

Tesis de Posgrado

Reseña sobre las relaciones existentes entre el calor específico y la constitución de los cuerpos inorgánicos

Tello, Eugenio L.

1915

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química
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:

Tello, Eugenio L.. (1915). Reseña sobre las relaciones existentes entre el calor específico y la constitución de los cuerpos inorgánicos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0107_Tello.pdf

Cita tipo Chicago:

Tello, Eugenio L.. "Reseña sobre las relaciones existentes entre el calor específico y la constitución de los cuerpos inorgánicos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1915.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0107_Tello.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



Reseña sobre las relaciones existentes entre el calor específico y la constitución de los cuerpos inorgánicos.

TESIS

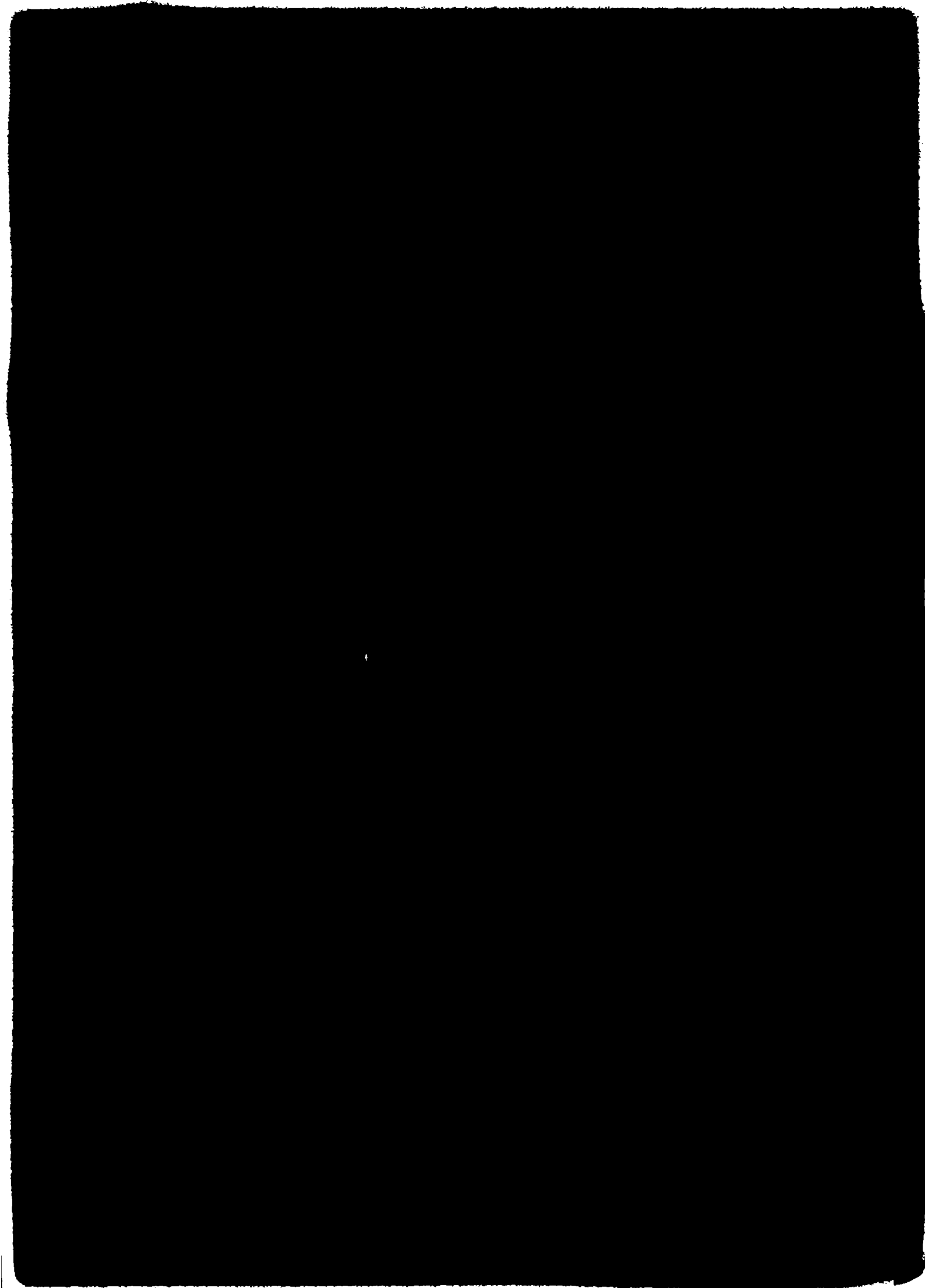
Presentada para optar al grado de Doctor en Química
por el ex-alumno

EUGENIO L.TELLO

PADRINO DE TESIS

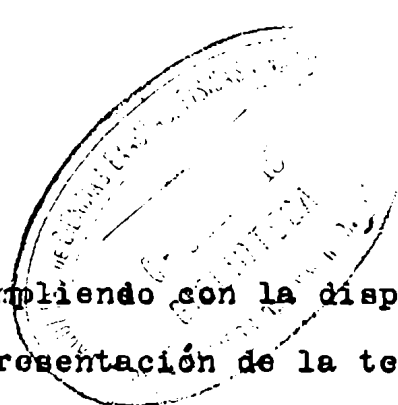
Prof. Doctor Heracleo Damianovich





Señores Consejeros.

Señores Profesores.



Cumpliendo con la disposición del reglamento que exige la presentación de la tesis, someto á vuestra consideración este pequeño trabajo, que no es mas que una tentativa de demostración de las relaciones que existen entre el calor específico y la constitución de los cuerpos; por lo que espero que lo considerareis sin rigor, pues no se escapa á vuestro recto criterio lo difícil del tema, dado los insuficientes conocimientos que se tienen respecto á la estructura de los cuerpos y á la gran labor que se requiere para relacionar esta propiedad á todas las demás propiedades de los cuerpos; relaciones que requieren un estudio y una experimentación muy larga.

Aprovecho la oportunidad que me ofrece la presentación de esta tesis para manifestar mi agradecimiento al doctor Horacio Damianovich por el empeño que ha demostrado en la enseñanza y por el honor que me dispensa al acompañarme en este trabajo.

Igualmente manifiesto mi agradecimiento á todos los señores profesores que han contribuido con su enseñanza y consejos á formarme en la carrera á cuya última prueba me presento.

INTRODUCCION

La elección como tema de tesis, las relaciones que existen entre el calor específico y la constitución de los cuerpos, me fué sugerida por las variaciones y anomalías que se observan en dicha propiedad; tales como el incremento rápido del calor específico de los alógenos con la elevación de la temperatura, el calor específico de las soluciones de electrolitos que es menor que la suma de los calores de los componentes, y en las soluciones diluidas menor que el del agua pura. La variación del calor específico de un cuerpo según que esté amorfo ó cristalizado y según también el estado alotropico en que se encuentre. etc.

Al emlezar este trabajo creí que en ciertos casos me sería posible establecer algunas conclusiones, pero en el trascurso del estudio me he dado cuenta que para alcanzar el objeto que me proponía era necesario relacionar el calor específico á todas las otras propiedades de los cuerpos, lo cual implica una labor muy larga para lo que me he dispuesto de tiempo ni de elementos.

La limitación á los cuerpos inorgánicos la hice para abreviar el tema, lo cual me ha resultado contraproducente pues los cuerpos orgánicos són los que mas se prestan para estudios de esta naturaleza.

En el desarrollo del tema he conciderado á los cuerpos divididos en los tres principales estados, á saber: gaseoso líquido y sólido; estudiando en cada uno de ellos en primer término los cuerpos simples y despues los compuestos.

ESTADO GASEOSO

Antes de tratar del calor específico, haré algunas consideraciones sobre el estado gaseoso.

Sabemos que los gases están formados de moléculas dotadas de un movimiento de traslación muy rápido, por lo que se producen numerosos choques entre si y los objetos con los cuales están en contacto, estos últimos son los que originan la presión de los gases.

Según la teoría cinética el producto de la presión por el volumen, es igual al tercio del producto de la masa de las moléculas por el cuadrado de la velocidad.

$$p v = \frac{1}{3} N m u^2 \quad (1)$$

N número de moléculas m masa de cada molécula

u velocidad de la molécula

Se puede sustituir $N m$ por M , representando esta la masa del gas.

Según la misma teoría la energía de las moléculas es igual a la mitad del producto de la masa molecular por el cuadrado de la velocidad.

$$J = \frac{1}{2} N m u^2 \quad (2)$$

J representa la energía total.

De la fórmula (1) deducimos que $N m u^2 = 3 p v$

De la fórmula (2) se deduce que $N m u^2 = 2J$

y por lo tanto $3 p v = 2J$ ó $p v = \frac{2}{3} J$ (3)

La energía total J , se compone de la energía interna del movimiento de traslación que representaremos con J_u , y de la energía interna de la molécula, es decir de los movimientos de rotación vibración y otros trabajos que efectúan los átomos que componen

la molécula; estos últimos se los reúne bajo el nombre de energía molecular, que la representaremos con el símbolo J_m .

En los gases monoatómicos $J_m = 0$ luego $J_u = \frac{3}{2} pv$ (4)

En efecto, según la fórmula (3) $pv = \frac{2}{3} (J_u + J_m)$.

Siendo $J_m = 0$ tendremos: $pv = \frac{2}{3} J_u$ ó sea: $J_u = \frac{3}{2} pv$.

Pero tenemos que: $pv = ET(C-K)$

E equivalente mecánico del calor; para la gran caloría

$$E = 426,6K \text{ Kgrms}$$

T temperatura absoluta.

C calor específico molecular á presión constante.

K calor específico molecular á volumen constante.

El calor específico á presión constante es igual al calor específico á volumen constante mas el calor gastado en los trabajos de dilatación, este calor es igual al trabajo ($R\frac{1}{E}$ multiplicado por el equivalente térmico (A).

Luego $C = K + AR$ ó $C - K = AR$ pero $A = \frac{1}{E}$ por lo tanto $C - K = \frac{1}{E} R$ de donde se saca $R = E(C - K)$. multiplicando ambos miembros por T tenemos: $RT = ET(C - K) = pv$.

Sustituyendo en la fórmula (4) pv por $ET(C-K)$ tendremos:

$$J_u = \frac{3}{2} ET(C - K) \quad (5)$$

De acuerdo con la teoría cinética, podemos representar la energía de un gas con la siguiente fórmula: $J = ET K$ (6)

Dividiendo la fórmula (5) por la (6) tenemos:

$$\frac{J_u}{J} = \frac{\frac{3}{2} ET(C - K)}{ETK} ; \frac{\frac{3}{2} C - K}{2K} = \frac{3}{2} \times \frac{C}{K} - \frac{K}{K}$$

Haciendo $\frac{C}{K} = k$ tenemos: $\frac{J_u}{J} = \frac{3}{2}(k - 1)$; $J_u = \frac{3}{2}(k - 1)J$ (7)

Deducamos el valor de J_m . En la fórmula (7) sustituyamos J_u por su igual $J - J_m$: $J - J_m = \frac{3}{2}(k - 1)J$; pasando J al otro miembro tenemos:

$$\frac{J - J_m}{J} = \frac{3}{2}(k-1) ; \quad 1 - \frac{J_m}{J} = \frac{3}{2}(k-1) ; \quad -\frac{J_m}{J} = \frac{3}{2}(k-1) + 1$$

$$\frac{3}{2}k - (\frac{3}{2} + 1) = \frac{3}{2}k - \frac{5}{2} ; \quad \text{luego } \frac{J_m}{J} = \frac{3}{2}k - \frac{5}{2} ;$$

$$\frac{J_m}{J} = \frac{5}{2} - \frac{3}{2}k ; \quad \frac{5 - 3k}{2} = \frac{3}{2} - k$$

Por lo tanto: $J_m = \frac{3}{2}(1,66 - k)J$ (8)

k es igual ó menor que $\frac{5}{3}$ pero no mayor.

