

„El oxígeno líquido es incoloro y transparente como el ácido carbónico, muy móvil y forma un menisco marcado. El sulfuro de carbono se congela á los -116°C ., y se derrite á -110°C . El alcohol se pone viscoso como el aceite á -120°C ., y solidificándose á $-130^{\circ},5\text{C}$., se transforma en un cuerpo blanco.”

La segunda nota de los Sres. Wroblewski y Olszewski tiene por objeto la licuefacción del ázoe, y está concebida en estos términos:

“Habiendo liquidado completamente el oxígeno, tratamos de hacer lo mismo con el ázoe. Este gas, enfriado en un tubo de vidrio hasta -136°C ., y sometido á la presión de 150 atmósferas, no se liquida todavía, ni se nota nada en el tubo. Si se hace una *distensión brusca*, sobreviene en todo el tubo una ebullición tumultuosa, únicamente comparable con la del ácido carbónico líquido en un tubo de vidrio de Natterer, cuando se le sumerge en agua calentada á una temperatura algo superior á la crítica del ácido carbónico. Pero si se efectúa la distensión poco á poco, y si disminuyendo la presión no se le hace pasar de 50 atmósferas, el ázoe se liquida de una manera completa, presentando entonces el líquido un menisco bien distinto y evaporándose muy de prisa.

„Así pues, el ázoe sólo permanece unos cuantos segundos en el estado estático de los líquidos estables. Para poder mantenerlo más tiempo en tal estado, se debería disponer de una temperatura inferior al *mínimum* que nos ha sido dable obtener hasta ahora con nuestro procedimiento. Nos hemos ocupado de buscar los medios de conseguir esta temperatura.

„El ázoe líquido es incoloro y transparente como el oxígeno y como el ácido carbónico.”

Los mismos físicos han anunciado además la licuefacción del óxido de carbono, licuefacción efectuada en las mismas condiciones que la del ázoe, y que da un líquido incoloro con un menisco visible.

CAPÍTULO X

CALORIMETRÍA.—CALOR ESPECÍFICO DE LOS SÓLIDOS, LÍQUIDOS Y GASES

I

DESIGUAL CAPACIDAD DE LOS CUERPOS PARA RECIBIR EL CALOR

En las dos clases de fenómenos que hemos estudiado hasta ahora y que reconocen por causa las variaciones del calor en los cuerpos, ya se trate de cambios de volumen ó de cambios de estado, el termómetro es el instrumento que nos ha servido para precisar las condiciones de estos cambios. Ora sea éste un termómetro de mercurio ó bien uno de aire, las indicaciones de su escala marcan las variaciones de su propio volumen á partir de un punto arbitrario, y bastan perfectamente para definir la temperatura ó el estado de equilibrio que resulta ó tiende á resultar cuando se pone el instrumento en un medio más cálido ó más frío, es decir, de temperatura más elevada ó más baja que la del termómetro mismo. Pero compréndese bien, y ya hemos insistido acerca de este punto, que los grados del termómetro no dan la medida de las cantidades de calor absorbidas ó despreciadas en los fenómenos de variaciones de volumen ó de cambios

de estado, como tampoco la marcarían si en lugar de contarse estos grados á partir de un punto fijado arbitrariamente, tuvieran por punto de partida el cero absoluto.

Vamos á ver en efecto que la cantidad de calor absorbida ó desprendida para producir el aumento ó la disminución de volumen de un cuerpo, de cierto peso de una substancia dada por ejemplo, no tan sólo depende de la variación correspondiente de temperatura de este cuerpo, sino también de su peso, de la naturaleza de su substancia y á veces de su temperatura inicial. Lo propio sucede con la cantidad de calor absorbida ó desprendida en los fenómenos de fusión ó de vaporización, y en los diversos de solidificación ó licuefacción.

