

Terminemos este artículo continuando algunas cantidades que expresan las tensiones de vapor de algunos gases con la temperatura de licuefacción correspondiente:

GASES	Temperatura de licuefacción	Presión en atmósferas	GASES	Temperatura de licuefacción	Presión en atmósferas
Ácido sulfuroso.	-10°	1	Amoniaco.	-35°7	1
—	0°	1,5	—	0°	4,4
—	+ 20°	3,5	—	+ 16°	7
Acido sulfhídrico.	- 74'	1	Cianógeno..	- 22°	1
—	- 50°	2	—	0°	2,2
—	- 1,1	9,9	Cloro.	0°	6,5
—	+ 11°1	14,6	—	entre -34°5 y - 50°	1
Ácido clorhídrico.	0°	26,2	Ácido carbónico.	- 59°4	4,6
—	+ 4°4	30,7	—	- 15°	24,7
Protóxido de ázoe.	- 87°	1	—	0°	38,5
—	- 40°	8,7	—	+ 10°	42
—	+ 1°5	33,4	—	+ 31°	74

Dos cosas llaman la atención en este cuadro: la tensión considerable de los vapores de estos gases liquidados á bajas temperaturas, y la rapidez con que dichas tensiones crecen cuando sube la temperatura. En los artículos siguientes completaremos estas breves nociones.

III

PUNTO CRÍTICO: HIPÓTESIS DE LA CONTINUIDAD DE LOS ESTADOS Y LA MATERIA

A pesar de los esfuerzos hechos por varios físicos y no obstante los poderosos medios que tenían á su disposición para tratar de hacer pasar algunos gases al estado líquido (1), éstos parecían incoercibles y resistían á todas las tentativas hechas para conseguir dicho cambio de estado. Si teóricamente era ya cierto, gracias á los resultados anteriormente obtenidos, que se deben considerar todos los gases como vapores más ó menos distantes del punto en que la cohesión de sus moléculas se sobrepone á su fuerza elástica llegada á su límite, por lo menos en la práctica parecía imposible poder llegar á dicho punto, ni aun combinando los procedimientos de compresión y de enfriamiento. Estos gases refractarios eran todavía seis en 1877, á saber: el oxígeno, el nitrógeno ó ázoe, el hidrógeno, el óxido de carbono, el hidrógeno protocarbonado y el bióxido de ázoe.

Sin embargo, algo se había adelantado en el asunto gracias á las investigaciones y á los experimentos de algunos sabios y de los cuales vamos á dar una idea.

Cagniard de Latour había observado ya en 1822 que no siempre hay transición brusca entre el estado líquido y el gaseoso de un mismo cuerpo. Habiendo echado su-

(1) M. Natterer ha hecho experimentos sobre la compresión de los gases hasta la enorme presión de 2,790 atmósferas. En 1861, M. Andrews ha sometido el oxígeno, el hidrógeno, el nitrógeno y el óxido de carbono á presiones superiores á todas las empleadas hasta entonces, exponiendo estos gases al frío producido por una mezcla de ácido carbónico y éter. "Ninguno de estos gases había presentado el menor asomo de licuefacción, dice, y sin embargo, los efectos reunidos del enfriamiento y de la compresión los reducian á un $\frac{5}{100}$ y aun menos de su volumen normal."

cesivamente agua, éter sulfúrico y alcohol en tubos de vidrio de paredes resistentes, de modo que sólo llenaran una parte de cada tubo, y soldándolos en seguida á la lámpara, los calentó á fuego lento y observó los fenómenos siguientes. El líquido empezaba por dilatarse, y al llegar á cierto límite de temperatura en que la capacidad del tubo distaba mucho de estar llena, se reducía totalmente á vapor, sin dejar rastro alguno de líquido. Este fenómeno tenía lugar, con el éter, á la temperatura de 200° y á una presión de 37 á 38 atmósferas; el espacio ocupado por el vapor no era doble que el del volumen del líquido. Respecto del alcohol, la temperatura límite era de 259°, la presión igual á 109 atmósferas y el volumen del vapor apenas el triple del del líquido. Finalmente, el agua, á una temperatura poco diferente de la fusión del cinc (450°), se reducía enteramente á vapor en un espacio que no llegaba á cuatro veces su volumen en estado líquido.