En los gases monoatómicos $k = \frac{5}{3}$.

Tenemos que considerar dos calores específicos, á presión constante y á volumen constante, que designaremos respectivamente con C_p y K como hemos hecho anteriormente, la relación de estos la designaremos con la letra k ; es decir que $k = \frac{C_p}{K}$; esta fórmula nos permite calcular uno de los calores específicos conociendo el otro.

En ciertos casos en que los trabajos moleculares interiores son despreciables, se puede calcular C_p y K conociendo únicamente k , como tendremos oportunidad de verlo al tratar del fósforo.

k se puede medir por diversos métodos, siendo uno de los mas empleados el de la velocidad del sonido, k está relacionada á este factor por la siguiente ecuación: $V = \sqrt{\frac{P}{M}k}$

V velocidad del sonido.

P presión del gas.

M masa del gas.

V, P, M , se miden directamente.

El valor de K puede ser calculado por otro método, basado en una ley enunciada por Dulong, la cual establece que el trabajo producido por la molécula de un gas á presión constante, cuando se aumenta de un grado su temperatura, es igual para todos los gases. Dulong la enunció de esta manera: El trabajo exterior de dilatación es igual para todos los gases.

Denominando con H este trabajo tenemos:

$$H = \frac{1}{E} apv = \frac{10335 \times 22,32}{426,6 \times 273} = 1,984$$

E equivalente mecánico del calor; $a = \frac{1}{273}$ es el coeficiente de dilatación de los gases.

$P = 10335$, es presión en kilogramos por metro cuadrado de superficie. 22,32 es volumen en litros ocupados por la molécula gaseosa

Según la ley enunciada anteriormente $C - K = 1,984$; por comodidad se pone en general 2 en vez de 1,984

De la fórmula anterior se deduce que: $C = K + 2$ sustituyendo

este valor en la fórmula $\frac{C}{K} = k$ tenemos: $\frac{K+2}{2} = k$; $K + 2 = Kk$

$$2 = K(k-1) \quad \text{luego:} \quad K = \frac{2}{k-1}$$

El calor específico no es una magnitud constante sino que varía con la temperatura, y en las experiencias hechas por diversos físicos, se ha observado que en los gases tiende al valor 6,8 cuando se acercan al cero absoluto.

La elevación de la temperatura aumenta el calor específico, Mallard y Le Chatelier han dado la siguiente fórmula, ⁹⁴permite calcular el valor de K á cualquier temperatura.

$$K = 4,76 + 0,00244 t \quad (9)$$

Esta fórmula es bastante aproximada en la mayoría de los gases á temperatura no muy elevada, rige también á temperaturas altas para los gases simples ó compuestos formados sin contracción; pero para los gases formados con contracción el error que se comete es bastante grande.

Nos es aplicable á los gases del primer grupo á ninguna temperatura.

Consideraremos á los gases divididos en cuatro grupos según el valor de k, de acuerdo con las ideas de Berthelot.

PRIMER GRUPO

Hidrógeno- Oxígeno- Azoe. $C = 6,86$; $k = 4,86$; $k = 1,41$
Estos gases antiguamente reputados de permanentes, son á los que mejor se aplican las leyes y fórmulas anteriormente enunciadas, dados que los trabajos moleculares son escasos, pudiendo despreciarse hasta temperaturas bastante elevadas; sin embargo, diversos agentes físicos, especialmente la temperatura tienen una influencia sensible sobre el calor específico.

Una elevación de temperatura hasta 1000° no produce variación apreciable, pero después á medida que se eleva esta, los calores específicos crecen, disminuyendo por consecuencia k .

Según Berthelot en los gases de este grupo á 4500° (term. aire) el valor de k es igual á 1,165, esto hace prever que elevando la temperatura unos 1000° á 1500° se producirá la disociación de las moléculas, sinó total al menos parcialmente.

El valor de K á temperatura superior á 1600° se puede calcular con la siguiente fórmula:

$$K = 4,86 + 0,0032 \times (t - 1600)$$

El valor medio entre 1600° y t se calcula con una fórmula análoga.

$$K = 4,86 + 0,0016 \times (t - 1600)$$

Según Holborn y Austin á temperaturas bajas el valor C sufriría una pequeña variación, para el azoe y oxígeno estaría representado por la siguiente ecuación:

$$C = K_0(1 + 0,00004 \cdot t)$$

El valor de K está dado á 0°

Hay que tener en cuenta que hasta 300° la apreciación de la variación es difícil, por que es de la misma magnitud de los

errores de experiencia.

Influencia de la presión. - Regnault hizo un estudio al respecto, sobre el aire, hidrógeno y anhídrido carbónico, llegó á la conclusión de que el calor específico es independiente de la presión. Posteriormente Joly hizo una serie de experiencias que contradijeron á las de Regnault.

Lusana que también hizo un estudio detenido sobre algunos gases, alcanzando hasta 106 atmósferas de presión, concluyó que el calor específico varía con ella, y dió una fórmula para calcularlo á presiones superior á la normal.

$$C = a + b(p-1)$$

a y b son dos constantes; p es la presión en atmosferas.

Mallard y Le Chatelier hicieron muchas experiencias alcanzando presiones superiores á 600 atmósferas, y no encontraron variaciones sensibles que pudieran distinguirse de los errores de experiencia, con seguridad, especialmente en los gases de este grupo

Debe tenerse en cuenta que el gas no se encuentre próximo á sus puntos críticos.

Observando el calor específico á volumen constante vemos que se puede considerarlo dividido en dos partes principales:

1º el calor absorbido unicamente por la elevación de la temperatura, que designaremos con K_v .

2º el calor absorbido por los trabajos de disociación, los movimientos vibratorios y rotatorios de los átomos, estos los designaremos con L

La cantidad K_v es constante, puesto que la masa es invariable, L varía con las condiciones físicas y químicas del cuerpo.

Consideremos un gas á una temperatura T, á la presión normal; sabemos que sus átomos están animados de movimientos vibratorios y rotatorios, si manteniendo constante la temperatura com-

primimos al gas, el mayor número de choques que sufren sus moléculas deben tener por efecto disminuir los movimientos de los átomos, y por lo tanto el calor que estos absorben, es decir, que el calor específico disminuye: pero la disminución en los movimientos de los átomos debe ser muy pequeña, y por lo tanto será igualmente pequeña la disminución de la cantidad de calor que estos absorben. Por lo tanto es lógico concluir que el calor que el calor específico es independiente de la presión, siempre que esta no sea muy elevada.

SEGUNDO GRUPO

Cloro.-Bromo.-Iodo.- $C = 8,6$; $K = 6,6$ $k = 1,30$

El calor específico de estos gases es más elevado que el calor de los gases del primer grupo, y valor de k menor, lo que implica que los trabajos moleculares son mayores que en el grupo anterior.

A bajas temperaturas se comportan de una manera análoga al hidrógeno, oxígeno, y azoe, lo cual se debe a que la acción de estas cantidades de calor sobre la fuerza de afinidad, es casi nula, pero a temperaturas elevadas varía mucho, aumentando rápidamente a medida que crece la energía ~~caloria~~ calorífica, hasta el momento en que empieza la disociación.

Se explica este hecho, diciendo que a temperaturas elevadas las moléculas diatómicas se disocian en moléculas monoatómicas; la razón que se da en favor de esta hipótesis, es que hasta 1000° , el cloro sigue la misma ley de dilación que el aire, a partir de esta, el coeficiente de dilatación crece, en una progresión más rápida y la densidad disminuye en la misma proporción.

Hay algunos científicos que niegan que el aumento del coeficiente de dilatación sea debido a la disociación de las moléculas.

entre 1500° y 1800° según las experiencias de Meyer, el cloro se disociaría la mitad, el bromo las dos terceras partes y el yodo totalmente.

El calor específico elevado de estos gases se debe probablemente á los trabajos moleculares, que se producen sin variación en el volumen, hasta el momento en que los trabajos de disociación han alcanzado el máximo de valor, produciéndose entonces la escisión de la molécula, lo que origina la anomalía que se observa en la dilatación.

Algunos científicos no aceptan esta explicación y creen más verosímil atribuir la anomalía citada á la variación del coeficiente de dilatación por causa de la elevación de la temperatura.

En apoyo de las ideas primeramente expuestas se cita el caso del cloro, que al combinarse con el hidrógeno á la temperatura ordinaria, desarrolla 22000 calorías, mientras que efectuando la combinación á 2000° (term. aire) desarrolla 26000 calorías.

Este aumento en las calorías se debe á que á temperaturas bajas parte del calor desarrollado por la combinación es gastado en escindir las moléculas, mientras que á temperatura elevada, el calor gastado en la escisión es menor puesto que muchas moléculas están ya disociadas.

Si se conociera con más exactitud el grado de disociación, y el calor específico de estos gases á temperaturas altas, se podría calcular el valor de la fuerza de cohesión.

Con los datos más ó menos aproximados que se posee, efectuemos estos cálculos.

Yodo.- Tomaremos como temperatura de disociación 1600°.

El calor específico es igual á 13,5; deducidos de las experiencias de Mallard y Le Chatelier sobre la formación del ácido clor-

hídrico en presencia de un exeso de los gases componentes.

La cantidad de calor que absorbe el yodo cuando se eleva la temperatura á 1600° es $13,5 \times 1600 = 21600$ calorías.

Según hemos visto al tratar de los gases del 1º grupo, el valor de Kv es 3; multiplicando 3 por 1600 tendremos el calor absorbido unicamente por la elevación de la temperatura del cuerpo; $3 \times 1600 = 4800$. Restando de las calorías totales que absorbe el sistema, las calorías empleadas en la elevación de la temperatura, tendremos el calor aparente de disociación, digo aparente, por que en dicha cantidad, además del verdadero calor de disociación, está incluido el calor que absorben los movimientos de vibración y rotación de los átomos; estos últimos tienden á la disociación, pero no en la proporción del calor que absorben, en efecto; si asignamos el valor 5 por ej: á la distancia que hay entre el punto fijo al rededor del cual giran los átomos y el centro del átomo, la circunferencia descrita será:

$2\pi R = 31,40$. Si á los átomos les damos la energía necesaria para que aumentado sus movimientos, aumente el radio en una unidad, la nueva trayectoria descrita será: 37,61. Como vemos para aumentar el radio de 1 es decir para alejarse los átomos de una unidad, han tenido que efectuar un aumento en el recorrido de 6,28 unidades y por consecuencia absorber una cantidad de calor proporcional á 6,28.

Boltzman había calculado en 14260 calorías, el calor de disociación de la molécula de yodo.

Sperber que ha efectuado también dichos cálculos ha encontrado 13130 calorías.

Bromo.- Según las experiencias de Meyer, entre 1500° y 1800° el bromo se disocia las dos terceras partes, el calor que absorbe cuando se lo eleva á 1600°, debe ser igual que para el yodo.

Llamemos X al calor de disociación del bromo, para el yodo tendremos la cifra de Sperber. Luego: $\frac{2}{3} X = 13130$.

$$X = \frac{3}{2} 13130 = 19620 \text{ calorías.}$$

De una manera análoga deducimos para el cloro, la cantidad de 26220 calorías, como calor de disociación.

TERCER GRUPO

Mercurio- Argón- Helio- Cinc- Cadmio etc. $C = 5$; $K = 3$; $k = 1,66$

Los valores arriba indicados se refieren especialmente á los tres primeros, pues los metales debido á que tienen el punto de ebullición muy alto, y á las condiciones en que hay que operar la volatilización, hacen difíciles estas experiencias.

El valor 1,66 de k nos indican que son gases de moléculas monoatómicas, como resulta de la igualdad $J_m = 0$ que se obtiene aplicando la formula (8): $\frac{3}{2}$ representa el calor específico verdadero, el gastado en elevar la temperatura unicamente: es decirque: $K = K_v = 3$, esto es lógico puesto que no hay trabajos moleculares.

