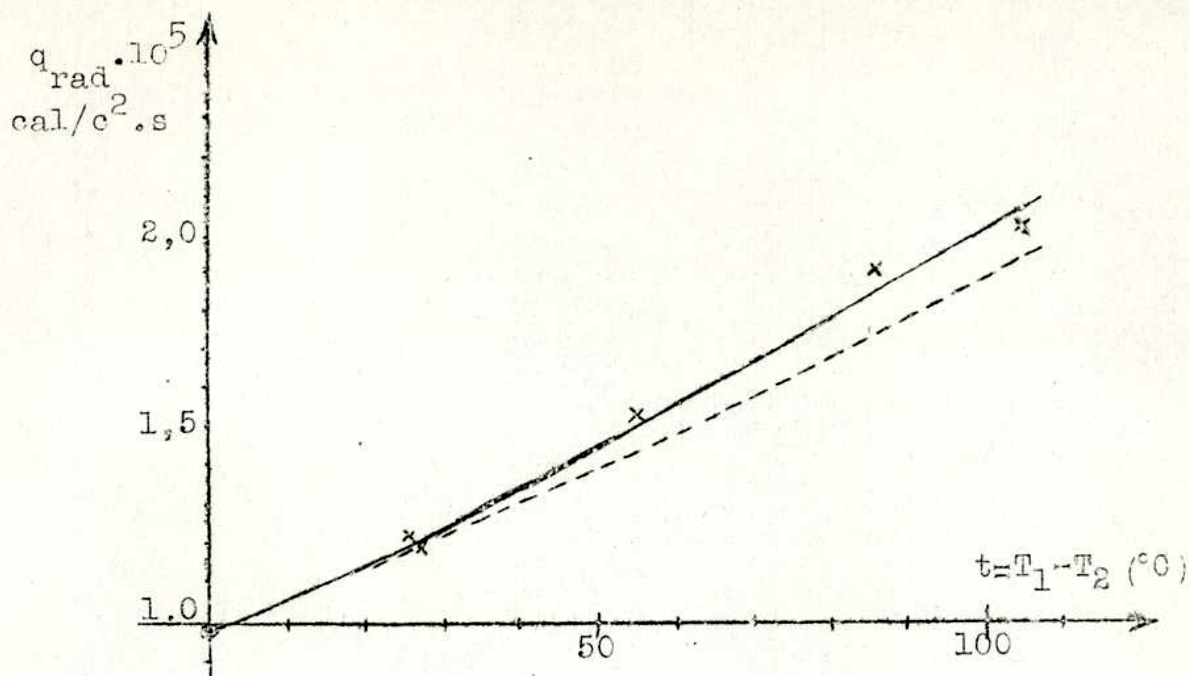
a la (52), resultaban valores de K muy diferentes para distintas temperaturas, y que, por otra parte, variaban mucho con pequeñas variaciones de q_{rad} . Se optó, pues, por fijar el valor de K , a partir de la ley de Wiedemann-Frantz-Lorentz, cuya constante se tomó intermedia entre los valores de la misma para platino puro y para aleaciones de este metal con iridio y rodio en las proporciones de 10% a 20%, e igual a $0,24 \text{ erg } \Omega/\text{s}$ (Tablas de Landolt-Börnstein). Resultaba así, para K , el valor $0,06 \text{ cal/c.s}$, con un error absoluto que no ha de exceder probablemente $0,01 \text{ cal/c.s}$, o sea menor que un 20 %. Como esta magnitud se aplica a una corrección que, en el peor de los casos, es del orden del 7 al 10 %, se ve que el error cometido no supera entonces al 2 %.