Tomás Andrews, individuo de la Sociedad Real de Londres, empezó en 1861 una serie de estudios sobre las condiciones de presión y de temperatura que caracterizan el paso del estado líquido al gaseoso. Dicho físico dió cuenta en los siguientes términos de los primeros resultados de sus trabajos que han venido á completar en su conjunto los de Cagniard de Latour: "Si se liquida parcialmente ácido carbónico por la sola acción de la presión, y se eleva al mismo tiempo su temperatura hasta 88° F. (31° centígrados), vese la superficie de separación entre el líquido y el gas como si estuviera indecisa, perdiendo poco á poco su curvatura hasta desaparecer completamente. La capacidad del aparato se llena entonces de un fluido homogéneo que manifiesta, cuando se disminuye bruscamente la presión ó se baja ligeramente la temperatura, apariencias de estrías móviles, que ondulan al través de toda su masa. Si la temperatura se eleva á más de 88° F., la licuefacción aparente del ácido carbónico, es decir, la separación de esta substancia en dos estados distintos se hace imposible, aun apelando á presiones de 300 á 400 atmósferas. El protóxido de ázoe da resultados análogos."

Parecía, pues, que, al menos para el gas ácido carbónico, había un límite de temperatura más allá del cual no se puede ya liquidar el gas por simple compresión. Mas T. Andrews ha hecho extensivo el estudio de esta particularidad tan interesante á otros gases para los cuales ha encontrado también un límite parecido, y ha dado el nombre de *punto crítico* á esta temperatura que varía de una substancia á otra.

Para estudiar la ley de la compresibilidad de los gases cuando se hace variar la presión y la temperatura, el sabio físico inglés se ha valido de un aparato cuyo modo de funcionar se comprenderá examinando la figura 602. El gas perfectamente seco y purgado de aire estaba metido en un tubo de paredes gruesas y de diámetro capilar cerrado por un extremo; una pequeña columna de mercurio lo aislaba del extremo

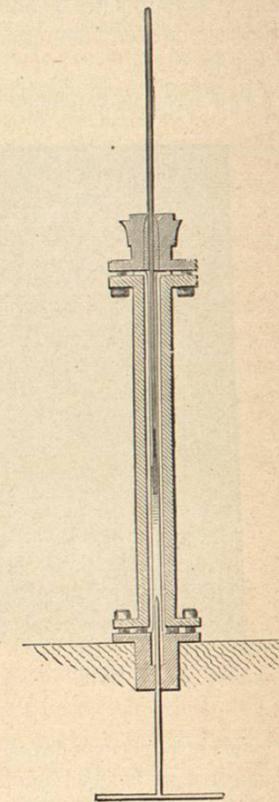


Fig. 602. — Aparato de Andrews para el estudio de la compresibilidad de los gases

abierto del tubo, que, en esta mitad de su longitud, tenía doble diámetro que la otra. El tubo estaba cuidadosamente graduado en partes de capacidad igual en toda su longitud, de modo que á todo momento se podía medir el volumen del gas con rigurosa exactitud. Luego se le metía en otro tubo de cobre guarnecido de dos monturas de tornillo, una de las cuales daba paso á la parte capilar del tubo de vidrio, al paso que la otra llevaba un tornillo de acero. Las monturas y el tornillo estaban acondicionados de modo que impedían todo escape de gas, aun á las mayores presiones. Llenábase de agua el aparato antes de atornillarlo, y se obtenía la presión haciendo penetrar en ella el tornillo de acero; la presión se comunicaba al gas por medio de la columna móvil de mercurio.