En efecto, el movimiento rotatorio circular no existe, por que siendo un átomo solo, no hay otro cuerpo ó fuerza que haga equilibrio y por lo tanto no puede girar al rededor de un punto ó centro; tienen movimientos rotatorios sobre si mismos, pero se producen sin absorción ni desprendimiento de calor, por que este movimiento se origina cuando dos moléculas se chocan según una dirección que no es la del diametro, como resulta cuando se golpea en borde de una bola de billar; el movimiento rectilíneo de

traslación se transforma en movimiento de rotación y la energía que hera gastada en aquel, se emplea en este nuevo movimiento.

Hemos visto que en las moléculas poliatómicas el calor tendía á dissociar las moléculas, destruyendo ó mejor dicho neutralizando la fuerza de afinidad, este trabajo no existe en los gases monoatómicos, pues están formados por moléculas que conñtan de un solo átomo y por lo tanto no hay disociación posible.

Probablemente no existen movimientos vibratorios semejantes al de las moleculas poliatómicas, el que exista es debido á los choques que sufren los átomos, por lo tanto es una transformación del movimiento rectilíneo que no produce absorción de calor

No existiendo en las moléculas monoatómicas las causas capaces de absorber calor, es lógico que todo el que se dá á estas moléculas, es gastado en elevar la temperatura.

La cifra 3 representa el calor especifico de todos los gases.

CUARTO GRUPO

Fósforo- arsénico- (gases tretatómicos) $C = 13,4$; $K = 11,4$; $k = 1,175$ á 300°

El valor de k se obtiene experimentalmente; C y K se calculan de la siguiente manera: $\frac{C}{K} = k = 1,175$ pero: $C = K + 2$

luego: $\frac{K+2}{K} = 1,175$ pasando K al otro miembro tenemos:

$$2 = K(1,175-1): \quad K = \frac{2}{0,175} = 11,4$$

Siendo $K = 11,4$; C debe ser igual á $13,4$.

Según Meyer y Biltz á 1700° el fósforo sufre una disociación parcial, y supone que los productos de esta, son una molecula triatomica P_3 y otra monoatómica P es decir que el sistema disociado es: $P_3 + P$, podemos tambien suponer que la tercera parte de la mo-

lécula tetraatómica se disocia en moléculas monoatómicas, el sistema disociado estaria representado por la siguiente fórmula: $\frac{2}{3} P + \frac{1}{3} (P P P P)$, cuya densidad seria igual que en caso anterior.

Lo mas probable es que se disocie en moléculas biatómicas. Efectuemos un cálculo probable de la disociación del fósforo.

Hemos visto al tratar de los alógenos que el yodo á la temperatura de disociación (1600°) absorbía 21600 calorías, de las cuales 4800 eran gastadas en elevar la temperatura, 13300 en la disociación según Sperber, y por lo tanto 3500 en los otros trabajos moleculares.

De una manera análoga podemos calcular el calor de disociación en moléculas biatómicas del fósforo.

La disociación se produce á 1700°, como el calor específico á dicha temperatura no es conocido, lo calcularemos con la fórmula de Mallard. (9)

$$K = 11,4 + 0,00244 \times 1700 = 15,55$$

El calor total que se dá á la molecula es:

$$15,55 \times 1700 = 26430 \text{ calorías}$$

de estas 5100, son gastadas en elevar la temperatura, y á semejanza de lo que sucede en el yodo, supondremos que 4500 calorías son absorbidas por movimientos vibratorios y rotatorios, por lo tanto 16760 son absorbidas por la disociación.

Estas concideraciones se aplican tambien al arsénico y á su ^{semejanza de lo que} sucede con los alogenos que el más denso se disocia á temperatura mas baja, debe suceder lo mismo con el arsénico.

En este caso, asi como al tratar de los alógenos hemos supues-

to por comodidad en el raciocinio que la disociación se produce á una temperatura fija, y que un momento antes de alcanzar dicha temperatura no hay disociación, pero sabemos que en la práctica á partir de un cierto punto, esta, se produce gradualmente á medida que se eleva la temperatura.

GASES COMPUESTOS

En los gases compuestos hay que considerar dos clases; los formados sin contracción y los formados con contracción; es decir que el volumen del compuesto es menor que la suma de los componentes.

En el primer caso siguen las mismas leyes que los gases simples; y el calor específico es igual á la suma de los calores de los componentes; varias combinaciones alogenadas hacen excepción á esta regla.

Acido clorhídrico.- $C = 6,75$ $K = 4,75$ $k = 1,42$

De acuerdo con la regla anteriormente citada deberíamos tener: $C = 7,8$ y $K = 5,8$: que son la suma de los calores específicos de los componentes.

El valor 4,75 de K es igual al de la molécula de hidrógeno, es decir que por el hecho de la combinación, el calor específico del cloro se á vuelto igual al del hidrógeno; esto se debe á que al efectuarse la combinación la molécula de cloro se ha disociado, los trabajos interiores han desaparecido y por lo tanto el átomo a quedado con el calor específico que le corresponde como gas perfecto; al combinarse con el hidrógeno los trabajos moleculares aparecen nuevamente, pero, no son de la misma magnitud que en la molécula del cloro, sino semejantes á los que se producen en la molécula de hidrógeno.

Por analogía podemos extender este raciocinio al ácido bromhídrico y al ácido yodhídrico.

Cloruro de Yodo.- (Cl Y) $C = 8,32$ $K = 6,32$ $k = 1,32$ entre 100° y 200° C y K deberían ser 8,8 y 6,8 respectivamente

En este compuesto el calor específico es menor que la suma de los calores de los componentes y mayor del que corresponde á un gas formado sin contracción; lo cual se debe á; que es muy semejante á los alógenos, puesto que está formado por dos de ellos, pero como los átomos son distintos los trabajos moleculares son un poco menores que en las moléculas del cloro y del yodo, y por esto el calor específico es algo menor.

Con cálculos semejantes á los empleados con yodo se halla que el calor de formación de este gas, es de 13700 calorías, ó sea superior en 460 al calor de formación de la molécula de yodo.

GASES FORMADOS CON CONTRACCIÓN

Estos gases no siguen las reglas hasta ahora citadas, el calor específico del compuesto es menor que la suma de los calores de los componentes.

LA temperatura tiene una influencia mucho mayor que sobre los simples ó formados sin contracción, y por elevación conveniente de ella, el calor específico se hace igual y luego sobrepasa á la suma de los calores de los componentes.

En muchos casos parece tener una influencia grande el grado de condensación; así en los gases en que tres volúmenes se condensan en dos, el calor específico de muchos de ellos, es igual á los tres medios del calor del gas que entra en la combinación con dos átomos, mas el calor específico del otro elemento.

En el cuadro adjunto están en la primera columna los calores hallados experimentalmente, y en la segunda, los calculados mediante la fórmula citada.

H ₂ O	C = 8,66 entre 130° y 250°	3,43 x $\frac{3}{2}$	3,45 = 8,67
N ₂ O	C = 8,76 entre 10° y 210°	3,43 X $\frac{3}{2}$	3,43 = 8,67
NO ₂	C = 8,43 entre 200° y 300°	3,43 X $\frac{3}{2}$	3,43 = 8,67
CO ₂	C = 8,59 entre 25° y 200°	3,43 X $\frac{3}{2}$	3,38 = 8,52
CS ₂	C = 10,0 entre 80° y 230°	4,41 X $\frac{3}{2}$	3,38 = 9,99
SO ₂	C = 9,86 entre 10° y 200°	3,43 X $\frac{3}{2}$	4,41 = 9,55
SH ₂	C = 8,26 entre 10° y 200°	3,43 X $\frac{3}{2}$	4,41 = 9,55

El calor específico del carbóno fué deducido restando del calor del óxido de carbono el del oxígeno, deducción lógica-

Puesto que el óxido de carbono sigue las leyes de los gases simples, lo que induce á suponer que está formado sin contracción en el volúmen y por lo tanto su calor específico es igual á la suma de los calores de los componentes.

Cuatro volúmenes condensados en dos.

$$\text{N H}_3 \quad \begin{cases} C = 8,64 \text{ entre } 20^\circ \text{ y } 210^\circ \text{ (R)} \\ C = 8,51 + 0,0053 t \text{ entre } 20^\circ \text{ y } 200^\circ \text{ (W)}. \end{cases}$$

$$\text{P Cl}_3 \quad C = 18,6 \text{ entre } 110^\circ \text{ y } 246^\circ.$$

$$\text{As Cl}_3 \quad C = 20,3 \text{ entre } 150^\circ \text{ y } 268^\circ$$

En el amoníaco el calor específico es una vez y media menor que la suma del calor de los componentes, mientras que en el tricloruro de fósforo y arsénico es mayor que la suma de los calores de los componentes.

Estas diferencias se deben á que los trabajos moleculares son muy grandes, especialmente en los dos últimos cuerpos.

Cinco volúmenes condensados en dos.-

Si Cl ₄	C=22,4	entre	90°	y	234°
Sn Cl ₄	C = 24,8	"	149°	"	274°
Ti Cl ₄	C = 24,4	"	162°	"	274°

El calor específico es un poco mayor que la suma de los calores de los componentes.

VAPORES SATURADOS

Los vapores saturados se comportan de una manera muy distinta de los gases, si bien que físicamente están incluidos en dicha categoría, pero debido á que se encuentran cerca de su punto de licuación, sufren grandes variaciones y de diverso sentido, lo que origina variaciones en el calor específico, que á primera vista parecen ilógicas y que durante mucho tiempo permanecieron ignoradas, como sucede en ciertos gases que al pasar al estado de vapores saturados el calor específico se vuelve negativo.

Supongamos tener en un recipiente un vapor saturado, si calentamos de un grado al vapor, dejando todo en las mismas condiciones, este deja de ser saturante; entonces es necesario comprimirlo á una cierta presión, pero la compresión desarrolla calor, y si la cantidad de calor desarrollada es mayor que la necesaria para elevar de un grado la temperatura, el vapor, está sobrecalentado, y por lo tanto deja de ser saturante, para que vuelva á dicho estado, es decir para que la temperatura se eleve de un grado solamente hay que quitarle calor, luego el calor específico es negativo.

Cuando la compresión desarrolla la cantidad de calor necesario para elevar la temperatura de un grado, el calor específico es nulo, puesto que no hay que darle calor al vapor.

por último cuando la compresión no desarrolla la cantidad

necesaria para elevar de un grado la temperatura hay que darle calor, luego el calor específico es mayor de cero, es decir positivo.

A continuación se encuentran los calores específicos de algunos vapores saturados.

Vapor de Agua.-	Segun Clausius	Segun Callendar
	a 0° = - 34,34	a 0° = - 30,24
	" 20° = - 30,36	" 20° = - 27,04
	" 40° = - 27,02	" 40° = - 24,32
	" 60° = - 25,02	" 60° = - 22,01
	" 80° = - 22,50	" 80°
	" 100° = - 20,34	" 100° = - 18,50
	" 120° = - 18,38	" 120°
	" 140° = - 16,63	" 140° = - 16,11
	" 160° = - 14,98	" 160°
	" 180° = - 13,55	" 180° = - 14,42
	" 200° = - 12,15	" 200° = - 13,50

Como vemos estas dos series de valores son bastantes distintas, debido á que dichos autores han empleado fórmulas diferentes.

Clausius ha empleado la siguiente fórmula :

$$C = \frac{d}{dt} \frac{l}{T} - \frac{k}{T^2} \quad (10)$$

l calor total de vaporización.

k calor latente de vaporización.

T temperatura absoluta.

$l = 606,5 + 0,305 t$ según Regnault; $k = 607 - 0,708 t$ según Clausius.

El calor específico disminuye á medida que se eleva la temperatura, lo que hace esperar que llegará un momento en que el calor específico será nulo.

d significa derivada.

