

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° 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° y 200° 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

no se manifiesta con una elevación termométrica, es, según hemos visto, lo que se llama *calor latente de fusión*.

Cuando, por un fenómeno inverso, la masa líquida sometida á un enfriamiento suficiente recobra el estado sólido, devuelve al medio ambiente todo el calor que la fusión había absorbido, haciéndolo en cantidad precisamente igual si la masa no ha variado; y en efecto, durante el tiempo necesario para la solidificación, la temperatura subsiste fija é igual á la del punto de fusión, por intensa que sea la causa del enfriamiento; no empezando á descender debajo de cero hasta que se ha solidificado la masa entera. Si el cuerpo es de naturaleza á propósito para permanecer líquido, en las circunstancias que hemos estudiado, á una temperatura inferior á la de la fusión, en una palabra, si hay *sobrefusión*, el calor latente se hace perceptible espontáneamente en el momento de volver al estado sólido; la temperatura sube con rapidez al punto de fusión. Hemos dicho que el doctor Black fué quien, en 1762, llamó la atención de los físicos hacia la existencia del calor latente de fusión, ó mejor aún, hacia el hecho de la absorción del calor causada por el cambio de estado. Hizo más; trató de medirla y se valió con este objeto de varios métodos, en especial el de las mezclas, y vió que un peso dado de hielo absorbe para derretirse 80 veces tantas calorías como la misma masa de agua para elevar un grado su temperatura; efectivamente, mezclando pesos de agua á 80° y de hielo fundente, obtuvo la fusión completa del hielo, sin que la temperatura final del líquido se hubiera elevado sensiblemente sobre cero. Lavoisier y Laplace determinaron con su calorímetro el calor de fusión del hielo. Wilkie sumergía en agua hirviendo dos redomas, una llena de agua á 0° y otra de nieve también á 0°: observaba y comparaba las temperaturas de ambos líquidos, cuando la del agua de la redoma que la contenía había subido á 72°.

Estas primeras indagaciones, hechas por métodos que, según hemos visto, daban lugar á varias causas de error, dieron por término medio una cifra muy baja para el calor latente de fusión del hielo, es decir, 75 calorías en lugar de 79. El resultado deducido por Black se acercaba más á la verdad.

La Provostaye y Desains determinaron con gran precisión el calor latente de fusión del hielo por el método de las mezclas, habiendo operado del modo siguiente. Introducían un pedazo de hielo bien puro á 0° en su calorímetro de latón muy delgado, lleno de un peso dado de agua, y á una temperatura conocida, pero superior á 0°. Agitando entonces el agua de la vasija hasta la completa fusión del trozo de hielo, anotaban con cuidado la temperatura final y pesaban el calorímetro: el aumento de peso correspondía á la cantidad de hielo fundido.

Con esto tenían los elementos necesarios para plantear una ecuación muy sencilla que daba la solución del problema: por una parte, el número de calorías perdidas por el agua del calorímetro para bajar un número determinado de grados; por otra, el número de calorías necesario para la fusión, aumentado con el que el agua de fusión ha absorbido para pasar de 0° á la temperatura final de la mezcla. Verdad es que debía tenerse en cuenta la influencia de la vasija y la del termómetro, y agregar su *valor en agua* al peso de la del calorímetro; y hacer luego las insignificantes correcciones precedentes de las pérdidas y ganancias de calor que pudieran ocurrir durante el experimento. El resultado obtenido por ambos físicos para el calor latente de fusión del hielo fué un número próximamente igual á 79,25. Tal es el número de calorías necesarias para reducir un kilogramo de hielo á 0° á agua también á 0°. Las investigaciones de Regnault le han dado el mismo resultado.

Este método es aplicable también á cualquier otro sólido cuya temperatura del punto de fusión sea suficientemente baja, por ejemplo al bromo y al mercurio. Si se trata de cuerpos cuyo punto de fusión sea alto, como la mayoría de los metales, es asimismo aplicable el método de las mezclas, con tal de invertir el orden de las fases del fenómeno, es decir, fundiendo previamente el cuerpo sólido, y procurando en seguida averiguar la cantidad de calor que desprende al solidificarse. Pero se han de tomar ciertas precauciones: deberá tomarse el líquido en una masa no fundida en su totalidad ó cuando empieza á solidificarse, para tener la certeza de que su temperatura, en el momento de introducirlo en el calorímetro, es bien igual á la del punto de fusión. Además, si la temperatura de fusión del cuerpo excede mucho de 100°, no se le pondrá inmediatamente en contacto con el agua del calorímetro, que produciría una formación brusca de vapor, cuyo efecto térmico sería de difícil apreciación. Entonces se le encierra en una caja metálica que se introduce en el agua, no dejando que ésta penetre en la caja sino al fin del experimento.