Para hacer un experimento, rodeaba la parte capilar del tubo de un manguito rec-

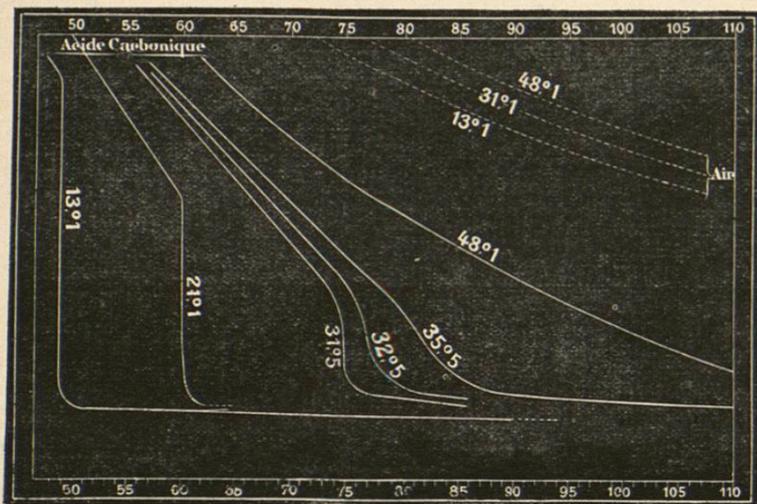


Fig. 603.—Curvas de compresibilidad del gas ácido carbónico y del aire á varias temperaturas según Andrews

tangular de latón cuyas dos caras opuestas estaban formadas de cristales transparentes; y una corriente de agua que pasaba de continuo por el manguito permitía mantener el gas á la temperatura que se quisiera. El cuerpo del aparato estaba metido en una vasija exterior de cobre llena de agua á la temperatura ambiente.

M. Andrews ha representado con curvas los resultados de sus experimentos: echando una ojeada sobre la figura 603 en que están trazadas estas curvas por lo que respecta al ácido carbónico y al aire, se comprenderá fácilmente su carácter. Las abscisas de estas curvas representan las presiones en atmósferas, y las ordenadas son los volúmenes correspondientes del gas á una temperatura determinada, siendo el volumen inicial el mismo para cada temperatura especial.

Debajo del punto crítico, es decir, de la temperatura de $30^{\circ},9$, las curvas se acercan el eje de las x más rápidamente que las del aire, hasta el momento en que se llega á la presión que corresponde al punto de licuefacción, donde se ve una repentina disminución de las ordenadas, es decir, del volumen del gas. Para las temperaturas superiores al punto crítico, pero aún próximas á él, el volumen disminuye primeramente con bastante regularidad, y luego sufre una depresión brusca, seguida de una

diminución más lenta; pero la depresión es cada vez menos marcada á medida que la temperatura aumenta, pudiéndose ver que no existe ya en la curva que da los resultados obtenidos á 48° . M. Andrews no ha hecho experimentos más allá de esta temperatura; pero, como dice muy bien, claro está que, mientras se eleve, la curva debe continuar acercándose á la que representa los cambios de volumen de un gas perfecto.

La conclusión que este sabio físico ha deducido de tan notables experimentos es que la transición entre el estado gaseoso y el estado líquido de un mismo cuerpo puede efectuarse de un modo por decirlo así insensible, y que en ciertas condiciones de presión y de temperatura, los caracteres de ambos estados no son bastante marcados para que no se los pueda confundir. "Los estados gaseoso y líquido ordinarios no son en el fondo, según M. Andrews, más que formas ampliamente separadas de un mismo estado de la materia, y pueden pasar de uno á otro por una serie de graduaciones tan lentas que el tránsito no presenta en punto alguno interrupción ni solución de continuidad. Desde el ácido carbónico, gas perfecto, hasta el ácido carbónico, líquido perfecto, la transición puede efectuarse por un procedimiento continuo; el gas y el líquido no son más que términos distantes de una larga serie de cambios físicos continuos. Verdad es que, mediante ciertas condiciones de temperatura y de presión, el ácido carbónico se halla en lo que pudiera describirse como un estado de inestabilidad, y pasa bruscamente, con desarrollo de calor y sin aplicación de presión adicional ó cambio de temperatura, al volumen que únicamente hubiera podido adquirir siguiendo el largo y tortuoso camino de un procedimiento continuo. En el cambio rápido que entonces sobreviene, se manifiesta una diferencia marcada, mientras se produce el fenómeno, entre los caracteres ópticos y las demás propiedades físicas del ácido carbónico que ha quedado reducido al menor volumen, y los del ácido carbónico aún no transformado; así pues, no hay dificultad en este caso en hacer la distinción entre el líquido y el gas. Pero en otros casos esta distinción es imposible; y en muchas de las condiciones que he descrito se trataría en vano de asignar al ácido carbónico el estado líquido más bien que el gaseoso."

