

ciones, considerando constante el peso de uno de ambos, los pesos del otro cuerpo varían de una combinación á otra con arreglo á proporciones simples; es la ley de las proporciones múltiples descubierta por Dalton, la cual ha sugerido á los químicos la hipótesis de los átomos, partes indivisibles de la materia de los cuerpos ponderables. El peso del átomo debe de ser invariable en un mismo cuerpo simple, pero variable de un cuerpo á otro. Tomando por unidad el peso de uno de ellos, del átomo de hidrógeno por ejemplo, los de los otros cuerpos simples son lo que se llama en química sus *equivalentes* ó también sus *pesos atómicos*.

Por otra parte, hacia la misma época en que Dalton formulaba la ley de las proporciones múltiples, Gay-Lussac averiguaba que los volúmenes de los gases que se combinan entre sí están siempre en proporciones simples, y que sucede lo propio con el volumen del gas ó del vapor que resulta de su combinación. Así es que dos volúmenes de hidrógeno combinados con uno de oxígeno dan exactamente dos de vapor de agua.

Admítase también como consecuencia natural de las leyes de la dilatación de las substancias gaseosas, que los átomos de los gases están, á la misma presión y temperatura, á igual distancia unos de otros, de suerte que dos volúmenes iguales de gases diferentes contienen siempre el mismo número de átomos. Siendo así, las densidades de los gases, es decir, los pesos de estos gases á igualdad de volumen, son evidentemente proporcionales á sus pesos atómicos.

Merced á las leyes de Dalton y de Gay-Lussac han podido los químicos determinar los pesos atómicos de los cuerpos simples, así como los pesos de las moléculas de los compuestos.

Una vez recordadas estas nociones, veamos cómo pudieron comprobar Dulong y Petit la ley antes enunciada, esto es, que el calor específico de un átomo es el mismo para todos los cuerpos simples. Los valores que dichos físicos dedujeron con respecto á los calores específicos de los trece cuerpos estudiados por ellos, representaban según la definición las cantidades de calor absorbidas por la unidad de peso ó sea por el kilogramo.

Para tener la cantidad absorbida por un átomo, era preciso dividir los calores específicos hallados por los números relativos de los átomos, ó lo que es lo mismo, multiplicarlos por los pesos atómicos correspondientes, por cuanto estos números están sin duda alguna en razón inversa del peso de cada átomo. Así pues, para que la ley de Dulong y Petit sea exacta, se requiere que el producto del calor específico de un cuerpo simple por su peso atómico sea el mismo para todos, sea un número constante. Pues bien, así resultaba para con los trece cuerpos cuyos calores específicos habían medido los dos físicos mencionados. He aquí en efecto los resultados de sus cálculos y experimentos:

Cuerpos simples	Calores específicos	Peso de los átomos	Productos	Cuerpos simples	Calores específicos	Peso de los átomos	Productos
Bismuto . . .	0,0288	13,90	0,383	Cinc. . . . .	0,0927	4,08	0,374
Plomo . . . .	0,0293	12,95	0,379	Cobre . . . .	0,0941	3,96	0,376
Oro . . . . .	0,0298	12,43	0,370	Niquel. . . .	0,10,5	3,69	0,382
Platino. . . .	0,0314	11,16	0,374	Hierro. . . .	0,1100	3,39	0,373
Estaño. . . .	0,0514	7,35	0,378	Cobalto. . . .	0,1498	2,46	0,388
Plata. . . . .	0,0557	6,75	0,376	Azufre. . . .	0,1880	2,01	0,378
Teluro. . . .	0,0912	4,03	0,368				

Como se ve, las diferencias entre los productos eran sobrado insignificantes para que se las pudiera atribuir, ya á errores de observación, ya á la incertidumbre de los números dados por las análisis químicas para el peso de los átomos.