Aunque la medida del calor latente de fusión de los sólidos que se liquidan á una temperatura elevada es sencilla en teoría, presenta grandes dificultades prácticas y requiere muchas precauciones.

Person, á quien la ciencia es deudora de una serie importante de experimentos sobre este difícil punto, ha descubierto una interesante relación entre los calores latentes de fusión de los metales y su elasticidad. Cuanto mayor es ésta, es decir, cuanto más considerable es el peso necesario para alargar en una fracción dada un alambre, mayor es también su calor latente de fusión. El mismo físico ha formulado una ley empírica que relaciona el calor latente de fusión de un cuerpo con sus calores específicos en los estados sólido y líquido, y cuyo enunciado es el siguiente: El calor latente de fusión de un cuerpo es igual á la diferencia entre los calores específicos de sus dos estados multiplicada por el número de grados que separa el punto de fusión de la temperatura -160° (1). El calor latente así calculado es, en efecto, próximamente igual al calor medido, respecto á cierto número de cuerpos.

Terminemos este artículo dando, con relación al mismo físico, el calor latente de fusión de los cuerpos siguientes:

Hielo (agua sólida)	79,25	Estaño	14,25
Fosfato de sosa	66,80	Bismuto	12,64
Nitrato de sosa	62,97	Azufre	9,37
Cloruro de calcio	40,70	Plomo	5,37
Cinc	28,13	Fósforo	5,03
Plata	21,07	Mercurio	2,83

(1) Esta temperatura de 160 grados bajo cero (número deducido por Pouillet para la temperatura de los espacios planetarios, abstracción hecha de la radiación solar), debe ser, según Person, la del *cero absoluto*. Para llegar á esta conclusión, el sabio físico ha procurado averiguar, basándose en la ley formulada más arriba, cuál sería la cantidad total del calor contenido en un cuerpo, por ejemplo en un gramo de agua á 0°. Logró resolver este problema admitiendo que las cantidades totales de calor contenidas en dos cuerpos diferentes son entre sí como sus calores específicos, y que esta relación es constante para todas las temperaturas. Halló 160 calorías para un gramo de agua á 0°, y 80 para uno de hielo á 0° también. Para cualquier otro cuerpo cuyo calor específico en estado sólido es c y tomado á 0°, se tiene, pues, un calor total igual á $160c$. De donde dedujo que, si se quita á este cuerpo 160 veces el número de calorías que hacen variar 1° la temperatura, no contendrá ya calor; estará á cero absoluto. Anteriormente hemos visto las razones que aconsejan adoptar hoy la temperatura -273° para este punto de partida, que no deja de ser puramente teórico.

II

CALOR LATENTE DE VAPORIZACIÓN

También fué el doctor Black quien descubrió y trató de medir el calor latente de vaporización del agua, con cuyo objeto hizo el siguiente experimento. Puso sobre un hornillo, cuya temperatura suponía casi constante, una vasija llena de agua: contaba el tiempo que transcurría hasta el momento en que el líquido entraba en ebullición, y luego comparaba este tiempo con el que invertía el agua en transformarse enteramente en vapor. La relación entre ambos números era la de las cantidades de calor suministradas por el hornillo y absorbidas ya para la elevación de la temperatura del agua á 100° ó ya para su evaporización. También se valió de un procedimiento de que Watt se sirvió á su vez y que consistía en elevar el agua de una marmita de Papin á una temperatura superior á 100°. Abriendo entonces la válvula, se escapaba cierta cantidad de agua en estado de vapor; la restante volvía á bajar á 100° y el calor latente de vaporización era igual al perdido por el agua en este descenso de temperatura.

Posteriormente se han adoptado otros métodos más exactos, de los cuales describiremos el discurrido por Rumford, que, convenientemente modificado, empleó Despretz para determinar los calores latentes de vaporización de varios líquidos, como agua, éter, alcohol, sulfuro de carbono, etc., á la temperatura de su ebullición al aire libre.

El principio de este método es muy sencillo. Consiste en recoger y pesar el líquido procedente de la condensación del vapor al atravesar un serpentín metálico metido en el agua de un calorímetro. Para ello valíase Despretz de un aparato consistente en una retorta de cuello inclinado que contiene el líquido sometido al experimento; un termómetro que penetra en la retorta da á conocer la temperatura exacta del vapor en el momento de la ebullición. Se puede rodear de paño el cuello de la retorta para evitar el enfriamiento y la condensación del vapor; en todo caso, gracias á su inclinación, el líquido que podría resultar de esta condensación cae en la panza. Un calorímetro lleno de agua fría contiene un serpentín cuyas espiras atraviesa el vapor al salir del cuello de la retorta. El líquido procedente del vapor condensado pasa á un vaso cónico completamente cerrado que hay debajo del serpentín. Un termómetro introducido en el calorímetro marca la temperatura del agua de éste al principio y al fin del experimento. Cuando éste ha concluído, se recoge y pesa el líquido resultante de la condensación, con lo cual se tienen los elementos necesarios para calcular el calor latente del vapor, á la temperatura y á la presión observadas. Además, el vaso cónico lleva un tubo que desemboca fuera del calorímetro, y el cual se puede poner á beneplácito en comunicación con una máquina neumática ó bomba de compresión. Desde este momento se puede hacer variar la tensión del vapor, ó lo que es lo mismo, la temperatura á que se produce la ebullición del líquido.