Debe tenerse por evidente que la cantidad de calor necesaria para que se produzca un fenómeno es proporcional al peso del cuerpo en que dicho calor reside; que si un kilogramo de agua necesita una cantidad dada de calor para calentarse, por ejemplo de 10° á 15° , 2, 3..... 10 kilogramos de agua exigirán 2, 3..... 10 veces más calor para pasar igualmente de 10° á 15° de temperatura. Así también, si el cuerpo vuelve á su temperatura primitiva, desprenderá precisamente todo el calor que había absorbido. Débese asimismo tener por evidente que la cantidad de calor absorbida ó desprendida por un cuerpo de un peso determinado, cuando su temperatura sube ó baja cierto número de grados encima ó debajo de un punto dado, es igual á la que desprende ó absorbe cuando vuelve á esta temperatura primitiva. Por lo demás, la experiencia confirma la exactitud de estos principios.

Pero ¿es también verdadero el segundo de ellos si se comparan las cantidades de calor absorbidas ó desprendidas á partir de temperaturas diferentes? Interrogüemos para ello á la experiencia. En una vasija calentada á 25° se echa un kilogramo de agua á 0° y otro á 50° , y después de agitar rápidamente la mezcla, se introduce en ella un termómetro; entonces se ve que la temperatura de la mezcla es de 25° . Así pues, el calor cedido por el kilogramo de agua á 50° al kilogramo á 0° ha bastado para elevar 25° la temperatura del segundo; al propio tiempo esta pérdida de calor experimentada por el primero ha sido causa de que baje la suya de 50° á 25° . Este experimento prueba en definitiva que el calor necesario para elevar de 0° á 25° un peso de agua determinado, elevaría de 25° á 50° el mismo peso. La temperatura inicial no ejerce, pues, influencia en la cantidad de calor absorbida. Esto es cierto por lo que respecta al agua así como á algunos otros cuerpos; pero sólo en ciertos límites de temperatura que varían con los diferentes cuerpos, conforme tendremos ocasión de ver más adelante. Así, por ejemplo, dos pesos iguales de mercurio, uno á 200° y otro á 0° , mezclados, dan dos kilogramos del mismo líquido, no ya á 100° , temperatura media entre las dos extremas, sino á $102^{\circ},82$, temperatura superior á esta media. Más allá de 100 grados, el mercurio absorbe ó desprende más calor, para una misma variación de temperatura, que á menos de 100° .

Por último, otro experimento demuestra que las cantidades de calor que acabamos de comparar varían con la naturaleza de las substancias. Mezclemos separadamente un kilogramo de agua á 0° con el mismo peso de mercurio ó de esencia de trementina á 100° , ó introduzcamos en ella un kilogramo de cobre á 100° . Habrá, como antes, adquisición de calor por parte del agua y pérdida por la de las otras substancias, siendo evidente que en cada experimento la ganancia será igual á la pérdida; pero en el primer caso la temperatura de la mezcla será $3^{\circ},2$, en el segundo 30° , y en el tercero $8^{\circ},6$. Vese, pues, que las cantidades de calor iguales distan mucho de producir la misma variación de temperatura en pesos iguales de substancias diferentes. Esto se

expresa diciendo que cada substancia tiene una *capacidad calorífica* ó un *calor específico* que le es propio.

Tyndall ha hecho un experimento bastante curioso y á propósito para patentizar la diferencia que existe entre los diversos cuerpos por lo que atañe á su capacidad para el calor. "He aquí por una parte, dice, una torta de cera de abejas de 15 centímetros de diámetro y 12 milímetros de espesor, y por otra una vasija con aceite á la temperatura de 180°. He introducido en el aceite caliente bolas de distintos metales, de hierro, de plomo, de bismuto, de estaño y de cobre. Ahora todas tienen la misma temperatura ó sea la del aceite. Pues bien: las saco de este líquido y las pongo sobre esta torta de cera (fig. 610) que está sostenida en el aro de un soporte de retorta: derriten la cera y se hunden en ella, pero veo que unas se hunden más pronto que otras. El hierro y el cobre se implantan en la masa más vigorosamente que los otros metales:

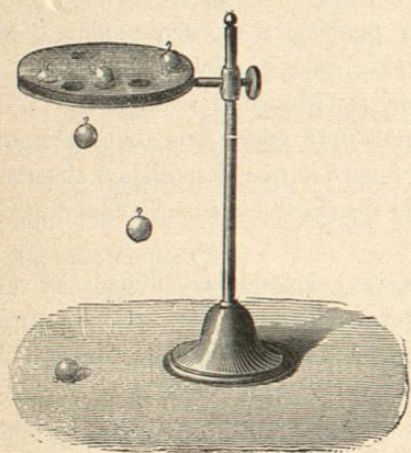


Fig. 610.—Experimento de Tyndall

síguelos el estaño, quedando rezagados el plomo y el bismuto. El hierro atraviesa de parte á parte la cera y cae; el cobre le sigue; el fondo de la bola de estaño asoma á la superficie inferior de la torta, pero sin poder ir más allá, mientras que el plomo y el bismuto adelantan muy poco, por ser incapaces de hundirse hasta la mitad del espesor de la torta.,,

Los experimentos referidos más arriba datan de mediados del siglo XVIII, siendo al escocés Black á quien le cabe el honor de haber sido el primero en efectuarlos. Tras él vinieron Wilcke, Crawford, y luego Lavoisier y Laplace, quedando fundada la importante rama de la ciencia del calor llamada CALORIMETRÍA.

Desde un principio hubo que elegir una unidad para medir cantidades de calor. Véase la definición y el nombre universal adoptado para esta unidad.

Dase el nombre de *caloría* á la cantidad de calor necesaria para elevar de cero á 1 grado centígrado un kilogramo de agua destilada. Como acabamos de ver que respecto del agua entre 0° y 100° esta cantidad es constante cualquiera que sea la temperatura inicial, puede decirse en términos más generales que una *caloría* es una cantidad de calor absorbida ó desprendida por un kilogramo de agua destilada cuya temperatura se eleva ó baja 1 grado centesimal.

Si se toma el calor específico del agua por unidad, es claro que habrá que definir *el calor específico* de un cuerpo cualquiera diciendo que es *el número de calorías absorbidas ó desprendidas* por un kilogramo de este cuerpo cuando su temperatura sube ó baja un grado. Así también se entenderá por *calor latente de fusión, de vaporización, etc.*, el número de calorías que necesitará un kilogramo de cada substancia para pasar del estado líquido al sólido, de éste al de vapor, etc. En breve completaremos y precisaremos el valor de estas expresiones; pero basta lo que precede para hacer ver que la calorimetría debe dividirse en dos partes que correspondan á los procedimientos que tienen por objeto las dos cuestiones siguientes:

1.º Medir los *calores específicos* de los sólidos, líquidos y gases, es decir, las cantidades de calor absorbidas ó desprendidas en las variaciones de temperatura de las diferentes substancias en dichos estados;

2.º Medir los *calores latentes*, ó valuar las cantidades de calor absorbidas ó desprendidas en los distintos cambios de estado de las mismas substancias. Empecemos por los calores específicos.

II

CALORES ESPECÍFICOS DE LOS CUERPOS SÓLIDOS Y LÍQUIDOS. — MÉTODOS DE LAS MEZCLAS, DEL CALORÍMETRO DE HIELO Y DEL ENFRIAMIENTO

Los experimentos de Black anteriormente mencionados le proporcionaron el principio de un método para medir calores específicos, método llamado *de las mezclas*. Consiste en tomar un peso dado del cuerpo cuyo calor específico se desea averiguar y cuya temperatura en el momento del experimento se conoce, y en sumergirlo en una masa de agua de peso y temperatura también conocidos. Al cabo de cierto tiempo, el cuerpo y el agua adquieren una temperatura común, perdiendo el uno cierta cantidad de calor que es indudablemente igual á la absorbida por el otro. La ecuación que se debe formar para resolver el problema es de las más sencillas. En el primer miembro tendríamos el peso P del cuerpo multiplicado por la incógnita, es decir, por el número de calorías que requiere un kilogramo para variar 1°, y por el número de grados que ha bajado la temperatura primitiva T para llegar á la temperatura común θ . Este primer miembro será, pues, $Px(T-\theta)$. En el segundo, si p es el peso del agua y t su temperatura inicial, tendremos $p(\theta-t)$, puesto que á cada grado de elevación de temperatura corresponde una *caloría*, ó lo que es lo mismo, puesto que se toma por unidad el calor específico del agua. Así pues, tendremos:

$$Px(T-\theta) = p(\theta-t); \text{ de donde } x = \frac{p(\theta-t)}{P(T-\theta)}$$

Pero en realidad la solución no es tan sencilla, porque no puede hacerse el experimento sin que haya causas de error dimanadas de varias circunstancias accesorias, circunstancias que son relativas á los cambios de calor que tienen necesariamente lugar entre los dos cuerpos sometidos al experimento y al medio ambiente. Enumeremos estas varias causas de error.

La vasija que contiene el agua y que lleva el nombre de *calorímetro*, el termómetro que sirve para medir la temperatura de la mezcla, y el agitador de que se hace uso para uniformar esta temperatura, se caldean á costa de la mezcla; lo propio sucede con los soportes de la vasija; por otra parte, el cuerpo suele estar colocado en una envoltura sólida que se sumerge con él en el calorímetro y que en virtud de su propio enfriamiento participa del caldeo del agua del calorímetro. Por último, también hay pérdidas de calor ocasionadas por la conductibilidad y la radiación. Sin entrar en todos los detalles de un experimento, diremos cómo se procede para evitar en lo posible las causas de error.

La vasija del calorímetro es un cilindro de latón ó de plata perfectamente bruñido, muy delgado, y sostenido con hebras de seda sujetas á soportes para evitar las pérdidas de calor por conductibilidad. Caliéntase el cuerpo en un baño, y se le pasa rápidamente al agua de un calorímetro, suspendiéndolo de un hilo muy delgado. Agítase el agua con una varilla de vidrio y se observa el termómetro, que sube al pronto, quedando luego estacionado.

El método, discurrido por Wilke y que adquirió celebridad á causa de los experimentos de Laplace y Lavoisier, quienes lo perfeccionaron notablemente, es el del *pozo* ó *calorímetro de hielo*. Este método se basa en el conocimiento del número de calorías necesarias para fundir un kilogramo de hielo, ó en el del calor latente de fusión del hielo. Según veremos en breve, se ha averiguado que este calor es de 79,25 calorías, es decir, que la cantidad del calor absorbido por un kilogramo de hielo que se funde bastaría para elevar á la temperatura de 1 grado 79,25 kilogramos de agua á 0°, ó lo que es lo mismo, para elevar de 0° á 79,25 un kilogramo de agua. O también, cuando se funde un kilogramo de hielo á 0° en otro de agua á 79°,25, los dos kilogramos de agua que resultan de la fusión están á la temperatura de 0°. Conociendo este resultado se podrá medir el calor específico de un cuerpo investigando experimentalmente el peso de hielo que este cuerpo sería capaz de fundir bajando su propia temperatura á 0°. He aquí cómo se procede:

En un pedazo de hielo, bien compacto y homogéneo, se abre una cavidad cuyas paredes se enjugan con cuidado, introduciendo en seguida en ella la substancia cuyo

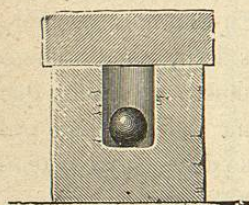


Fig. 611.—Medida del calor específico de los cuerpos. Método del pozo de hielo.