A partir de este valor de K se dibujaron curvas de t en función de q_{rad} , mediante la (52), e interpolando el valor medido \bar{t} de las experiencias con alto vacío, se obtuvieron valores de q_{rad} para las distintas temperaturas. Dichos valores, extrapolados a cero, dieron:

$$q_{\text{rad}, c^0} = 0,98 \cdot 10^{-5} \text{ cal/c}^2.\text{s}$$



En el gráfico siguiente figuran los valores de q_{rad} obtenidos y la curva de q_{rad} en función de t que aquéllos determinan; en línea de puntos hemos representado la variación que experimentaría q_{rad} si fuera proporcional a $\left(\frac{T_1 + T_2}{2}\right)^4 = (273 + \bar{t}/2)^4$, como se deduce de la fórmula de Aschkinass



Las 5 experiencias realizadas al vacío y en base a las cuales se ha calculado q_{rad} , se resumen en el siguiente cuadro:

Exp.	R Ω	\bar{t} $^{\circ}\text{C}$	$i \cdot 10^3$ amp	$R \cdot i^2$ erg/s	Q_{ext} erg/c	Q_{rad} erg/s	$q_{\text{rad}} \cdot 10^5$ cal/c ² .s
1	30,958	26,55	4,703	6848	1393	5455	1,22
2	30,987	27,38	4,727	6908	1428	5480	1,19
3	31,921	55,03	7,364	17315	3165	14150	1,53
4	32,959	86,11	9,968	32750	4900	27850	1,92
5	33,565	104,44	11,443	43950	6650	37300	2,12

Conocidos K y q_{rad} , las correcciones de las experiencias realizadas con gas se hacen aplicando las fórmulas:

$$E_{\text{rad}} = q_{\text{rad}} \cdot \bar{t} \cdot 2\pi \cdot r \cdot \ell \cdot J \quad \text{erg/s}$$

$$E_{\text{ext}} = 2 K \cdot A \cdot \frac{n}{\sqrt{m}} \cdot f = \frac{6,021 \cdot 10^6 \cdot i^2}{\sqrt{764 \cdot q - 15,27 \cdot i^2}} \cdot f \quad \text{erg/s}$$

$$q = q_g + q_{\text{rad}} = \frac{R \cdot i^2 \cdot 10^7 - E_{\text{ext}}}{2\pi \cdot r \cdot \ell \cdot J \cdot \bar{t}} \quad \text{cal/c}^2\text{s}$$

La constante q_{rad} se toma del gráfico anterior, correspondiente a cada temperatura. En cuanto a E_{ext} , se halla por aproximaciones sucesivas, y se puede determinar muy exactamente con dos o tres aproximaciones.

Finalmente, queda por calcular la corrección proveniente de que la espiral que mantiene tenso al hilo de platino se ca-

lenta algo debido a que su resistencia es apreciable ($0,325 \Omega$), y puede, por consiguiente, influir en la distribución de temperatura del alambre.

Si suponemos que la soldadura hilo-espiral está a la temperatura t_e , es necesario modificar las condiciones impuestas al hallar las constantes de la solución de la ecuación (51), imponiendo ahora:

$$\text{para } x = 0, \quad t = 0$$

$$" \quad x = l, \quad t = t_e$$

Las fórmulas entonces halladas sobre la distribución de temperatura en el alambre quedan ahora modificadas en la siguiente forma:

$$\begin{aligned} t_{\text{corr}} &= t + \frac{t_e}{\ell \sqrt{m} - e^{-\ell \sqrt{m}}} (e^{x\sqrt{m}} - e^{-x\sqrt{m}}) = \\ &= \frac{n}{m} \left[\frac{1 + e^{-\ell \sqrt{m}}}{\ell \sqrt{m} - e^{-\ell \sqrt{m}}} - \frac{1 + \frac{m}{n} t_e}{\ell \sqrt{m} - e^{-\ell \sqrt{m}}} (e^{x\sqrt{m}} - e^{-x\sqrt{m}}) - e^{-x\sqrt{m}} \right] \\ (52) \quad \bar{t}_{\text{corr}} &= \bar{t} + \frac{1}{\ell} \int_0^{\ell} \frac{e^{x\sqrt{m}} - e^{-x\sqrt{m}}}{\ell \sqrt{m} - e^{-\ell \sqrt{m}}} dx = \\ &= \bar{t} + \frac{t_e}{\ell \sqrt{m}} \cdot f = \frac{n}{m} \left[1 - \left(\frac{2}{\ell \sqrt{m}} - \frac{m \cdot t_e}{n \ell \sqrt{m}} \right) \cdot f \right] \end{aligned}$$