La ley de Dulong y Petit tenía demasiada importancia para que no se la sometiera á más amplias comprobaciones. Este fué uno de los principales motivos que indujeron á Regnault á emprender sus curiosas indagaciones sobre los calores específicos; pero los resultados que obtuvo no fueron tan favorables como los obtenidos por los físicos que formularon la proporción entre los pesos de los átomos y el calor específico. Los productos variaban entre 0,38 y 0,42, no pudiendo achacarse la diferencia á incertidumbres y errores en los experimentos. Con todo, Regnault no dedujo de ello que la ley de la igualdad del calor específico sea falsa, apoyándose para creerlo así en las siguientes razones:

“Esta ley, dice, representaría con rigurosa exactitud los resultados de la experiencia, si se pudiera tomar el calor específico de cada cuerpo en un punto determinado de su escala termométrica, y si se le pudiera eximir de todas las influencias extrañas que lo modifican en la observación. Estas influencias pueden ser de diferente naturaleza. Los cuerpos que se reblandecen antes de derretirse completamente, contienen probablemente, antes de su licuefacción, una porción de su calor de fusión que en el experimento se agrega al calor específico. Por otra parte, la capacidad calorífica, tal como la determinamos experimentalmente, se obtiene en virtud de la observación de la cantidad de calor que el cuerpo ha debido absorber para producir su elevación de temperatura (cuya cantidad es, propiamente hablando, su calor específico), con más la cantidad de calor que ha debido tomar para producir su dilatación. Esta última cantidad de calor, que podría llamarse *calor latente de dilatación*, se agrega en el experimento al específico; es muy grande en los cuerpos gaseosos, y bastante más escasa en los sólidos y líquidos, pero nunca es despreciable, y forzosamente ha de hacer variar de un modo sensible el calor específico observado.

„Todas estas causas de error se complican con la elección arbitraria del origen á partir del cual se cuentan las elevaciones de temperatura de cada cuerpo, elección no determinada por alguna propiedad física como el punto de fusión ó ebullición, pero que resulta ser la misma para cuerpos de naturaleza totalmente distinta. El aumento del calor específico con la temperatura bastaría por sí solo para demostrar la necesidad de elegir, respecto de cada substancia, un punto de partida en relación con alguno de sus otros caracteres específicos.”

Sea lo que quiera de estas dificultades, lo cierto es que la ley del calor específico de los átomos para los cuerpos simples merece tanta mayor atención cuanto que se ha descubierto una ley análoga entre los calores específicos y los pesos atómicos de los cuerpos compuestos.

M. Newmann ha visto que el producto de estos números es constante en una misma clase de cuerpos ó en los de constitución química semejante, pero que es variable de una clase á otra.

Regnault ha dado la siguiente fórmula general, que comprende la ley de Dulong y Petit y la de Newmann como casos particulares: *En los cuerpos de igual composición atómica y de constitución química semejante, el calor específico está en razón inversa del peso atómico.*

Examinando las tablas siguientes, podrá el lector formarse una idea clara del estado de la cuestión, en lo que atañe á la mayor ó menor conformidad de las leyes enun-



ciadas con los resultados numéricos deducidos de las investigaciones de los físicos y químicos sobre tan intrincadas cuestiones. Haremos notar únicamente que los pesos atómicos son aquí los que se obtienen tomando por unidad el peso de átomo de hidrógeno (1).

## I. - CUERPOS SIMPLES (LEY DE DULONG Y PETIT)

Substancias	Calores específicos	Pesos atómicos	Productos del calor específico por el peso atómico	Substancias	Calores específicos	Pesos atómicos	Productos del calor específico por el peso atómico
Antimonio . . .	0,051	122	6,22	Manganeso . . .	0,120	27,5	3,30
Arsénico . . .	0,081	75	6,07	Mercurio . . .	0,033	100	3,30
Azufre . . .	0,203	32	6,50	Níquel . . .	0,108	59,2	6,40
Bismuto . . .	0,031	210	6,51	Oro . . .	0,032	196,4	6,30
Cadmio . . .	0,057	112	6,38	Paladio . . .	0,059	53,2	3,14
Cobalto . . .	0,107	59	6,30	Plata . . .	0,057	108	6,16
Cobre . . .	0,095	63,4	6,02	Platino . . .	0,032	197,5	6,32
Estaño . . .	0,056	118	6,60	Plomo . . .	0,031	207	6,40
Hierro . . .	0,114	56	6,38	Potasio . . .	0,170	39,1	6,60
Yodo . . .	0,054	127	6,85	Sodio . . .	0,293	23	6,73
Magnesio . . .	0,250	24	6,00	Cinc . . .	0,095	65	6,20