calor específico se desea averiguar, y cuya temperatura, superior á 0°, se conoce; y luego se pone sobre la cara bien plana del pedazo de hielo una gruesa placa de hielo también que le sirve de tapadera (fig. 611). Al enfriarse el cuerpo, funde una porción del hielo con el cual está en contacto; se recoge el agua de fusión y se la pesa. Supongamos que el resultado es 100 gramos ó la décima parte de un kilogramo; claro está que el calor total desprendido por el cuerpo para bajar á 0°, ha sido la décima parte de 79,25 calorías, ó sea 7,925. Por hipótesis, el cuerpo pesaba 2 kilogramos, y estaba al principio á 34°,75 de temperatura: dividiendo 7,925 por 34,75, y luego por 2, se tendrá la cantidad de calor desprendido por 1 kilogramo para una variación de 1°, es decir, el calor específico del cuerpo. En el caso particular que acabamos de elegir, el resultado sería 0,114, que es el calor específico del hierro.

Aparte de la dificultad de proporcionarse pedazos de hielo bastante gruesos, el procedimiento del pozo de hielo ofrece una causa de error difícil de apreciar; no se sabe si la temperatura interior del hielo es inferior á cero. Por esto se usa con preferencia el *calorímetro de hielo* ideado en 1780 por Laplace y Lavoisier, y representado en corte y elevación en la figura 612. Es un aparato compuesto de tres vasijas concéntricas entre las cuales se ponen fragmentos de hielo y éste machacado. El cuerpo caliente se coloca en la vasija menor, que es de tela metálica ó de hojalata delgada llena de agujeros; al enfriarse, derrite cierta cantidad de hielo, y se recoge el agua de fusión por una espita situada debajo de la vasija. El hielo que hay entre las dos vasijas exteriores impide que el calor exterior funda el que está en contacto con el cuerpo caliente.

El método del calorímetro de hielo no es de tan gran precisión como el de las mezclas, á no ser que se opere en masas algo considerables. Si la temperatura llega á 9 ó 10 grados, el aire exterior penetra por la espita del fondo, reemplaza al aire más frío que, á causa de su densidad, sale por ella, y contribuye á fundir cierta cantidad de hielo. Para remediar este inconveniente, Lavoisier y Laplace se reducían á operar solamente cuando la temperatura exterior había bajado á 3 ó 4, ó mejor aún á 1 ó 2°. Entonces respondían de la exactitud de sus experimentos con una cuadragésima ó quin-

cuagésima de diferencia á lo sumo (1). Existe otra causa de incertidumbre, la cual consiste en que al fin del experimento la superficie de los fragmentos de hielo se empapa de una cantidad de agua que no es ya la misma que al principio, puesto que el volumen y por consecuencia la superficie de los fragmentos han cambiado á causa de la fusión.

Hay otro método para medir los calores específicos: el llamado de *enfriamiento*, porque está basado en el mayor ó menor espacio de tiempo que invierten los cuerpos en enfriarse un mismo número de grados, cuando se los pone en un recinto vacío, cuya temperatura es constante. Colocado el cuerpo en un vasito de plata bruñido por fuera, se le introduce en el centro de un recipiente metálico con las paredes internas dadas