siendo f como antes:

$$f = - \frac{(e^{\ell \sqrt{m}} - 1)(e^{-\ell \sqrt{m}} - 1)}{e^{\ell \sqrt{m}} - e^{-\ell \sqrt{m}}}$$

$$\begin{aligned} \frac{dt_{\text{corr}}}{dx} &= \frac{n}{\sqrt{m}} \left[\frac{e^{-\ell \sqrt{m}} - 1 + \frac{m}{n} t_e}{\ell \sqrt{m} - e^{-\ell \sqrt{m}}} (e^{x\sqrt{m}} + e^{-x\sqrt{m}}) + e^{-x\sqrt{m}} \right] = \\ &= \frac{dt}{dx} + \frac{t_e \cdot \sqrt{m}}{\ell \sqrt{m} - e^{-\ell \sqrt{m}}} (e^{x\sqrt{m}} + e^{-x\sqrt{m}}) \end{aligned}$$

y las derivadas en los puntos 0 y ℓ serán:

$$\left(\frac{dt_{\text{corr}}}{dx} \right)_0 = \frac{n}{\sqrt{m}} \cdot f + 2 \sqrt{m} \cdot t_e \cdot \frac{1}{\ell \sqrt{m} - e^{-\ell \sqrt{m}}}$$

$$\left(\frac{dt_{\text{corr}}}{dx} \right)_{\ell} = - \frac{n}{\sqrt{m}} \cdot f + \sqrt{m} \cdot t_e \cdot \frac{e^{\ell \sqrt{m}} + e^{-\ell \sqrt{m}}}{\ell \sqrt{m} - e^{-\ell \sqrt{m}}}$$

$$\left| \left(\frac{dt_{\text{corr}}}{dx} \right)_0 \right| + \left| \left(\frac{dt_{\text{corr}}}{dx} \right)_\ell \right| = \left(\frac{dt}{dx} \right)_0 - \left(\frac{dt}{dx} \right)_\ell =$$

$$= \left(2 \frac{n}{\sqrt{m}} - \sqrt{m} \cdot t_e \right) \pi \cdot *$$

Ahora bien, la existencia de la espiral impone tener en cuenta las siguientes correcciones:

- En las experiencias al vacío, usar la fórmula (52) en cambio de la (52) para deducir el valor de la constante q_{rad} ;
- Al valor hallado de R , restar el valor $R_e (1 + \alpha_e \cdot t_e / 2)$, siendo $R_e = 0,325 \Omega$ la resistencia de la espiral, $\alpha_e = 0,0037$, su coeficiente térmico de resistencia (platino puro);
- En el cálculo de E_{ext} , usar la fórmula (53) en cambio de la (53), con lo cual, resulta:

$$E_{\text{ext}} \text{ corregido} = E_{\text{ext}} - K A J t_e \sqrt{m} \cdot f \quad \text{erg/s}$$

suponiendo a K expresado en cal/c.s y a J en erg/cal.

Para todas estas correcciones es necesario conocer la temperatura t_e de la soldadura alambre-espiral. Su valor aproximado se calcula estableciendo la fórmula del estado estacionario en la espiral. Para ello, se supone que la caída de temperatura en ésta es lineal, y por lo tanto, $\bar{t}_{\text{esp}} = t_e / 2$, y que $-\left(\frac{dt}{dx}\right)_\ell = \left(\frac{dt}{dx}\right)_0$, es decir, que la pérdida de calor del hilo de platino es más o menos igual en ambos extremos. Será, entonces:

$$\frac{1}{J} \left[\frac{1}{2} E_{\text{ext}} + R_e \cdot i^2 \cdot 10^7 \right] = 2\pi r_e \cdot \ell_e \cdot q_{\text{rad}} \frac{t_e}{2} +$$