## II. - CUERPOS COMPUESTOS (LEY DE NEWMANN)

Oxido de plomo, PbO . . . . .	0,051	111,5	5,68
— de mercurio, HgO . . . . .	0,052	108	5,61
— de cobre, CuO . . . . .	0,142	39,7	5,63
Cloruro de plata, Ag <sup>2</sup> Cl . . . . .	0,091	143,5	13,05
— de cobre, Cu <sup>2</sup> Cl . . . . .	0,138	98,9	13,64
— de sodio, Na <sup>2</sup> Cl . . . . .	0,214	58,5	12,52
— de plomo, Pb Cl . . . . .	0,066	139	9,17
— de mercurio, Hg Cl . . . . .	0,069	135,5	9,34
— de cinc, Zn Cl . . . . .	0,136	68	9,24
Nitrato de plata, Ag <sup>2</sup> O AzO <sup>5</sup> . . . . .	0,143	170	24,31
— de potasa, K <sup>2</sup> O AzO <sup>5</sup> . . . . .	0,239	101,1	24,16
— de sosa, Na <sup>2</sup> O AzO <sup>5</sup> . . . . .	0,278	85	23,63
Sulfato de cal, CaO SO <sup>3</sup> . . . . .	0,196	68	13,32
— de barita, BaO SO <sup>3</sup> . . . . .	0,113	116,5	13,16
— de plomo, PbO SO <sup>3</sup> . . . . .	0,087	151,5	13,18
Carbonato de cal, CaO CO <sup>2</sup> . . . . .	0,210	50	10,50
— de barita, BaO CO <sup>2</sup> . . . . .	0,110	98,5	10,83
— de hierro, FeO CO <sup>2</sup> . . . . .	0,193	58	11,19

(1) Se observará que el producto de tres cuerpos simples de la tabla es próximamente la mitad del promedio 6,36 de los otros números, lo cual tal vez consista en el valor de sus pesos atómicos, que es dos veces menor. Ciertos físicos duplican en efecto este valor para los cuerpos en cuestión, que son el manganeso, el mercurio y el paladio. Otros hacen lo contrario y adoptan números la mitad menores para la mayoría de los cuerpos simples que figuran en el cuadro.

El carbono parece eximirse enteramente de la ley de Dulong. Ya hemos indicado las considerables diferencias que se encontraban para su calor específico según su estado molecular. Sin embargo, si se multiplica 0,26, calor específico del negro animal, por 24, peso atómico del carbono duplicado, se tendrá 6,24, que cuadra con la ley.

## IV

## CALOR ESPECÍFICO DE LOS GASES

Los diferentes métodos expuestos en los artículos anteriores tenían por objeto determinar el calor específico de los cuerpos en estado sólido ó líquido; pero no era menos importante medir el de los gases. En 1784, Lavoisier y Laplace hicieron con su calorímetro algunos experimentos á fin de medir la *cantidad de hielo que funden una libra de aire vital y otra de aire de la atmósfera al enfriarse, desde 60 grados del termómetro hasta el punto de la congelación*. El gas cuyo calor específico se proponían medir pasaba primero desde el gasómetro á serpentines metidos en vasijas llenas de agua que se podía calentar á beneplácito; luego á otro serpentín rodeado del hielo del calorímetro, de donde volvía á salir á cero después de ceder el calor adquirido al hielo, recogiendo y pesándose la cantidad derretida de éste. Algunos años después, Crawford se valía con el mismo objeto del método de las mezclas. Siguiéron á éste Leslie, Gay-Lussac, Dalton, Dulong, etc.; pero todos los resultados obtenidos adolecían de varias causas de error, que probaban su discordancia.