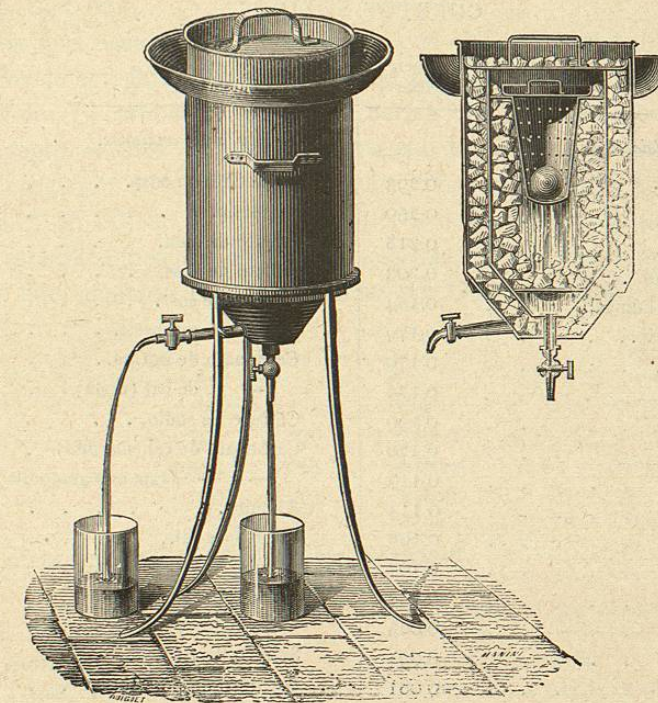


Fig. 612.—Calorímetro de hielo de Laplace y Lavoisier

de negro de humo bien seco. Hácese el vacío en el recipiente, y se anota el tiempo que transcurre entre los momentos en que el termómetro de la vasija desciende un número determinado de grados bajo la temperatura inicial. Se repite el mismo experimento reemplazando el cuerpo con agua destilada, deduciéndose de él la relación de las cantidades de calor cedidas en los dos casos, la cual es la de los calores específicos.

Tobías Mayer discurrió este método que, perfeccionado en primer lugar por Dulong y Petit, y usado por Regnault, acabó por resultar defectuoso para los sólidos y aplicable únicamente á los cuerpos líquidos, según lo reconoció este último físico.

(1) Sin embargo, conviene operar cuando la temperatura de la atmósfera esté sobre cero; porque, según hacen observar los dos distinguidos operadores, "si la temperatura exterior estuviese bajo cero, la atmósfera podría enfriar el hielo interior. Así en tiempo de heladas convendrá encerrar la máquina en una habitación cuyo interior se haya caldeado previamente. Es también necesario que el hielo de que se hace uso no esté bajo cero, pues si así fuese, habría que machacarlo, extenderlo por capas muy delgadas, y conservarlo así algún tiempo en un lugar cuya temperatura estuviese sobre cero." (OBRAS COMPLETAS de Lavoisier, *Memoria sobre el calor*, tomo II.)

III

LEYES DE LOS CALORES ESPECÍFICOS DE LOS CUERPOS SIMPLES Y COMPUESTOS

A continuación insertamos un cuadro que contiene los calores específicos de cierto número de cuerpos. Los valores del cuadro, clasificados por orden decreciente, expresan en general para los sólidos el calor específico medio entre las temperaturas extremas de 0° y de +100, y para los líquidos, el relativo á la temperatura media de +15°.

CUERPOS SÓLIDOS

Substancias	Calores específicos	Substancias	Calores específicos
1.º Metales y metaloides.		2.º Oxidos, sales anhidras.	
Sodio	0,293	Carbonato de sosa	0,273
Magnesio	0,250	Magnesia	0,244
Aluminio	0,218	Borato de sosa	0,238
Azufre ordinario	0,203	Sulfato de sosa	0,231
— blando, húmedo	0,184	Fosfato de sosa	0,228
Fósforo ordinario	0,179	Sulfato de magnesia	0,221
— rojo	0,170	Carbonato de potasa	0,216
Potasio	0,170	— de cal (creta)	0,215
Hierro fundido	0,130	Cloruro de sodio	0,214
Manganeso	0,120	Carbonato de cal (mármol)	0,210
Acero	0,117	— — (espató y aragonita)	0,208
Hierro	0,114	Alúmina	0,198
Níquel	0,108	Sulfato de cal	0,196
Cobalto	0,107	Cloruro de calcio	0,164
Cinc	0,096	Nitrato de plata	0,143
Cobre	0,095	Cloruro de cobre	0,138
Latón	0,094	Sulfuro de zinc	0,123
Arsénico	0,081	Bromuro de potasio	0,113
Paladio	0,059	Yoduro de potasio	0,082
Plata	0,057	Sulfuro de plata	0,074
Cadmio	0,057	3.º Varias materias.	
Estaño	0,056	Madera de pino	0,650
Yodo	0,054	— de roble	0,570
Antimonio	0,051	Hielo (agua sólida)	0,504
Oro	0,052	Carbón vegetal	0,241
Platino	0,032	Coke	0,201
Plomo	0,031	Vidrio (crown-glass)	0,198
Bismuto	0,031	Cristal (flint-glass)	0,190
Mercurio sólido	0,031		