$$+ 2\pi r_e \cdot \ell_e \cdot q_g \frac{t_e}{2} + K_e (\pi r_e^2) \frac{t_e}{\ell_e}$$

siendo r_e , ℓ_e y K_e , el radio, la longitud y la conductividad térmica de la espiral. El significado de cada término es:

$$\frac{1}{J} \frac{1}{2} E_{\text{ext}} = \text{energía/s recibida del hilo}$$

$$\frac{1}{J} R_e \cdot i^2 \cdot 10^7 = \text{" producida en la espiral, por calor de Joule.}$$

$2\pi r_e \cdot \ell_e \cdot q_{\text{rad},e} \cdot \frac{t_e}{2}$ = energía/s perdida por la espiral por radiación.

$2\pi r_e \cdot \ell_e \cdot q_{g,e} \cdot \frac{t_e}{2}$ = energía/s perdida por conducción del gas.

$k_e \cdot \pi r_e^2 \frac{t_e}{\ell_e}$ = energía/s perdida hacia el conductor grueso por conducción.

Despejando t_e se obtiene:

$$t_e = \frac{\frac{1}{2} E_{\text{ext}} \cdot R_e \cdot i^2 \cdot 10^7}{J \pi \cdot r_e^2 \cdot \left[\ell_e (q_{g,e} + q_{\text{rad},e}) + \frac{r_e}{\ell_e} K_e \right]}$$

La constante $q_{\text{rad},e}$ se calculó a partir de la del alambre, multiplicándola por la raíz cuadrada de la relación de sus resistividades, de acuerdo con la fórmula de Aschkinass; y la constante $q_{g,e}$ se supuso igual a la del hilo de platino.

En esta forma se realizó el cálculo de las correcciones por la espiral para los casos extremos de cada serie de experiencias, comprobándose que eran siempre insignificantes.

La única corrección que importa tener siempre en cuenta es restar $R_e = 0,325 \Omega$ de la resistencia medida, aunque sin necesidad de tener en cuenta su variación con la temperatura.

§ 10. Medidas efectuadas.

Teníamos el propósito de medir el coeficiente de acomodación del hidrógeno sobre superficie de platino, a distintas presiones y temperaturas, desgasificando previamente la superficie del sólido por medio de incandescencias. Comprobamos, sin embargo, que este calentamiento ocasionaba notables variaciones de la resistencia del alambre, por lo cual decidimos efectuar determinaciones sin limpiar el platino, dejando para un trabajo posterior la determinación del coeficiente a en aquellas condiciones, así como el estudio de las variaciones de resistencia con el calentamiento.

Para ilustrar acerca de la forma como se han realizado las medidas, ponemos a continuación una de ellas como ejemplo:

$$t = \frac{R - R_0}{R_{100} - R_0} 100 - 2 \cdot 10^{-4} \cdot t (100 - t) = 21,48 - 0,34 = 21,14^\circ \text{ C}$$

$$R' = 41,3 \Omega .$$

$$R_i'' = 8770 \Omega ; R_d'' = 8215 \Omega .$$

$$R_i = 41,1064 \Omega ; R_d = 41,0934 \Omega .$$

$$R = 41,0999 \Omega , R - R_e - 10 = 30,753 \Omega .$$

$$i_d = 6,573 \text{ mA} ; i_i = 6,575 \text{ mA}$$

$$i = 6,574 \text{ mA} \quad i^2 = 43,218 \cdot 10^{-6} \text{ amp}$$

$$a \cdot b = 1 \Omega .$$

P	lecturas	94,7	95,2	94,9	92,0 (extremo superior del capilar: 90,2)
		72,4	72,8	72,8	71,6
	h	22,3	22,4	22,1	20,4
	L	23,3	23,4	23,4	24,6
	$(V/V) \cdot 10^4$	2,33	2,29	2,29	2,41
	$\mu \text{ Hg}$	5,20	5,13	5,06	4,92