Sustituyendo en la fórmula(10) los símbolos por sus valores tenemos: que á 520° Ce = 0 en efecto:

$$Ce = 0,305 - \frac{607 - 0,708 \times 520}{793} = 0$$

Pero según los estudios y experiencias de duhem y Matias á la temperatura crítica, es decir á 365° Ce = -∞, lo cual nos dice que para el vapor de agua, el valor de C = 0, no existe.

Sulfuro de Carbono.- Asignemos á 1 el valor dado por Regnault, se obtiene para el calor específico los siguientes valores:

á 0°	Ce = -13,19	80°	Ce = -10,87	120°	Ce = -10,41
" 40°	Ce = -12,16	100°	Ce = -10,64	150°	Ce = -10,03

Tetracloruro de Carbono.-

á 0°	Ce = -6,78	80°	Ce = -1,85	127°	Ce = 0,00
" 40°	Ce = -4,00	120°	Ce = -0,31	160°	Ce = 0,92

Estos valores no són exactos sino mas ó menos aproximados.

Aunque el tema elegido se refiere á química inorgánica creo conveniente hacer una breve reseña de los cuerpos orgánicos, lo que facilitará mucho las conclusiones á que se llega.

en el siguiente cuadro se encuentra el calor específico de algunos gases orgánicos.

CH ⁴	9,49	1,9	
C ₂ H ₆	17,60	2,20	
CHCl ₃	19,00	3,8	entre 117° y 228°
CH ₃ OH	14,70	2,45	" 100° " 225°
C ₂ H ₅ OH	20,80	2,31	" 110° " 220°
C ₂ H ₅ Cl	17,80	2,22	" 20° " 190°
C ₂ H ₅ Br	20,70	2,58	
C ₃ H ₅ N	23,40	2,34	" 116° " 221°
C ₂ H ₃ O ₂ C ₂ H ₅	35,50	2,53	" 115° " 220°
C ₃ H ₆ O	23,90	2,39	" 129° " 233°

$C_2H_5OC_2H_5$	35,50	2,35	entre 70° y 225°
$C_2H_5SC_2H_5$	36,10	2,40	" 120° " 225°
$C_4H_9C_3$	35,10	2,06	á 101°
C_6H_6	29,25	2,43	entre 116° y 218°

A es el calor específico á presión constante

B es el calor específico que le corresponde á cada átomo.

Observado este cuadro se nota que el calor específico es independiente de la constitución química, y es con bastante aproximación igual al producto del número de átomos por 2,40.

Debemos hacer notar esto; que generalmente la mayoría de los autores consideran á la cantidad 2,40 como calor específico verdadero de los átomos; y sin embargo observando, la columna B del cuadro anterior, se nota que hay cuerpos á los cuales les corresponde un calor atómico menor de 2,40

Esto nos indicaría que no se puede tomar á la cantidad 2,40 como calor específico atómico verdadero, sería mas lógico con cederar como tal á 1,5 calorías y lo que falta para llegar háta la cantidad obtenida experimentalmente sería el calor absorbido por los trabajos moleculares.

Conclusiones, -De todo lo dicho hasta ahora resulta que el calor específico no dá ideas bastantes precisas sobre la estructura molecular de los gases, puesto que hemos visto que gases de naturaleza completamente distinta tienen el calor específico muy parecido, ejemplos tenemos en el eter sulfhídrico, isopentane y otros varios gases.

Sin embargo en el caso de los gases simples nos indica si están formados por moléculas monoatómicas ó poliatómicas; también en los

compuestos cuyo calor específico es muy elevado y que varía rápidamente con la temperatura, nos puede dar una idea bastante precisa sobre el calor de formación de la molécula poliatómica, como resulta con los alógenos, fósforo etc.

-ESTADO LÍQUIDO-

El estado líquido tiene algunas analogías con el estado gaseoso, las soluciones diluidas se asemejan mucho más a este; como en los gases, las moléculas están animadas de movimientos de traslación, pero de un recorrido mucho más pequeño, dado el poco volumen que ocupa el líquido, en cambio el número de choques que sufre cada molécula es mucho mayor.

Existe una diferencia capital y es que las moléculas se atraen unas a otras y cada una está constantemente bajo la influencia de las fuerzas de atracción de las moléculas que la rodean; debido a esto es que los trabajos producidos por el calor son mayores que en los otros estados, y por lo tanto mayor el calor específico y las variaciones que sufre por causa de la elevación de la temperatura. Con respecto a esto haremos algunas observaciones sobre el agua y mercurio solamente.

Agua.- De Luc, Flaugerges y Ure fueron los primeros en indicar que el calor específico del agua decrece con el aumento de la temperatura, posteriormente Neuman hizo diversas experiencias y encontró al contrario que aumenta; más tarde Regnaud confirmó esta aseveración y dió una fórmula para calcularlo a cualquier temperatura.

Diversos experimentadores hicieron muchas experiencias que contradijeron las experiencias anteriores: Brusch^{dijo} que el calor específico decrece de 0° a 3,4 siendo a esta temperatura igual a 0,998 calorías, a partir de 3,4 aumenta hasta 12° para disminuir nuevamente hasta 30° en que tiene el valor de 0,987

Valten de sus experiencias dedujo que el valor mínimo(0,9734) se encuentra á $43^{\circ}5$ y el máximo á 104°

Roulan en una serie de determinaciones sobre el equivalente mecánico del calor, encontró que el calor específico disminuía con el aumento de la temperatura, llegando al mínimo á 30° , aumentando en seguida lentamente.

Según Bartoli y Strassiatì el mínimo se halla alrededor de los veinte grados, ellos consideraban $C=1$ á quince grados.

Dieterich llegó á la conclusión de que el valor mínimo (0,9872) se encuentra á 30° , considerando $C=1$ á 0°

Ludin ha encontrado el valor mínimo á 25° y el máximo á 85° . Posteriormente Callendar y Barnes encontraron el valor mínimo á 40° .

Ademas de las experiencias citadas se han hecho muchas por diversos experimentadores, pero en general no concuerdan unas con otras.

Prescindiendo por un momento de las experiencias veamos lo que se deduce de las observaciones generales sobre el calor específico.

Como hemos visto hasta ahora y veremos también más adelante, en general el calor específico es inversamente proporcional á la densidad; luego en el agua debe disminuir de 0° á 4° alcanzando el valor mínimo á esta temperatura, puesto que la densidad es máxima, á partir de 4° debe aumentar con la temperatura puesto que la densidad disminuye. Por otra parte debemos tener en cuenta que según los estudios de Sutherland y de otros físicos el agua está formada por moléculas asociadas, es decir que dos moléculas se unen y comportan como si fueran una sola; el calor tiende á disociar estos sistemas y cuanto más elevada es la temperatura tanto mayor es el trabajo de desagregación, que al principio se produce sin modificar

el volúmen ni la estructura, hasta que llega el momento de la disociación de la molécula doble.

Mientras se efectúa el trabajo interior de desagregación, el calor específico debe aumentar con la temperatura, alcanzando el valor máximo en el momento en que empieza la escisión de la molécula compleja.

Mercurio.- La capacidad calorífica del mercurio disminuye con el aumento de la temperatura, produciéndose la anomalía de disminuir la densidad y el calor específico; esta anomalía se explica de la siguiente manera: al ^{dar} calor al mercurio se eleva su temperatura y se dilata de una cierta cantidad l , para producir una nueva dilatación igual á l , no debemos darle la misma cantidad de calor, sino menos, pues de acuerdo con la ley de Newton, la fuerza de atracción es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia, luego la fuerza de atracción á disminuido, puesto que la distancia ha aumentado con la primera adición de calor y por lo tanto para producir una dilatación igual á la anterior hay que darle menos calor.

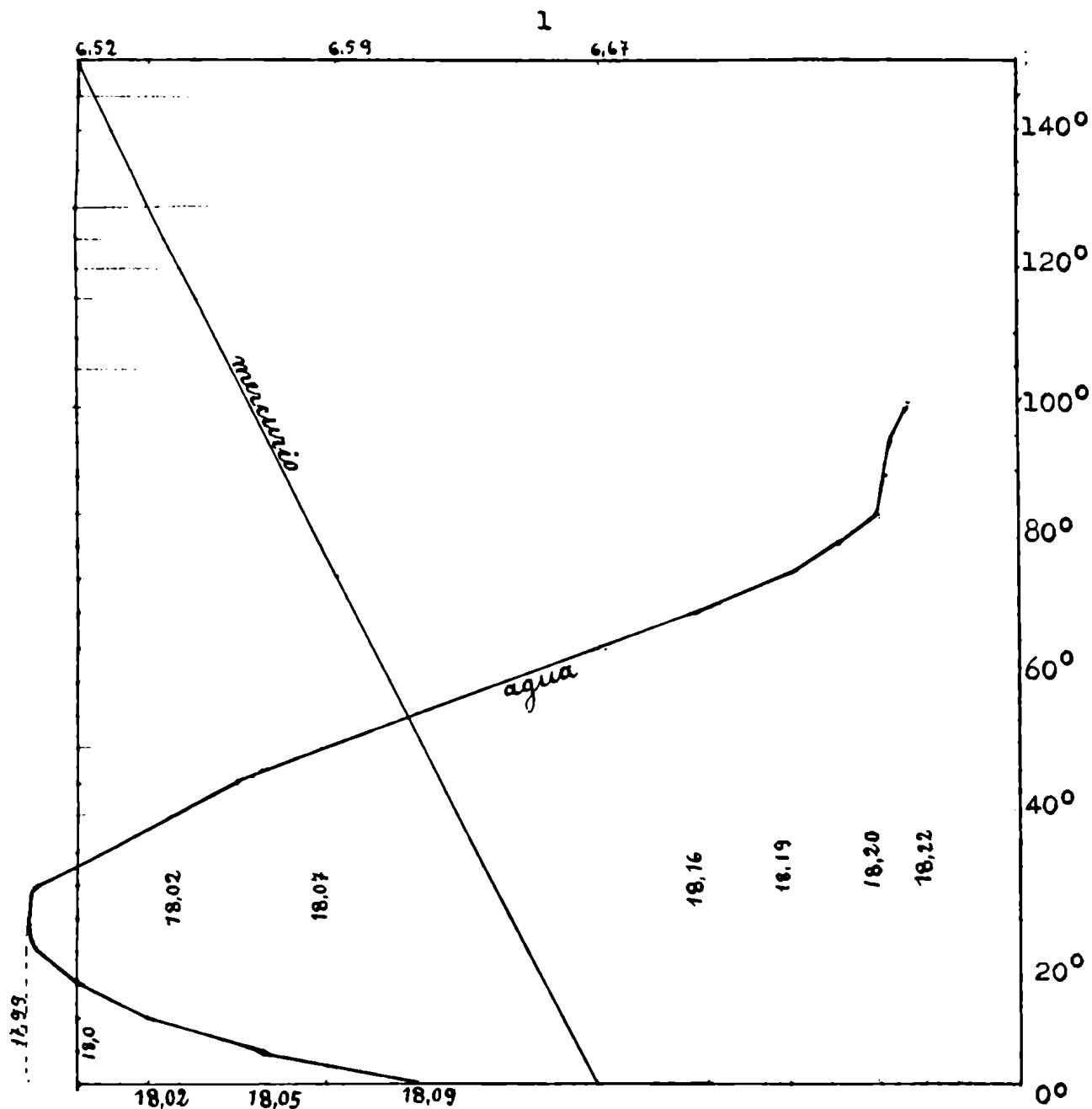
Debemos recordar que según Siedentopf en el mercurio las moléculas están asociadas, lo cual es un factor que tiende á aumentar el calor específico, pero el calor absorbido por los trabajos de disociación de las moléculas complejas debe ser muy pequeño y por lo tanto no puede contrarrestar la disminución producida por la dilatación.

diversos autores han dado fórmulas que indican que indican la variación del calor específico con la temperatura.

En la gráfica adjunta se encuentra representada la variación del calor específico del agua según las experiencias de Ludin y la del mercurio según Naccari.