Con todo, los recientes experimentos hechos por el físico inglés Hannay parecen invalidar estas conclusiones. Según este sabio, "la continuidad de los estados líquido y gaseoso enunciados por M. Andrews es tan sólo aparente;" un crecido número de experimentos le induce á afirmar que "cualquiera que sea el grado de presión, el estado líquido cesa á la temperatura crítica, presentándose entonces el gaseoso."

La consideración del punto crítico ha deparado á M. Andrews un medio de definir con más precisión la diferencia que se debe establecer entre un gas y un vapor. En su concepto, esta distinción se ha basado en principios puramente arbitrarios. Llámase *vapor* al éter en estado gaseoso, al paso que el ácido sulfuroso en el mismo estado lleva el nombre de *gas*, y sin embargo ambos son vapores emanados, el primero de un líquido que hierve á $+35^{\circ}$, y el segundo de otro líquido que hierve á -10° . Por consiguiente, la distinción no está fundada sino en una condición puramente relativa, la posición del punto de ebullición encima ó debajo de la temperatura ordinaria; carece, pues, de valor científico. "El punto crítico de temperatura, dice, nos proporciona un criterio para distinguir un gas de un vapor, si se considera importante conservar esta distinción. Muchas de las propiedades de los vapores dependen de la presencia simultánea del gas y del líquido en mutuo contacto; pero ya hemos visto que esta presencia simultánea no puede existir sino cuando la temperatura está debajo de su punto crítico. En virtud de esta definición, todo vapor puede transformarse en líquido por efecto

de la presión solamente; pero ésta no puede liquidar un gas hasta convertirlo en un líquido visible, que se distinga de su gas por una superficie de separación. Si se acepta esta definición, el ácido carbónico será un vapor bajo 31° , y un gas sobre esta temperatura; el éter será lo primero bajo 200° , y lo segundo á mayor temperatura.,,

Comparando estas deducciones, sugeridas por experimentos positivos, con las observaciones de Thilorier sobre la gran dilatación del ácido carbónico líquido, con las indagaciones de Drión sobre el rápido aumento de la dilatación de los líquidos volátiles á la par de la temperatura, y con los experimentos de Natterer sobre la compresibilidad de los gases que decrece á medida que aumenta la presión, nos vemos inducidos á tenerlas por exactas, y si la continuidad de los estados de la materia es aún un punto dudoso y controvertido, no sucede lo mismo con la existencia del punto crítico, cuya consideración ha adquirido una importancia real después de los trabajos de M. Andrews, por cuanto ha demostrado claramente á los experimentadores la causa del malogro de sus tentativas para liquidar los últimos gases permanentes. Las enormes presiones á que se había sometido á los gases eran insuficientes, porque por baja que fuese la temperatura, excedía aún á la de sus puntos críticos. Los enérgicos medios de enfriamiento que proporcionaban ciertas mezclas frigoríficas, como el ácido carbónico y el éter, no eran bastante poderosos para que la compresión pudiera ocasionar el paso al estado líquido. Era preciso encontrar otro nuevo medio de bajar la temperatura, problema que hace pocos años ha sido resuelto simultáneamente mediante dos procedimientos distintos, discurridos por Cailletet y Raül Pictet respectivamente.

IV

LICUEFACCIÓN DE LOS ÚLTIMOS GASES LLAMADOS PERMANENTES

En el mes de noviembre de 1877, el físico francés Cailletet, conocido hacía mucho tiempo por sus estudios sobre la compresibilidad de los gases, anunciaba á la Academia francesa que acababa de liquidar la acetilena. "El aparato que uso, dice, y que puede servir también para la licuefacción de un gran número de gases, se compone de un cilindro hueco de acero, especie de probeta invertida, y de paredes bastante gruesas para resistir la presión de muchos centenares de atmósferas. En la parte superior del aparato hay una rosca á la que se puede sujetar, con una tuerca de bronce, el recipiente de vidrio que contiene el gas que se ha de liquidar. Este recipiente consiste en un tubo grueso y de escaso diámetro, soldado á otro tubo más ancho que penetra en el mercurio de que está lleno el cilindro hueco.