$$p = \frac{V}{V} \cdot h = 5,08 \mu \text{ Hg} = 6,75 \text{ dinas/cm}^2$$

$$r \cdot i^2 \cdot 10^7 = 13 \ 291 \text{ erg/s}$$

$$E_{\text{rad}} = 2\pi r l J q_{\text{rad}} t = 4 \ 080 \text{ "}$$

$$E_{\text{ext}} = \frac{2KA}{\sqrt{m}} f - KAJ t_e \sqrt{mf} = 500 - 16 = 484 \text{ erg/s}$$

$$r \cdot i^2 \cdot 10^7 - \Delta = 13 \ 291 - 4 \ 564$$

$$q = 3,57 \cdot 10^{-5} \text{ cal/cm}^2 \text{ s}$$

$$q_{\text{rad}} = 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ cal/cm}^2 \text{ s}$$

$$\sqrt{m} = 0,677 ; f = 1,0000$$

$$t_e = 0,44^\circ \text{ C}$$

$$a = 0,005506 \frac{r \cdot i^2 \cdot 10^7 - \Delta}{p \cdot t} = 0,336$$

Hemos resumidos los resultados de nuestras experiencias en el cuadro que va en la página siguiente.

Los valores obtenidos en las diversas series de experiencias no son muy concordantes entre sí, probablemente debido a que la resistencia del alambre varió en distintas ocasiones. Ello hizo necesario determinar nuevamente la resistencia a cero grado.

Como el vapor de mercurio se condensaba sobre la superficie fría del hilo de platino, fué necesario dejarlo constantemente a

una temperatura de aproximadamente 100° C, para evitar el efecto perjudicial del mercurio, que como lo hizo notar Mann (Proc. roy. Soc. 146, 776, 1934), ataca considerablemente a aquél. Dicho calentamiento, y probablemente la misma acción del mercurio, deben haber sido las causas de las mencionadas variaciones de resistencia.

Resumen de los resultados experimentales

Fecha	R_0	t	p	a	promedios
31-VII	30,052				
10-VIII		10,13	7,66	0,306	} 0,273
"		8,64	15,1	0,294	
14-VIII		4,11	6,85	0,248	
"		4,11	13,6	0,253	
		4,12	26,6	0,262	
		4,11	51,2	0,271	
		4,14	91,6	0,280	
7- X		21,14	6,75	0,336	} 0,322
		21,54	12,6	0,309	
		21,59	17,6	0,319	
		21,41	30,0	0,321	
		21,28	61,3	0,332	
29- X		5,98	11,3	0,369	} 0,362
		5,87	22,07	0,361	
		5,85	89,2	0,358	
30- X	31,167	45,15	22,2	0,357	} 0,340
		48,74	22,2	0,332	
		8,44	21,77	0,332	

PROMEDIO: 0,313

Se advierte que en la serie del 14-VIII, a se mantiene constante dentro del 6 %, pero asciende ligeramente con p, resultado que no se ha observado en las otras experiencias. Los coeficientes de acomodación medidos posteriormente han resultado siempre superiores en un 20 % a los de aquella serie, pero habiendo

mediado un lapso de casi dos meses entre unas medidas y otras, durante el cual el hilo de platino se dejó constantemente a unos 100° C, lo cual podría ser la causa de ese aumento de \underline{a} .

En la serie del 7-X, la constancia de \underline{a} se mantiene dentro del 4 %.

Posteriormente a estas experiencias, se encontró que la resistencia de nuestro alambre había variado en algo más de un ohm, lo que hizo necesario una nueva medida de R_0 (30-X), a la cual se refirieron todos los cálculos posteriores a dicha serie. El cálculo de los coeficientes en la primera serie de experiencias después de aquella variación de R_0 , muestra claramente que durante la misma se estaba desarrollando aún una gradual variación de R ; en efecto, se obtuvo para \underline{a} los siguientes valores:

<u>t</u>	<u>p</u>	<u>a</u>
4,90	8,74	1,01
5,83	14,1	0,515
5,85	19,14	0,556
5,99	48,4	0,390
5,69	90,6	0,373