Se observa que el calor específico disminuye de 0° hasta 25° á partir de esta aumenta paulatinamente hasta 85° en que empieza una variación rápida hasta 100° .

En el mercurio se observa una disminución regular con el aumento de la temperatura.



Cuerpos Simples

Clóro	8,03	entre	0°	y	24°
Oxígeno	11,10	"	-183°	"	-200°
Nitrógeno	12,04	"	-196°	"	-208°
Bromo	17,53	"	- 7°	"	58°
Iodo	27,50	"	110°	"	180°
Fósforo(P ₂)	12,70	"	50°	"	100°

Azufre (S ₂)	14,98	entre	120°	y	150°	P
	18,00	"	160°	"	200°	Du
	20,80	"	200°	"	233°	Du
	21,90	"	233°	"	264°	Du
Mercurio	6,60	á	0°			
Galio	5,60	á	120°			B
Estaño	7,51	entre	250°	y	350°	P
Bismuto	7,55	"	280°	"	380°	P
Plomo	8,32	"	350°	"	450°	P
Potasio (K ₂)	19,50	á mas de	60°			Jo
Plata (Ag ₂)	16,20	" " "	900°			Pi
Aluminio	8,40	á	650°			Pi

Como se ve en el cuadro, el calor específico de los elementos no metálicos es un poco mayor del doble que al estado gaseoso.

En cambio en los metales no es elevado, siendo un poco mayor que al estado sólido.

Cerpos Compuestos

Agua	18,00					
Anhidrido Sulfuroso	20,30					R
Sulfuro de Carbono	18,10	entre	0°	y	50°	R
Bicloruro de Azufre	27,30	"	10°	"	15°	R
Amoníaco	14,90	á	0°			
Tricloruro de Fósforo	27,30	entre	10°	"	15°	R
Tricloruro de Arsénico	31,80	"	0°	"	20°	R
Tetracloruro de Silicio	32,40	"	10°	"	15°	O
Tetracloruro de Titano	36,80	"	0°	"	20°	R
Acido Sulfúrico	31,20	0,07t				M

Acido Cloro Sulfúrico	37,40	entre	15°	y	80°	
Acido Nítrico	28,00					Hs
Nitrato de Potasio	33,50	"	360°	"	435°	P
Nitrato de Sodio	35,90	"	320°	"	430°	P
Cloruro de Plomo	28,80	á	485°			
Ioduro de Plomo	29,70	"	375°			

Observando el calor específico de las sales, se nota que al estado líquido es superior en 19 calorías sobre el estado sólido, pero de estos cuatro casos no se puede generalizar ninguna conclusión.

En el cuadro adjunto se encuentra el calor específico que corresponde á cada átomo, en el supuesto de que se repartiase por partes iguales.

Agua	6,00	Acido Sulfúrico	4,45
Anhidrido Sulfuroso	6,66	Acido Cloro Sulfúrico	5,34
Sulfuro de Carbono	6,03	Acido Nítrico	5,60
Bicloruro de Azufre	9,10	Nitrato de Potasio	6,70
Amoníaco	3,72	Nitrato de Sodio	7,08
Tricloruro de Fósforo	6,82	Cloruro de Plomo	9,60
Tricloruro de Arsénico	7,95	Ioduro de Plomo	9,90
Tetracloruro de Silicio	6,48	Tetra Cloruro de Titano	7,36
Tetracloruro de Estaño	7,30		
Tetracloruro de titano	7,36		

De este cuadro se deduce que el calor atómico de los elementos que componen estos líquidos no guarda relación con el grado de condensación de las moléculas ni con la densidad del líquido.

SOLUCIONES Y MEZCLAS)

Parece lógico suponer que el calor específico de una mezcla es igual á la suma de los valores de los componentes, la experiencia

ha demostrado que en muchos casos es así, pero en otros que también son numerosos es mejor que la suma de los calores de los componentes, esto sucede en los líquidos que al mezclarse, en parte se combinan ó forman asociaciones moleculares.

Marignac demostró que las soluciones de bromo, iodo y fósforo y azufre en el sulfuro de carbono son normales, es decir que el calor específico de la mezcla es igual á la suma de los calores de los componentes.

El azufre ofrece una particularidad y es que las soluciones concentradas son normales y no las diluidas cuyo calor específico decrece con la dilución.

A continuación se encuentra la fórmula dada por Marignac para calcular el calor específico de las soluciones de azufre en sulfuro de carbono

$$C = C' + N C'' \quad (11)$$

C calor específico de la solución.

C' igual calor específico del azufre.

C'' igual calor específico del sulfuro de carbono.

N igual número de moléculas de sulfuro de carbono.

Determinando experimentalmente C se puede calcular C' suponiendo que C'' sea constante, de esta manera ha calculado Marignac la variación del calor específico del azufre en solución.

He aquí algunos valores de C'.

En la columna n está el número de moléculas de sulfuro de carbono que hay por cada átomo de azufre.

n	C	C'	n	C	C'
1	24,7	6,6	4	79,9	5,5
2	42,8	6,6	10	186	5,0

SOLUCIONES ACUOSAS

En las soluciones debemos conciderar dos clases, las soluciones de electrolitos y las de no electrolitos, en estas últimas el calor específico se puede calcular mediante la regla de las mezclas, aplicando la fórmula siguiente:

$$C = \frac{100+C'}{100+m} \quad (12)$$

C igual calor específico de la solución

C' igual calor específico de la sustancia.

m igual peso molecular de la misma.

Los valores así calculados son bastantes exactos.

En las soluciones de electrolitos no es posible aplicar la regla de las mezclas, debido á las acciones que ejerce el disolvente sobre el cuerpo disuelto; á la disociación de este y á las combinaciones con el disolvente; sin embargo se han hecho numerosas tentativas con el objeto de abarcar en un enunciado general las variaciones del calor específico de las soluciones de electrolitos con la variación de la dilución.

Mathias propuso la siguiente fórmula:

$$C = \frac{a+n}{b+n} C'$$

a y b son dos contantes cuyo valor depende de la naturaleza de la sustancia.

n número de equivalentes del disolvente que enciñran un equivalente del cuerpo disuelto.

C' calor equivalente del disolvehte; en el caso de las siluciones acuosas es igual á 1

Esta fórmula no es general, tiene muchas excepciones, se aplica con mas exactitud á las soluciones de no electrolitos.

Schuller ^{dió} esta otra fórmula: $C = \frac{100 + pk}{100 + p} r$

p cantidad de sustancia por 100 de disolvente

k calor específico del cuerpo

r es una constante menor que la unidad, varía de una sal á otra.

Esta fórmula no es mas que una modificación de la (12) y como ha heco observar Thomsen r no es constante varía en la misma sal con la dilución, tendiendo hacia el valor 1 y pudiendo considerarse tal en las soluciones diluidas.

De la obra de Smiles (1) he sacado la fórmula citada á continuación, que permite calcular el calor específico de las soluciones de electrólitos; y algunos calores calculados con ella.

Sea M el peso molecular del agua.- N el número de moléculas.-

C_1 el calor específico del agua.- n número de moléculas de sal.-

C_2 calor específico elemental de los grupos conteniendo agua no

disociada.- C_3 calor específico elemental de los grupos conte-

niendo agua disociada.- a número de moléculas de agua afectadas

por una molécula de sal no disociada.- a_1 número de moléculas de a₃

agua afectadas por una molécula de sal disociada.- p número de mó-

culas de sal disociadas.- C calor específico molecular de la solución.-

$$C = C_1 \left[MN - a(n-p) \times M - ap M + C_2 (m + a M)X(n-p) + C_3 (m + a \times \times M)p \right]$$

$$C = C_1 M N + (C_2 m + C_2 a M - C_1 a M)X(n-p) + (C_3 m + C_3 a_1 M - C_1 a_1 M)p$$

Haciendo $C_2 m + C_2 a M - C_1 a M = A$

$$C_3 m + C_3 a_1 M - C_1 a_1 M = B$$

Tenemos: $C = C_1 M N + A(n-p) + Bp$

Cuando $n=1$; $C = C_1 M N + A - Ap + Bp$ (13)

A y B son dos constantes para una misma sal.

p es el grado de disociación de la sal.

Haciendo $A + H = B$ tenemos:

$$C = C_1 M N + A + Hp$$

Esta fórmula nos dice que el calor específico molecular de una solución, es igual al calor específico del agua mas la constante A mas el producto del grado de disociación por la constante H.

B y H son cantidades negativas.

He aqui algunos calores específicos calculados con esta fórmula

CLORURO DE SODIO

$$A = 39 \quad H = -70$$

N	Cl Na	H ₂ O	p	C(calculado)	C(observado)
10	58,5	180	0,42	189,6	188,5
20	58,5	360	0,544	361,0	361,0
30	58,5	540	0,631	536,1	536,0
50	58,5	900	0,668	892,2	892,0
100	58,5	1800	0,729	1788,0	1788,0
200	58,5	3600	0,780	3584,4	3578,0

HIDRATO DE SODIO

$$A = 32 \quad H = -65,6$$

N	Na O H	H ₂ O	p	C(calculado)	C(observado)
30	40	540	0,602	533	533
50	40	900	0,696	886	815
100	40	1800	0,775	1781	1711
200	40	3600	0,824	3578	3578

A continuación se encuentra el valor de B para algunas sales

B	B	B
Cl Na -31	NO ₃ Na -20	$\frac{1}{2}$ Ba Cl ₂ -55
Cl K -53	NO ₃ K -42	$\frac{1}{2}$ (NO ₃) ₂ Ba -45

B		B		B	
Na OH	-33,6	NH ₄ Cl	-23,1	H Cl	-37
K OH	-51,0	$\frac{1}{2}$ Sr Cl ₂	-59,4		

Esta fórmula como se ve en los ejemplos citados dá en general valores exactos.

El calor específico de las soluciones de electrolitos es menor que la suma de los calores del agua y de la sal disuelta, y en las soluciones diluidas es menor que el calor específico del agua pura.

En los cuadros adjuntos se encuentra la diferencia entre el calor específico de la solución y la suma de los calores del agua y de la sal disuelta.

En la columna N se encuentra el número de moléculas de agua por una de sal.

En la C está el calor específico molecular de la solución.

En la D la diferencia entre el calor específico de la solución y el de el agua y la sal.

HIDRATO DE SODIO

N	C	D	N	C	D
5	108(Tello)	0	40	706(Tello)	-32
10	193,2 H	-4,80	50	882,5 H	-35,5
15	272,2(Tello)	-15,8	75	1329 (Tello)	-39
20	357 "	-21	100	1779 "	-39
25	445 "	-23	150	2679 "	-39
30	533 H	-25	200	2578 H	-40

Hammerl ha dado la siguiente fórmula para calcular el calor específico en estas soluciones.

$$C = 18n - 0,43 + \frac{159,85}{n} - \frac{235,77}{n^2}$$

Esta fórmula no es exacta, dá valores bastantes aproximados en las soluciones medianamente diluidas, pero no en las muy diluidas, con las cuales el error es bastante grande.

HIDRATO DE POTASIO

N	C	D	N	C	D
5	101(Tello)	-7	40	698(Tello)	-40
10	185,7 "	-12,3	50	875 H	-43
15	265,4 "	-22,6	75	1321(Tello)	-47
20	351(Tello)	-27,0	100	1770 H	-48
25	437 "	-31,0	150	2665(Tello)	-53
30	522 H	-36,0	200	3565 "	-53

Una fórmula análoga á la anterior ha dado hammerl, para calcular el calor específico.

$$C = 18n - 28,08 + \frac{421,11}{n} - \frac{1027,74}{n^2}$$

Da valores bastantes concordantes con los determinados experimentalmente

SOLUCIÓN DE AMONIACO

N	C	D	N	C	D
25	456(Tello)	-1,6	75	1365(Tello)	8,4
30	555 "	8,4	100	1815 T	8,4
40	735 "	8,4	150	2715(Tello)	8,4
50	915 "	8,4	200	3715 "	8,4

El calor de estas soluciones exede en 8,4 unidades al calor del agua y amoniaco.