„Así pues, la probeta está sometida interior y exteriormente á presiones iguales, lo cual permite darle dimensiones notables, no obstante las altas presiones que habrá de soportar; en cuanto al tubo de pequeño diámetro puesto sobre ella, está también sometido interiormente á presiones que producen la licuefacción, al paso que sus paredes exteriores soportan únicamente la presión atmosférica. Un apéndice de metal da paso al tubo de reducido diámetro que está adherido á él con masilla, y que se eleva verticalmente, lo cual permite observar á la simple vista todas las fases de la licuefacción; para mayor seguridad conviene introducir esta parte del aparato en un cilindro más ancho lleno de agua.

„Se comprime el gas con una bomba hidráulica por medio de una capa de mercurio.,,

Cailletet sometió la acetilena á una presión de 83 atmósferas á la temperatura de $+18^{\circ}$ y vió que se formaban muchas gotitas las cuales corrían por las paredes inferiores del tubo. El líquido, enfriado á 0° , se transformó en un compuesto blanco, de apariencia de nieve, el cual se deshacía desprendiendo numerosas burbujas de gas cuando se le calentaba ligeramente ó se cambiaba la presión. El hidruro de etilena se liquidó del mismo modo á 46 atmósferas y á $+4^{\circ}$.

Esto sólo era el preludeo de resultados más decisivos. Y en efecto, apenas había transcurrido un mes desde esta comunicación á la Academia de Ciencias, cuando Cailletet lograba liquidar el bióxido de azoe, comprimiéndolo á 104 atmósferas y á la temperatura de -11° . A $+8^{\circ}$ este cuerpo había permanecido gaseoso á la presión de 270 atmósferas. Al dar parte Berthelot de este resultado á la Academia de Ciencias, se expresaba en los siguientes términos acerca de esta nueva conquista de la ciencia:

„Este descubrimiento es de importancia excepcional por cuanto ha hecho adelantar á la ciencia más allá del límite á que había llegado hace cincuenta años Faraday, el cual consiguió liquidar gases permanentes. Hasta ahora no se había logrado liquidar ninguno de los gases que obedecen á la ley de Mariotte, cuando se hallan cerca de la presión normal, á pesar de las tentativas reiteradas de los experimentadores más hábiles. Yo mismo había comprimido varios de aquellos hasta 800 atmósferas, pero sin resultado. En estos últimos años Andrews nos ha demostrado la razón de esta impotencia, refiriendo las propiedades de los gases no liquidables á las de los líquidos que se vaporizan enteramente, pero sin cambiar de volumen. Para cada vapor, dice Andrews, hay un *punto crítico* más allá del cual no es posible volver el vapor al estado líquido con ninguna presión, por grande que ésta sea. Los experimentos de Cailletet prueban que este punto crítico se halla situado entre $+8^{\circ}$ y -11° para el bióxido de azoe. Me parece muy probable que la mayoría de los gases no liquidados hasta el presente, como el oxígeno, que se aparta ya de la ley de Mariotte á grandes presiones, y el óxido de carbono, no resistirán á los nuevos procedimientos que Cailletet pone por obra con tan feliz éxito.,,

Hay que añadir que el formeno puro, comprimido á 180 atmósferas á 7° , había dado nacimiento á una niebla que aparecía tan luego como tenía lugar una disminución brusca de presión. Cailletet realizó la predicción de Berthelot aprovechando el enfriamiento considerable originado por dicha disminución súbita. Vamos á ver ahora que el oxígeno, el nitrógeno, el hidrógeno y el óxido de carbono han cedido al empleo de este medio.