En el cuadro general de medidas se dan en la sexta columna los valores promedios de \underline{a} para cada serie de experiencias. Si tomamos como valor más probable de \underline{a} el término medio de todas las medidas, obtenemos:

$$\underline{\underline{a}} = 0,313$$

La conductividad molecular teórica del hidrógeno a 0° C es, (según la fórmula 25):

$$\mathcal{E}_{H_2} = 451,83 \cdot \text{erg/dina.s} = 1,080 \cdot 10^{-5} \text{ cal/dina.s}$$

Con el valor anterior de \bar{a} , resulta para la conductividad molecular verdadera:

$$\bar{a} \cdot \mathcal{E}_{H_2} = 141 \text{ erg/dina.s} = 0,338 \cdot 10^{-5} \text{ cal/dina.s}$$

Si se efectúan los cálculos con la fórmula (32) en cambio de la (22) de Knudsen, se obtiene el siguiente valor para

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{\Xi_2} &= 451,83 \cdot 0,6506 = 294,0 \text{ erg/dina.s} = \\ &= 0,7027 \text{ cal/dina.s.} \end{aligned}$$

Es decir, el valor correspondiente del coeficiente de acomodación sería:

$$\underline{\underline{a' = 0,48_1}}$$

En las medidas precedentes, el mayor error reside en la temperatura del alambre de platino, a causa de la inseguridad del valor de R_0 . Determinando éste, después de cada medida, se podrá eliminar esa causa de error. Suponiendo que se emplee hilo de platino puro, de conductividad térmica bien conocida (dentro del 10 ‰ de error), será posible, con nuestro dispositivo, efectuar las medidas con la siguiente exactitud: p con error menor que 0,5 al 1 ‰ ; t , (supuesto el factor δ de la fórmula de Gallendar conocido al 10 ‰) con 0,2 a 0,6 ‰ ; E_{rad} dentro del 1 al 4 ‰, y E_{ext} con 0,5 a 1,5 ‰ (ambos con respecto a $r \cdot i^2 \cdot 10^7 - \Delta$). Para determinaciones en zonas de presión entre 5 y 80 dinas/cm² y diferencias de temperatura de 5° a 20° C, a quedaría fijado con un error que oscila entre 3 y 6 ‰ incluido 1 ‰ de error en el radio.

Agradecemos al señor Godofredo Klobassa, que ha realizado la construcción del aparato de vidrio, y al personal del Instituto de Física, por la colaboración prestada.

RESUMEN
Parte teórica.

Se resumen brevemente los fundamentos de la teoría del salto de temperatura (gases medianamente enrarecidos) y sus resultados.

Se exponen las teorías desarrolladas para la conducción calorífica a muy bajas presiones: las teorías de Smoluchowski para el caso de placas paralelas, basadas en los coeficientes β , de Smoluchowski, y f de Maxwell, y la teoría de Knudsen, que utiliza el coeficiente de acomodación a , y se hace notar la equivalencia entre ambas. Se analizan las dos hipótesis en que se basa el desarrollo de la teoría de Knudsen: validez de la ley de distribución de Maxwell para las moléculas del gas e independencia entre las energías atómica y molecular para cada molécula.

Knudsen atribuye la distribución de Maxwell a las moléculas existentes entre las placas; si se supone que ella vale para las que salen de cada placa (que estrictamente es la hipótesis enunciada por Knudsen), se obtiene para ϵ una expresión que difiere de la deducida por él, en el factor $\frac{\pi}{2} \frac{1}{\kappa \phi_1}$.

Se expone la generalización de la expresión de la conductividad molecular real para el caso de cilindros concéntricos. Se menciona la vinculación de las fórmulas del salto de temperatura con las de ϵ .

Se resumen los resultados experimentales sobre coeficientes de acomodación de gases sobre superficies sólidas con gases adsorbidos y "limpias", obtenidos hasta el momento.

Parte experimental.