COLORURO DE SODIO

N	C	D	N	C	D
10	188,5 T	-4,5	50	892 T	-20,5
15	274,7(Tello)	-8,8	75	1339(Tello)	-23,5
20	361,0 T	-11,8	100	1788 T	-24,5
25	447,5(Tello)	-15,0	150	2680(Tello)	-32,5
30	536,0 T	-16,5	200	3578 T	-34,5
40	714,0(Tello)	-18,5			

El calor específico de estas soluciones se puede calcular con las siguientes fórmulas:

$$C = 17,87N \quad \text{ó también} \quad C = \frac{18^2 N}{18 + \frac{V}{N}} K$$

El calor específico calculado con cualquiera de las dos fórmulas es bastante exacto.

C calor específico molecular de la solución

N número de moléculas de agua

V volumen de la molécula de cloruro de sodio sólido

K calor específico del cloruro de sodio sólido

COLORURO DE POTASIO

N	C	D	N	C	D
15	271(Tello)	-11,9	50	881 T	-31,9
20	358 "	-14,9	75	1323(Tello)	-39,9
25	445 "	-17,9	100	1771 "	-41,9
30	531 "	-21,9	150	2667 "	-45,9
40	702,5 J	-30,9	200	3564 "	-48,9

CORURO DE AMONIO

N	C	D	N	C	D
10	184,5(Tello)	-15,5	75	1336(Tello)	-34
15	270("	-20,0	100	1783 M	-37
20	356 "	-24,0	150	2686(Tello)	-34
25	442 M	-28,0	200	3588 M	-32
30	531(Tello)	-29	40	710(Tello)	-30
50	889 "	-31,0			

Los valores de D aumentan (en valor absoluto) con la dilución hasta 100 moléculas de agua, a partir de esta cantidad disminuyen con el aumento de la dilución.

CLOURO DE CALCIO

N	C	D	N	C	D
10	180 M	-18,2	50	858 M	-60,2
15	266 M	-22,2	75	1303 (Tello)	-65,2
20	340 (Tello)	-28,2	100	1750 M	-68,2
25	422 M	-46,2	150	2648 (Tello)	-70,2
30	510 (Tello)	-48,2	200	3544 "	-74,2
40	683 "	-55,2			

NITRATO DE SODIO

N	C	D	N	C	D
10	203,8 (Tello)	- 0	50	904 R	- 18,7
15	289, "	- 3,7	75	1347 (Tello)	- 25,7
20	375 "	- 7,7	100	1791 R	- 31,7
25	461,7 R	- 11	150	2693 (Tello)	- 29,7
30	550 (Tello)	- 12,7	200	3593 "	- 29,7
40	727 "	- 15,7			

NITRATO DE POTASIO

N	C		D	N	C	D
25	458,4	T	-15,1	75	1347 (Tello)	-26,5
30	547	(Tello)	-16,55	100	1793 "	-30,5
40	724	"	-19,5	150	2698 "	-34,5
50	901	"	-22,5	200	3585 "	-38,5

NITRATO DE AMONIO

N	C		D	N	C	D
5	118,4	T	-4,9	40	732 (Tello)	-21,3
10	197	(Tello)	-16,3	50	912 "	-21,3
15	296	"	-17,3	75	1356 "	-27,3
20	376	"	-17,3	100	1803 "	-30,3
25	465	"	-18,3	150	2700 "	-33,3
30	554	"	-19,3	200	3595 "	-38,3

NITRATO DE CALCIO

N	C		D	N	C	D
10	215	M	-5,0	50	901 M	-39
15	297	M	-13	75	1345 (Tello)	-45
20	382	(Tello)	-18	100	1790 M	-50
25	466	M	-24	150	2685 (Tello)	-55
30	553	(Tello)	-27	200	3580 M	-60
40	727	" "	-33			

CARBONATO DE SODIO

N	C		D	N	C	D
25	481	M	3,6	75	1350 (Tello)	-27,6
30	575	(Tello)	7,6	100	1790 ""	- 37,6
40	736	" "	-17,6	150	2686 ""	- 41,6
50	909	M	-18,6	200	3580 ""	- 47,6

CARBONATO DE POTASIO

N	C	D	N	C	D		
25	448(Tello)	-31	75	1325(Tello)	-54		
30	534	"	-35	100	1770	"	-59
40	707	"	-42	150	2665	"	-64
50	880	"	-49	200	3560	"	-69

SULFATO DE SODIO

N	C	D	N	C	D
40	738(Tello)	-14,4	100	1795 M	-37,4
50	911 M	-21,4	150	2688 (Tello)	-44,4
75	1348 (Tello)	-34,4	200	3582 M	-50,4

SULFATO DE POTASIO

N	C	D	N	C	D	
50	880 (Tello)	-53	150	2664 (Tello)	-69	
75	1327	"	-56	200	3558 M	-75
100	1769	"	-64			

SULFATO DE AMONIO

N	C	D	N	C	D	
15	297 M	-19	50	906 M	-40	
20	382 (Tello)	-24	75	1352 (Tello)	-44	
25	467 M	-29	100	1798 M	-48	
30	555 (Tello)	-31	150	2693 (Tello)	-53	
40	732	"	-34	200	3587 M	-59

SULFATO DE COBRE

N	D	D	N	C	D
50	891 M	-37,2	150	2675 (Tello)	-52,2
75	1336(Tello)	-42,2	200	3572 M	-56,2
100	1780 M	-48,2			

SULFATO DE ALUMINIO

N	C	D	N	C	D
75	1422 M	-5	200	3644 (Tello)	-33
100	1860 (Tello)	-17	300	5430 "	-39
150	2750 "	-27	600	10830 "	-39

ACIDO NITRICO

N	C	D	N	C	D
5	110 M	-8	40	714 B	-34
10	186 T	-21	50	894 (Tello)	-34
15	277 Tello)	-22	75	1344 "	-34
20	363 "	-25	100	1794 T	-34
25	450 M	-28	150	2696 (Tello)	-34
30	538 (Tello)	-30	200	3594 "	-34

Con excepción de los primeros términos el calor específico se puede obtener con el siguiente cálculo: $C = 18n - 5$

SALES DOBLES

SULFATO DE MAGNESIO Y CLORURO DE SODIO

N	C	D	N	C	D
30	549 (Tello)	-30	100	1788 (Tello)	-51
40	724 "	-35	150	2684 "	-55
50	902 "	-37	200	3583 "	-59

CLORURO DE CALCIO Y NITRATO DE SODIO

N	C	D	N	C	D
30	544 (Tello)	-38	100	1788 (Tello)	-53
40	715 "	-46	150	2687 "	-54
50	891 "	-50	200	3531 "	-55
75	1339 "	-52			

CLORURO DE AMONIO E HIDRATO DE POTASIO

N	C	D	N	C	D
30	562 (Tello)	-11	100	1808 (Tello)	-25
40	718 "	-15	150	2706 "	-27
50	914 "	-19	200	3605 "	-28
75	1361 "	-22			

CLORURO DE POTASIO Y SOLUCION DE AMONIACO

N	C	D	N	C	D
30	547 (Tello)	-14	100	1789 (Tello)	-32
40	721 "	-20	150	2686 "	-35
50	897 "	-24	200	3583 "	-38

Observando estos cuadros se nota que el calor específico de las soluciones de mezclas de sales es aproximadamente la media de los calores específicos de las soluciones considera-

das por separado.

El calor específico de las soluciones de cloruro de amonio e hidrato de potasio y la de cloruro de potasio y amoníaco debería ser igual en las dos soluciones, sin embargo no sucede así habiendo diferencias apreciables, esto se debe á que en las soluciones primeramente citadas cuando son recién preparadas es una mezcla de cloruro de amonio, cloruro de potasio, hidrato de amonio e hidrato de potasio, en cantidades variables. Cuando la solución ha quedado mucho tiempo los calores específicos se asemejan mucho mas especialmente en las soluciones diluidas.

A continuación se encuentran cuatro determinaciones de calor específico de una solución á los cuatro días de haber sido preparada habiendo permanecido en un frasco bien tapada.

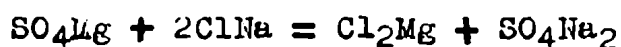
COLORURO DE AMONIO E HIDRATO DE POTASIO

N	C	N	C
100	1795 (Tello)	175	3144 (Tello)
150	2694 "	200	3594 "

Si la determinación del calor específico fuera una operación que se pudiera efectuar con mucha exactitud sería un método para determinar los cambios de radicales, las asociaciones y otros fenómenos que se producen en las mezclas de soluciones salinas; pero esto, no es posible pues las diferencias de una determinación á otra son lo bastante grandes para hacer imposibles estas observaciones, aún empleando los procedimientos calorimétricos mas perfectos; pongamos un ejemplo: tomemos

una molécula de sulfato de magnesio disuelta en 50 moléculas de agua y dos moléculas de cloruro de sodio disueltas en 50 moléculas de agua, mezclamos estas dos soluciones, el calor específico de esta mezcla (que llamaremos A) es de 1796 calorías. Consideremos otra solución de sulfato de sodio y cloruro de magnesio hecha en la misma forma que la anterior (sea B) supongamos que su calor específico sea igual a la suma de los calores de los componentes es decir 1771 calorías, la diferencia entre el calor de la primera solución (A) y esta es:
 $1796 - 1771 = 25$ calorías.

Supongamos que en la mezcla A se produzca la siguiente reacción:



En la determinación del calor específico de esta solución cuyo volumen molecular es de 1800 C³ aproximadamente es fácil cometer un error de 7 calorías en mas ó en menos; pero si una diferencia de 25 calorías representa el 100 % de la reacción arriba indicada, 7 calorías representan el 24 % ; luego si en el momento de efectuar la determinación del calor específico se hubiese producido la reacción susodicha en la proporción del 24 % y hubiesemos cometido un error de 7 calorías por exceso en la determinación del calor específico concluiríamos de esta experiencia que en la solución A no se ha producido ninguna reacción .

ACIDO CLORHIDRICO

N	C		D	N	C	D
10	162	T	-22,8	75	1324 (Tello)	-30,8
25	427	(Tello)	-27,8	100	1772 M	-32,8
30	517	"	-27,8	150	2669 (Tello)	-35,8
40	695	"	-29,8	200	3560 T	-44,8
50	874	M	-30,8			

Marignac y Hammerl han dado la siguiente fórmula que permite calcular el calor específico con mucha exactitud.