En la sesión celebrada el 24 de diciembre de 1877, sesión que será memorable en la historia de la ciencia, se presentaron simultáneamente dos comunicaciones sobre tan

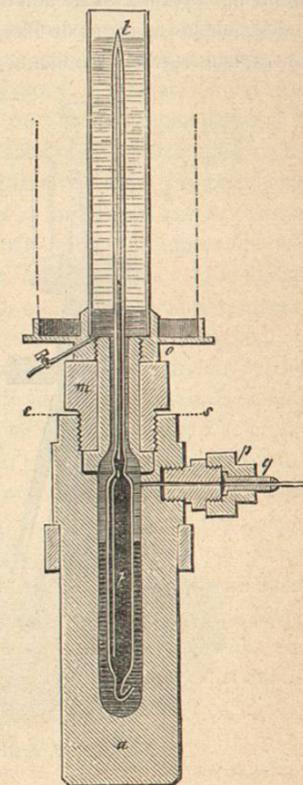


Fig. 604.—Sección del aparato compresor de Cailletet

importante asunto. Cailletet anunciaba la licuefacción del oxígeno y la del óxido de carbono, y Raúl Pictet dirigía desde Ginebra al Presidente de la Academia el lacónico despacho siguiente: "Oxígeno liquidado hoy (22 de diciembre) á 300 atmósferas y 140° de frío con ácidos sulfuroso y carbónico mezclados.," Los experimentos de Cailletet habían precedido en algunos días á los del sabio ginebrino, de suerte que le pertenece incontestablemente la prioridad; pero, según hizo observar M. Sainte Claire Deville, "no por eso pierde su mérito el notable trabajo de Raúl Pictet,," por cuanto los medios operatorios de ambos físicos eran enteramente diferentes, conforme veremos al describir los aparatos de Pictet.

Cailletet recurrió también á la expansión brusca de la compresión á fin de obtener

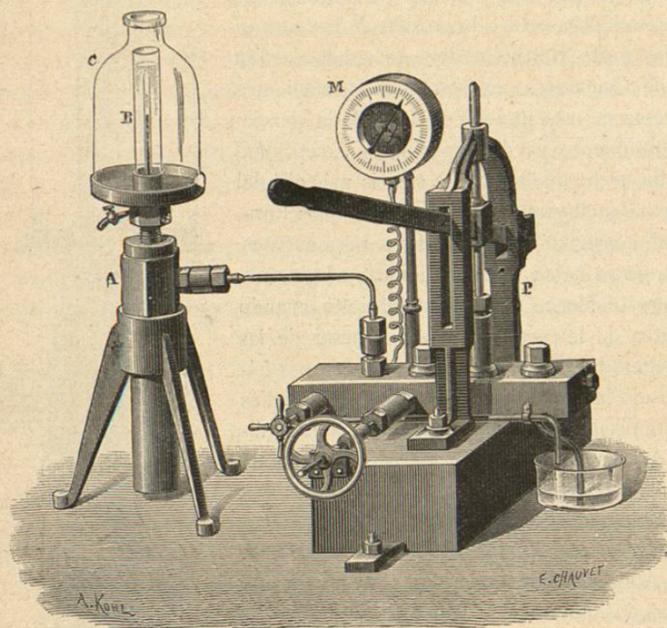


Fig. 605.—Aparato de Cailletet para la licuefacción de los gases

el descenso de temperatura necesario para la licuefacción. El oxígeno y el óxido de carbono comprimidos á 300 atmósferas, á -29° (frío producido con el ácido sulfuroso), habían conservado su estado gaseoso. "Pero si se los distiende súbitamente, lo cual debía producir, según la fórmula de Poisson, una temperatura de 200° lo menos bajo el punto de partida, vese aparecer inmediatamente una niebla intensa, causada por la licuefacción y quizás por la solidificación del oxígeno ó del óxido de carbono. Esta niebla se produce respecto del oxígeno, aun cuando este gas se halle á la temperatura ordinaria, con tal que no se le dé tiempo de perder el calor que adquiere por el solo hecho de la compresión.,"