Por fin en 1813 presentaron los físicos franceses Delaroché y Berard una Memoria á la Academia de Ciencias, que fué premiada por ésta, y en la cual se resolvía con alguna precisión el delicado problema de la determinación del calor específico de los gases. Se puede plantear este problema de dos modos distintos. Relativamente á los sólidos y á los líquidos, hemos visto que los calores específicos medidos se componen de dos partes, confundidas en ellos: el calor absorbido por la elevación de temperatura del cuerpo y el empleado en producir la dilatación correspondiente; por lo demás, supónese que la presión es constante mientras duran los experimentos. Por lo que hace á los gases, se puede y se debe distinguir entre la cantidad de calor necesaria para elevar un grado la temperatura de la unidad de peso, y la que sería capaz de producir el mismo efecto cuando el gas puede dilatarse libremente. En efecto, sábase por experiencia que todo cambio de volumen de un gas da lugar á una variación de temperatura; cuando se le comprime, se desprende calor y la temperatura se eleva, al paso que sucede lo contrario si el gas se dilata.

De aquí resultan dos calores específicos en un mismo gas: el calor específico á *presión constante*, y el calor específico á *volumen constante*. Este es el primero que Delaroché y Berard determinaron en su gran trabajo. He aquí una ligera reseña del método de que se valieron estos físicos.

El gas contenido en una vejiga de grandes dimensiones se escapaba de ella con velocidad constante, y pasaba á calentarse en el interior de un largo tubo de cobre que rodeaba un cilindro lleno de vapor de agua hirviendo. Al salir del tubo penetraba en un serpentín metido en un calorímetro lleno de agua fría, y le cedía todo el calor que había adquirido á su paso por el tubo calentado por el vapor. La constancia de la salida del gas y por consiguiente de la presión se obtenía con dos vasos de Mariotte que comunicaban con dos globos cada uno de los cuales contenía una vejiga llena de gas; así podía prolongarse la circulación de una misma cantidad de gas el tiempo suficiente para que la temperatura del agua del calorímetro pudiera subir muchos grados. De este modo se calculaba la cantidad de calor abandonada por la unidad de volumen ó por la de peso del gas para bajar la temperatura de 100° á otra determinada. Había lugar,



por supuesto, á varias correcciones relativas á las pérdidas de calor que la radiación y la conductibilidad producían en las diferentes partes del aparato. Una de las causas de error que no podía presumirse en la época en que se hicieron estos notables experimentos, procedía de la endósmosis; á la sazón se ignoraba que el aire exterior podía penetrar en las vejigas y mezclarse con el gas interior que contenían.

Sin embargo, los resultados fueron muy parecidos á los que algo después obtuvo Regnault valiéndose de métodos perfeccionados. Describamos sucintamente el procedimiento por él adoptado para determinar el calor específico de los gases á presión constante. Empezaba por llenar un recipiente metálico de gran capacidad de gas perfectamente purificado, seco y muy comprimido, cuya temperatura se mantenía constante por medio de una corriente exterior de agua fría: un manómetro indicaba su presión. El gas pasaba desde este gasómetro á un baño de aceite por un tubo provisto de un regulador y que se desarrollaba en el baño en forma de serpentín, y desde allí llegaba al calorímetro. Este presentaba una disposición particular; contenía una serie de cajas metálicas superpuestas, en las que penetraba el gas; pero, con objeto de proporcionarle el trayecto más largo posible, las cajas estaban divididas interiormente por tabiques de forma espiral, y después de recorrer sus sinuosidades se escapaba al exterior. Con el regulador mencionado se podía variar á voluntad la rapidez de salida del gas, y disponiéndole de un modo á propósito, se podía también operar á presiones muy diferentes.

Concretémonos á esta ligera descripción y pasemos á los resultados obtenidos. Como conclusión general de sus investigaciones, Regnault ha reconocido: 1.º, que el calor específico de los gases es independiente de la presión, excepto en la proximidad de su punto de licuefacción; 2.º, que crece con la temperatura para los gases que se desvían sensiblemente de la ley de Mariotte. Así pues, el calor específico del aire es rigurosamente constante desde  $-30^{\circ}$  hasta  $+225^{\circ}$ ; lo propio sucede con el calor específico del hidrógeno, al paso que los del ácido carbónico y del protóxido de ázoe aumentan con la temperatura.