$$C = 18n - 28,39 + \frac{151,3}{n} + \frac{242,1}{n^2}$$

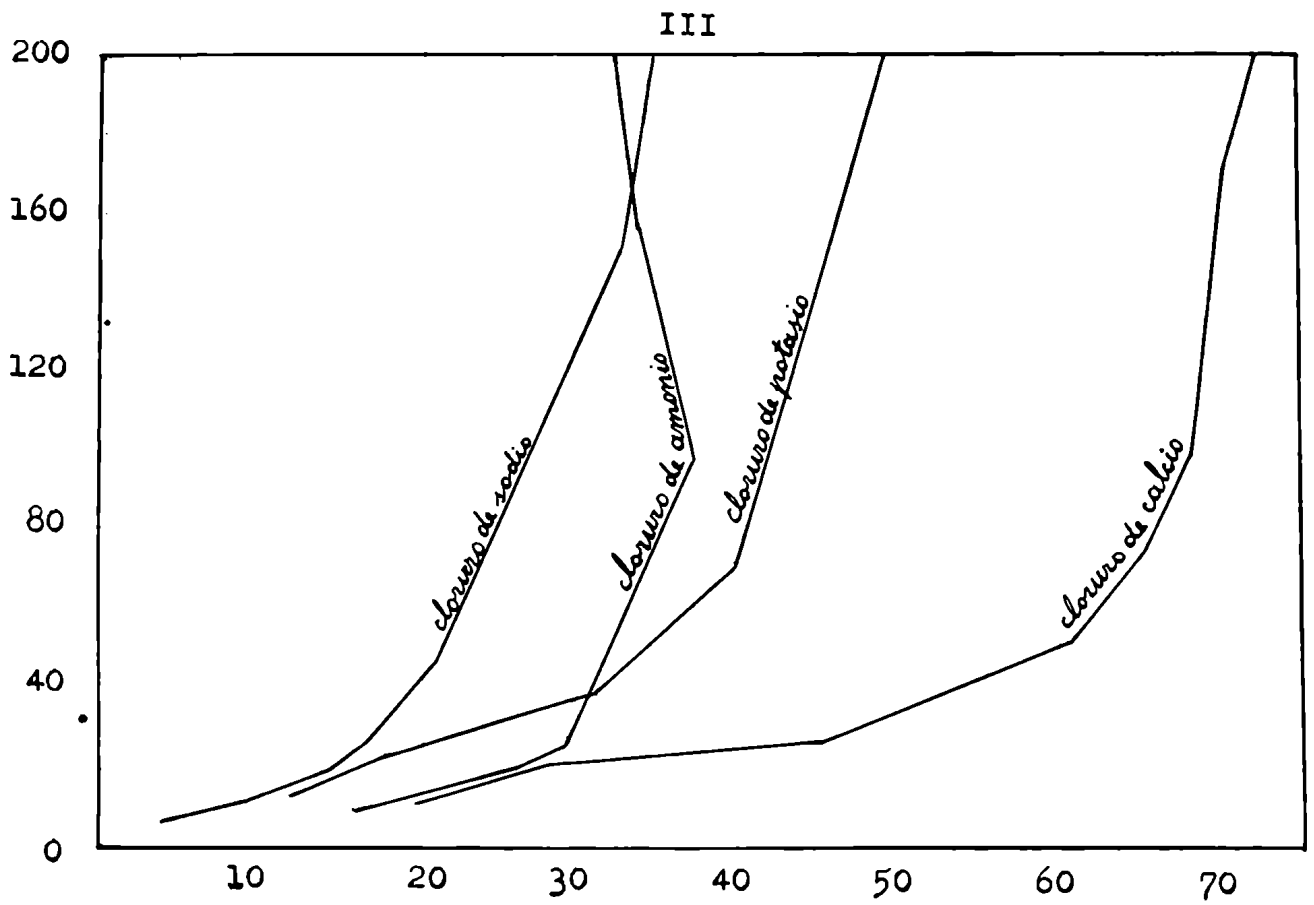
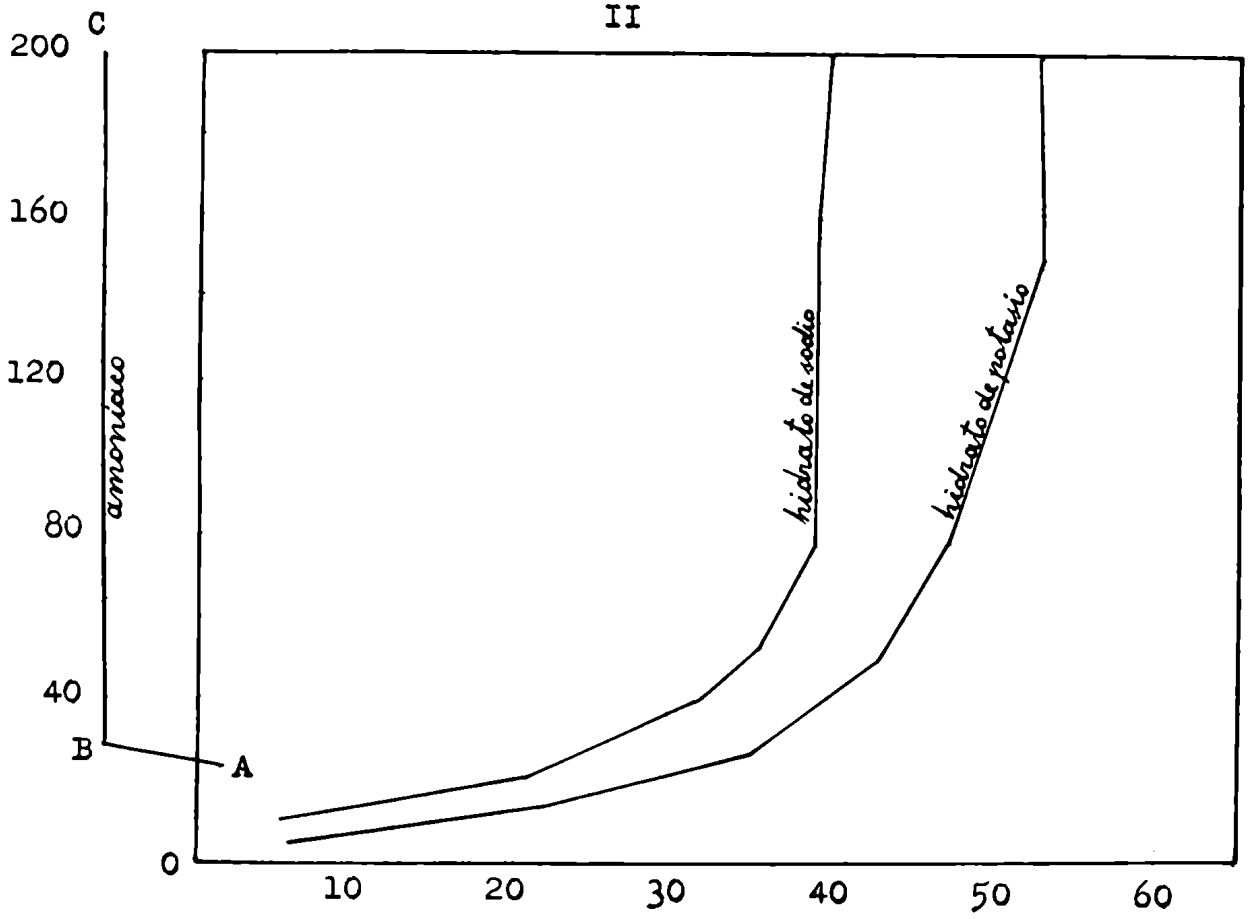
Esta fórmula se aplica para los valores $n > 10$

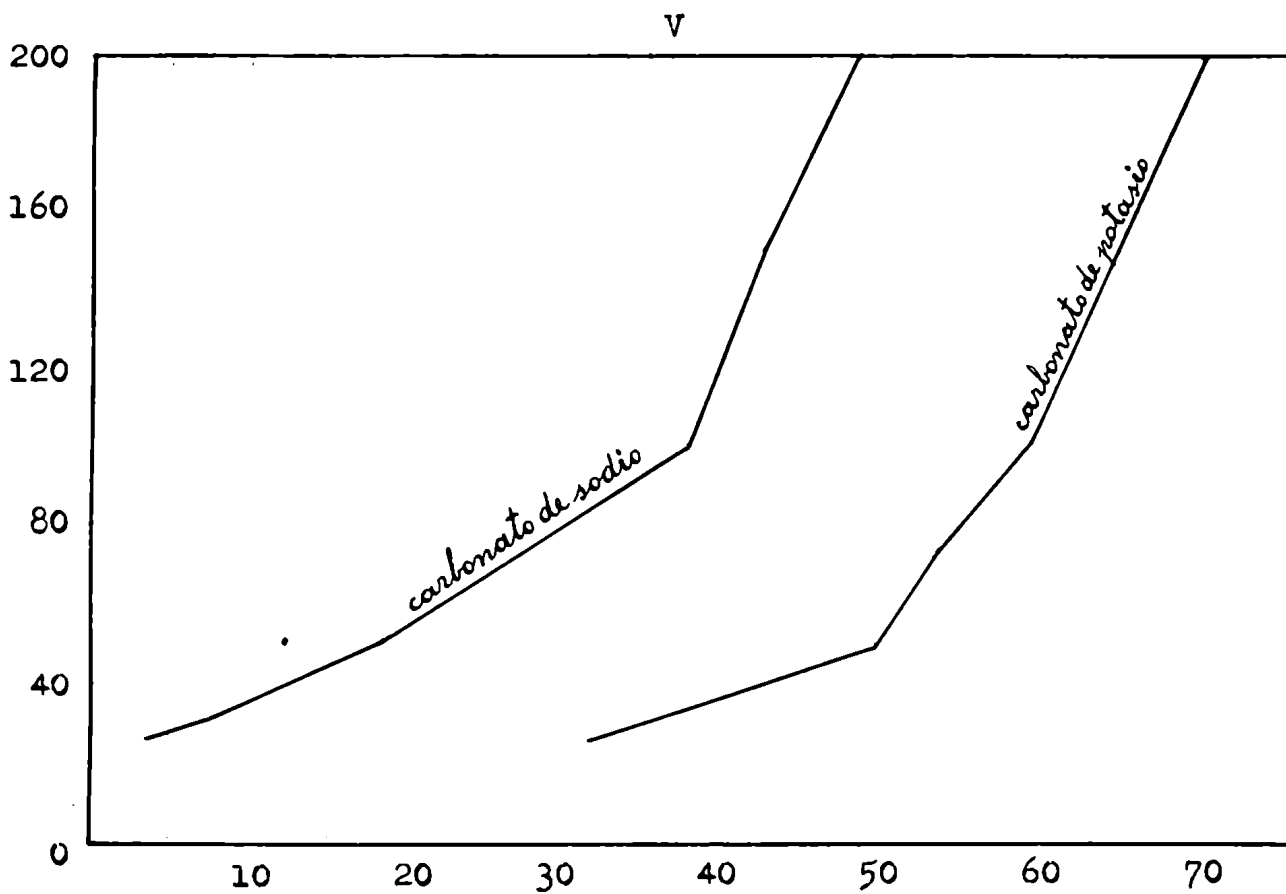
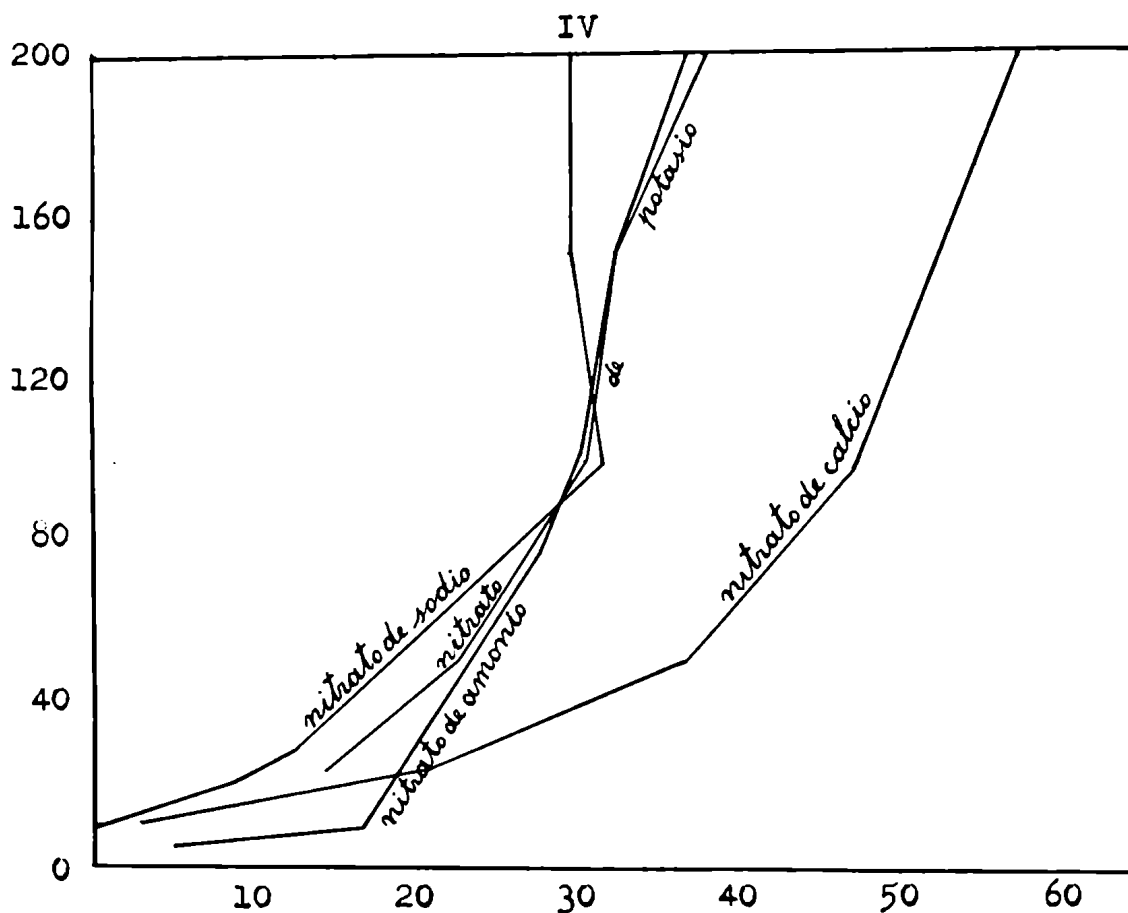
ACIDO SULFURICO