Se describe el dispositivo experimental empleado y técnica usada para medir el coeficiente de acomodación de H_2 sobre Pt. Se analizan las correcciones que deben efectuarse y la justificación teórica del método de compensación. Se determina la constante de radiación del alambre usado mediante experiencias al vacío. Se consignan los resultados experimentales obtenidos para a_{H_2} sobre platino sin desgasificar, que dan el valor 0,31.

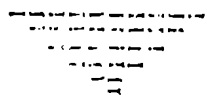
BIBLIOGRAFIA

1. Soddy y Berry. Proc. roy. Soc., (A), 83, 254, 1910.
2. Kundt y Warburg. Pogg. Ann., 156, 177, 1875.
3. Smoluchowski. Wied. Ann., 64, 101, 1898.
4. Smoluchowski. Wiener Sitz., 108, 5, 1899.
5. Gehrke. Ann. d. Phys., 2, 102, 1900.
6. Basareff. Id. , 37, 233, 1912.
7. Smoluchowski. Wiener Sitz., 107, 304, 1898.
8. Baule. Ann. d. Phys. , 44, 145, 1914.
9. Smoluchowski. Id. 35, 983, 1911.
10. Smoluchowski. Phil. Mag. 21, 11, 1911.
11. Knudsen. Ann. d. Phys. , 34, 593, 1911.
12. Knudsen. Id., 32, 818, 1910.
13. Fredlung. Id., 28, 319, 1937.
14. Eucken. Phys. Zs., 12, 1101, 1911.
15. Eucken. Id., 14, 324, 1913.
16. Soddy y Berry. Proc. roy. Soc., (A), 84, 576, 1910.
17. Knudsen. Ann. d. Phys. , 398, 129, 1930.
18. Eucken y Bertram. Zs. f. phys. Chem., B, 31, 361, 1935.
19. Keesom y Schmidt. Physica, III, 590, 1936. K. Onnes Lab., Leiden. Comn. N° 242, c.
20. Keesom y Schmidt. Id. III, 1085, 1936. Id. N° 245 b.
21. Keesom y Schmidt. Id. IV, 828, 1937. Id. N° 250 a.
22. Gregory y Archer. Phil Mag. 15, 301, 1933.
23. Archer. Id. ; 19, 901, 1935.
24. Gregory. Id. , 22, 257, 1936.
25. Gregory y Dock. Id. , 25, 129, 1938.
26. Dickins. Proc. roy. Soc. (A), 143, 517, 1934.
27. Gregory. Id. (A) 149, 35, 1935.
28. Archer. Id. (A) 165, 474, 1938.
- 29.. Gregory y Stephens. Nature, 139, 28, 1937.
30. Langmuir. J. Amer. ch. Soc. 37, 425, 1915.
31. Blodgett y Langmuir. Phys. Rev. , 40, 78, 1932.
- 32.. Roberts. Proc. roy. Soc. (A), 129, 146, 1930.

CONFIA

- 33. Roberts. Proc. roy. Soc. (A), 135, 192, 1933.
- 34. Roberts. Proc. roy. Soc. (A), 148, 518, 1933.
- 35. Roberts. Proc. roy. Soc. (A), 152; 445, 464 y 477; 1935.
- 36. Roberts. Proc. roy. Soc. (A), 173; 1 y 13; 1939.
- 37. Mann. Proc. roy. Soc. (A), 146, 776, 1934.
- 38. Mann y Newell. Proc. roy. Soc. (A), 153, 397, 1937.
- 39. Raines. Phys. Rev., 56, 691, 1939.
- 40. Zaicev y Spiwak. C. R. Ac. Sci. U.R.S.S., 2, 121, 1935.
- 41. Zacharin y Spiwak. Phys. Zs. d. Sowietunion, 104, 495, 1934.
- 42. Rowley y Bonhoeffer. Zs. f. phys. Chem., B, 21, 84, 1933.

Instituto de Física
Buenos Aires.



Julio Víctor Iribarney

J. Westerkamp