LÍQUIDOS

Alcohol á 85°	0,659	Acido sulfúrico (á 1,80)	0,335
Acido clorhídrico	0,600	Aceite de oliva	0,310
Alcohol absoluto	0,579	Sulfuro de carbono	0,238
Eter absoluto	0,533	Cloroformo	0,225
Esencia de trementina	0,421	Bromo	0,111
Bencina	0,399	Mercurio	0,033

El examen de este cuadro y la comparación de los números que contiene prueban que hay ciertas relaciones generales entre el calor específico, la densidad, el estado y la estructura física de los cuerpos. Por ejemplo, los metales más densos son los dotados de menos capacidad para el calor. Esta relación es más apreciable por lo que atañe al oro, al platino, al bismuto y al mercurio, que se ven al final del cuadro, al paso que el potasio, el magnesio y el aluminio están al principio.

El estado físico ejerce cierta influencia; el mercurio líquido tiene mayor calor específico que el sólido, así como menor densidad, observación que puede hacerse extensiva á otros cuerpos; el calor específico del hielo es la mitad menor que el del agua, pero su densidad es también menor. El calor del bromo líquido es 0,111; el del bromo sólido no pasa de 0,084.

Los sólidos que, como el fósforo, el azufre y el carbonato de cal, pueden adquirir muchos modos de agregación molecular, tienen también calores específicos que varían con su estructura. El carbono es uno de los cuerpos que mayores diferencias presentan por este concepto. Vemos que el carbón vegetal tiene por calor específico 0,241, el coke 0,201; en estado de grafito varían estas cifras entre 0,197 y 203; el diamante sólo tiene de 0,146 á 0,148, y por el contrario, el del negro animal llega á 0,260.

El calor específico medio de una misma substancia sube generalmente con la temperatura. He aquí algunas cifras determinadas por Dulong y Petit:

	De 0° á 100°	De 0° á 300°	De 0° á 100°	De 0° á 300°
Mercurio	0,033	0,035	Cinc	0,093
Platino	0,036	0,036	Cobre	0,095
Antimonio	0,051	0,055	Hierro	0,110
Plata	0,056	0,061	Vidrio	0,177

Véanse otros resultados obtenidos por Regnault:

	De -77,17 á +10°	De +10° á +30°
Fósforo	0,174	0,189
Plomo	0,0307	0,0314 (á +100°)

Hemos supuesto que el calor específico del agua es constante, y la verdad es que crece casi imperceptiblemente; pero en las investigaciones de presión se debe tener en cuenta este aumento. Otros líquidos como el alcohol, la esencia de trementina, el sulfuro de carbono, el éter y el cloroformo tienen una variación mucho más marcada; por ejemplo, las indagaciones de Regnault han demostrado que el calor específico del alcohol, que es igual á 0,522 entre -23° y 0°, se eleva á 0,621 de 0° á 66°; el del éter, entre -20° y +30°, pasa de 0,523 á 0,538; el del cloroformo, entre -30° y 0°, sube á 0,235 entre 0° y 60°.

Pero lleguemos á la ley más importante de cuantas se han formulado sobre los calores específicos, ley que descubrieron Dulong y Petit en 1818, comparando los valores que habían obtenido, por el método de enfriamiento, relativamente á los calores específicos de trece cuerpos simples, con los pesos atómicos de los mismos elementos, habiendo deducido *que los átomos de todos los cuerpos simples tienen la misma capacidad para el calor*. Entremos en algunos detalles acerca de este asunto.

Sábase que los cuerpos simples se combinan entre sí en proporciones definidas, y que si dos cuerpos simples ó compuestos se unen para formar dos ó muchas combina-