He aquí los calores específicos medios entre  $0^{\circ}$  y  $200^{\circ}$  de algunos gases, con relación al del agua tomada por unidad á la presión constante de una atmósfera:

Aire. . . . .	0,2375	Cloro. . . . .	0,1210
Oxígeno. . . . .	0,2175	Vapor de bromo. . . . .	0,0555
Nitrógeno. . . . .	0,2438	Acido sulfuroso. . . . .	0,1544
Hidrógeno. . . . .	3,4090	— clorhídrico. . . . .	0,1845
Acido carbónico. . . . .	0,2169	— sulfhídrico. . . . .	0,2432
Protóxido de ázoe. . . . .	0,2262	Gas amoníaco. . . . .	0,5084
Oxido de carbono. . . . .	0,2370	Eter clorhídrico. . . . .	0,2737
Gas oleificante. . . . .	0,5930	Bióxido de ázoe. . . . .	0,2317

Todos estos números representan, según la definición, las cantidades de calor que elevarían un grado la temperatura de la unidad de peso de cada uno de estos gases. Pero, á la misma presión, los pesos iguales tienen volúmenes inversamente proporcionales á las densidades. Por consiguiente, si se multiplican los calores específicos arriba citados por la densidad de cada gas, el producto representará la cantidad de calor que se necesitaría para elevar un grado la temperatura de la unidad de volumen. Los productos obtenidos de este modo serán los *calores específicos de los gases con relación á la unidad de volumen*. Admítase, por otra parte, que á unidad de volumen los gases contienen el mismo número de átomos. Los mismos productos representarán, pues,

los calores específicos atómicos de los gases, ó por lo menos números proporcionales, y por tanto deberán ser iguales entre sí, si la ley de Dulong y Petit es aplicable á los gases.

Veamos lo que la experiencia nos dice acerca de esto.

El cuadro siguiente da los productos de los calores específicos por las densidades, del aire y de cinco gases, tres de ellos permanentes, es decir, los calores específicos con relación al volumen, é indica también los productos de los calores específicos por los pesos atómicos, ó los calores específicos atómicos de los mismos cinco gases:

	CALORES ESPECÍFICOS		
	á peso igual C	á volumen igual Cd	atómicos Ca
Oxígeno. . . . .	0,2175	0,2405	3,4800
Hidrógeno. . . . .	0,4090	0,2361	3,4090
Nitrógeno. . . . .	0,2438	0,2368	3,4132
Cloro. . . . .	0,1210	0,2979	4,2955
Bromo. . . . .	0,5555	0,3073	4,3456
Aire. . . . .	0,2375	0,2375	"

Las tres primeras cantidades de las dos últimas columnas son sensiblemente iguales entre sí; pero no sucede lo mismo con las siguientes. Los gases antes llamados permanentes, es decir, que en las condiciones ordinarias distan de su punto de licuefacción, siguen, pues, la ley de Dulong y Petit; pero es de notar que su calor específico atómico apenas llega á la mitad del que resulta para los sólidos y líquidos. En cuanto á los gases como el cloro y el bromo, parecen apartarse notablemente de la ley.

En resumen, las leyes generales en virtud de las cuales hemos procurado expresar las relaciones que existen entre las capacidades de los cuerpos para el calor bajo sus tres estados, distan mucho de presentar la uniformidad, la constancia que deben caracterizar á las leyes físicas ó naturales. Sin embargo, tales cuales son, y con sus excepciones y anomalías, tienen verdadero interés para los físicos y químicos. Por otra parte, es de creer que los rápidos progresos con que la teoría mecánica del calor ha enriquecido la ciencia en estos últimos tiempos, y que hoy persigue un gran número de sabios, desvanecerán las dudas y obscuridades que aún subsisten acerca de este punto, y darán la razón de las anomalías indicadas.

## CAPITULO XI

### CALORIMETRÍA.—CALORES LATENTES DE FUSIÓN Y DE VAPORIZACIÓN

#### I

##### CALOR LATENTE DE FUSIÓN

Recordemos el fenómeno que caracteriza la fusión de los sólidos, cuando esta fusión se efectúa bruscamente, sin que el cuerpo sufra un reblandecimiento previo; la transición del estado sólido al líquido se efectúa sin aumento de temperatura, mientras la masa del cuerpo no se ha fundido enteramente. El trabajo de fusión absorbe todo el calor suministrado por el foco ó por el medio en que está el sólido, y como este calor