En iguales condiciones de temperatura y de presión, Cailletet no pudo obtener al principio nada del hidrógeno, pues ni la distensión más rápida le dió indicio alguno de materia nebulosa. Al poco tiempo logró liquidar el ázoe, luego el hidrógeno, y por fin el aire, cuya licuefacción no podía ya ofrecer dudas toda vez que los dos gases que lo constituyen habían sido liquidados separadamente. He aquí algunos detalles de estos

nuevos resultados. El ázoe puro y seco, súbitamente distendido, se condensa del modo más marcado en el tubo de experimentos de Cailletet á $+13^{\circ}$ y á 200 atmósferas de presión. "Al principio aparece, dice éste, una materia semejante á un líquido pulverizado, unas gotitas de volumen apreciable; después desaparece poco á poco este líquido, trasladándose de las paredes al centro del tubo, y por último forma una especie de columna vertical en dirección del eje del mismo tubo. La duración total del fenómeno es de unos tres segundos.,"

El hidrógeno puro, comprimido á 280 atmósferas y en seguida bruscamente distendido, dió "una niebla sumamente fina y sutil, en suspensión en toda la longitud del gas y que desaparecía de repente.," Según Berthelot, que fué testigo de estos interesantes experimentos juntamente con Sainte-Claire Deville y Mascart, la licuefacción del hidrógeno no ofrecía dudas, aun cuando las señales de ella no fuesen tan completas ni tan fáciles de apreciar como las del ázoe. Lo que según el citado físico, cuya opinión es de tanto valer, da á los experimentos de Cailletet "su verdadero carácter y su certidumbre propia, es que manifiestan y permiten comparar el gas en un mismo estado transparente y limitado, bajo sus tres estados sucesivos de fluido elástico comprimido, de líquido pulverizado y de fluido en gran parte distendido. Agreguemos á esto la facilidad con que se puede repetir en seguida cada experimento, tantas veces como se quiera, á fin de reproducir y estudiar aisladamente las varias circunstancias del fenómeno.,"

Acabamos de decir que Cailletet había obtenido indicios de licuefacción del aire. Pues un nuevo experimento le permitió asegurar que lo había solidificado. He aquí los detalles de esta nueva transformación. "En el tubo de vidrio de mi aparato de presión, dice, he metido aire seco y purgado de ácido carbónico, y he enfriado con protóxido de ázoe la parte superior del tubo solamente. Cuando la presión ha sido de 200 atmósferas, he visto correr por las partes inferiores del tubo filetes líquidos sin duda alguna, que parecían muy agitados, efecto igual al que produce el éter al correr por un tubo. Cuando estos filetes llegaban á ponerse en contacto con el mercurio que se hallaba entonces á algunos centímetros debajo de la mezcla frigorífica, parecían retroceder en su camino. He seguido comprimiendo hasta el momento en que el mercurio iba á penetrar en el aparato frigorífico, punto que estaba ya muy frío, á juzgar por el depósito de hielo que se formaba en el tubo. La presión era de 255 atmósferas. Los filetes líquidos aumentaban sensiblemente y se hacían cada vez más visibles.

„Por último, he elevado la presión á 310 atmósferas. El mercurio se hallaba en contacto con la parte del tubo enfriada por el protóxido de ázoe: estaba congelado. Entonces he quitado de pronto el aparato frigorífico, y he visto la parte superior de la columna de mercurio cubierta de escarcha: era aire congelado. Por un instante me ha parecido ver un líquido, en el momento en que el mercurio iba á recobrar su estado líquido.,"

¡Aire congelado! ¡Qué brillante justificación de la predicción de Lavoisier, mencionada en el decurso de este capítulo!

Ocupémonos ahora de los curiosos experimentos de M. Raúl Pictet.

El método adoptado por este físico consiste únicamente, como el de Cailletet, en la combinación de los medios de condensación empleados hasta entonces en todos los experimentos de licuefacción: el descenso de la temperatura del gas que se ha de liquidar, y la acción simultánea de las más fuertes presiones. Evaporando ácido sulfuroso líquido en el vacío, Pictet obtiene un primer descenso de temperatura (de -65° ó -73°) que utiliza para preparar masas de ácido carbónico ó de protóxido de ázoe