Por supuesto que se han de tomar las precauciones habituales para evitar las pérdidas de calor por conductibilidad ó por radiación, y tenerlas en cuenta al hacer los cálculos.

Hemos dicho que el método es aplicable á todos los líquidos vaporizables, y fácilmente se comprende; pero importaba conocer con exactitud el calor latente del vapor de agua, á toda presión y temperatura, punto que interesaba á la teoría lo mismo que

á la práctica de las máquinas de vapor. Los experimentos de Watt, hechos en una época en que los métodos y los aparatos carecían de precisión, habían hecho admitir una ley conocida con el nombre de *ley de Watt*, según la cual se necesitaba siempre la misma cantidad de calor para transformar en vapor un peso dado de agua, por ejemplo un gramo, tomado á cero. Esta cantidad total se compone de dos partes, el calor invertido en calentar el agua hasta la ebullición, y el latente de vaporización. Por otra parte se admitía que esta última era constante á toda presión.

Con objeto de comprobar la exactitud de estas leyes, Regnault emprendió una larga serie de experimentos sobre el calor latente del vapor de agua, con toda la precisión que caracteriza sus prolijos trabajos sobre el calor. De este modo determinó el calor de vaporización del agua á todas las temperaturas comprendidas entre 0° y +230°, es decir, entre las presiones de 0^m,004 y 27 atmósferas. Este gran trabajo, terminado en 1845, permitió al ilustre físico deducir que el calor latente del vapor de agua va disminuyendo á medida que crece la temperatura. A 0° es igual á 607, á 100° ya no es más que de 537, á 200° baja á 464. Si, por el contrario, se considera el calor total, el que se necesita para reducir á vapor un peso de agua igual á la unidad, tomado á 0°, se ve que crece constantemente. A 0° es igual á 607, á 100° equivale á 637°, á 200° á 664.

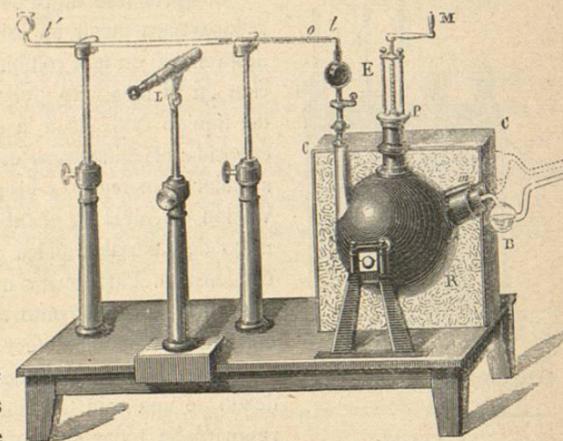


Fig. 613.—Calorímetro de mercurio de Favre y Silbermann

Regnault ha reconocido como verdaderas estas leyes, que contradicen las de Watt y de Southern (igualdad de calor latente á toda presión), en lo que atañe á los siguientes líquidos, cuyos calores latentes de vaporización ha determinado: sulfuro de carbono, éter, bencina, cloroformo y acetona. Es probable que sean generales.

Favre y Silbermann se han valido, para sus numerosos y notables estudios calorimétricos, aplicados principalmente al de los fenómenos de termoquímica, de un aparato basado en un principio muy distinto de los que hemos descrito. Este aparato es el calorímetro de mercurio, con el que se puede medir igualmente los calores específicos, los latentes y los desarrollados por las combinaciones químicas. Se compone, conforme se ve en la figura 613, de un recipiente esférico de hierro R, suspendido sobre un eje horizontal y que puede oscilar alrededor del mismo. Merced á dos llaves situadas en la parte inferior se puede llenar la esfera de mercurio, dándola vuelta, sirviendo una de las llaves para hacer el vacío en el recipiente, y la otra para introducir el líquido. Cuando aquél está lleno, se le vuelve después de cerrar las llaves, y se pone el tubo que sobresale á la izquierda del grabado en comunicación con un tubo capilar L' cuidadosamente graduado. Entre el tubo y el recipiente hay un globo E lleno de mercurio para impedir que penetre aire en el segundo. Con un tornillo metálico que se hace funcionar con el manubrio M se introduce un émbolo P en el mercurio, el cual