N	C		D	N	C	D
1	50,5		0	40	735 (Tello)	-17,5
2	64,4	(Tello)	-4,1	50	914	-18,5
5	115	"	-7,5	75	1363(Tello)	-19,5
10	200,5	(Tello)	-10	100	1812	-20,5
15	291		-11,5	150	2710(Tello)	-22,5
20	379	(Tello)	-13,3	200	3606	-22,5
25	468		-14,5	400	7210(Tello)	-22,5

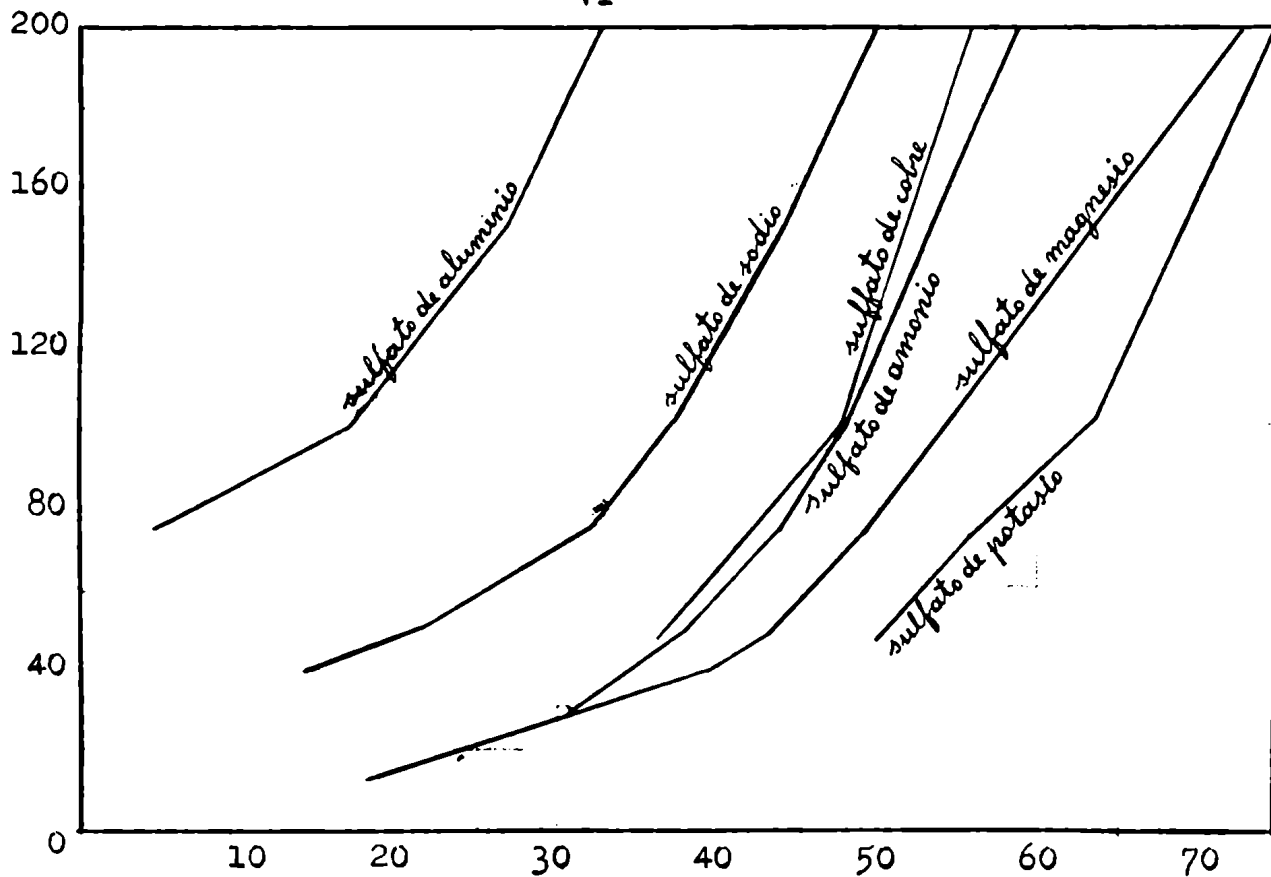
Los calores específicos se los puede calcular con la siguiente formula: $C = 32,5 + 15,2n$; fórmula aplicable hasta el término $n = 5$; para mayores diluciones es mas exacta esta otra:

$$C = 16 + 18,3n \quad ; \quad \text{hasta } n = 30$$

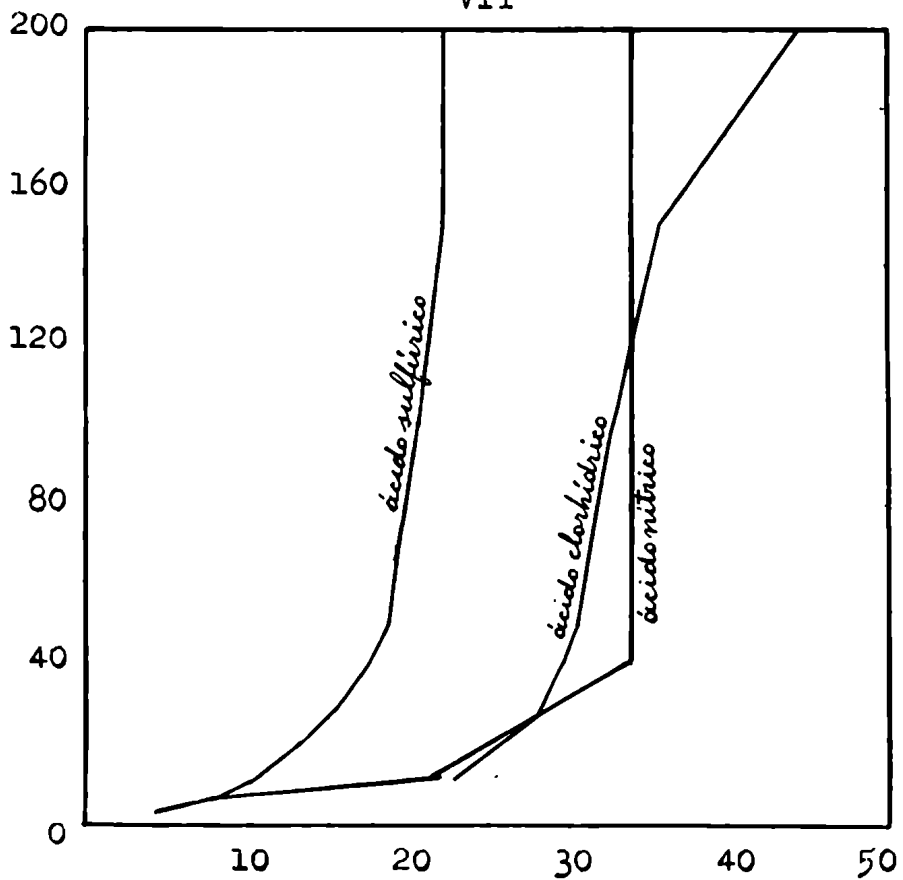




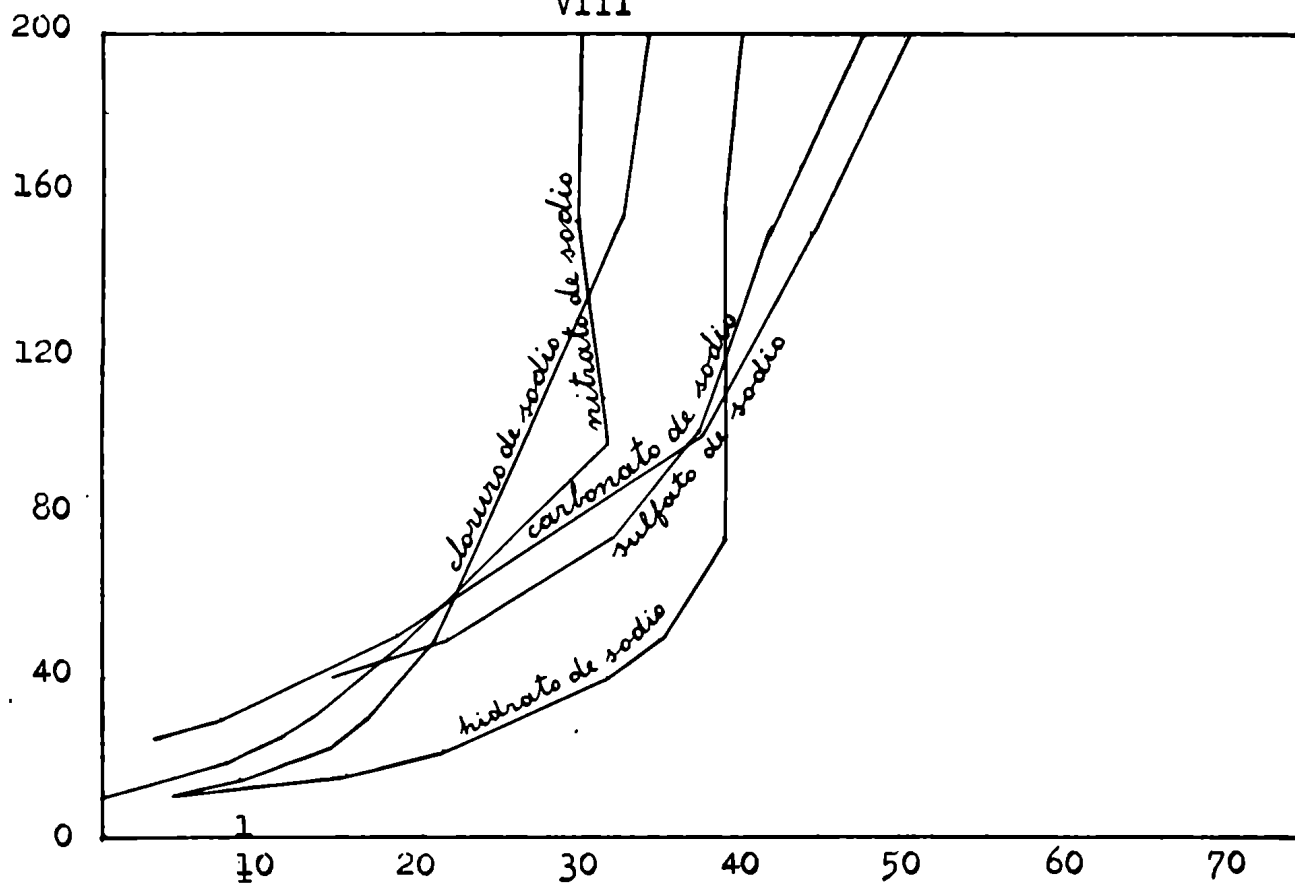
VI



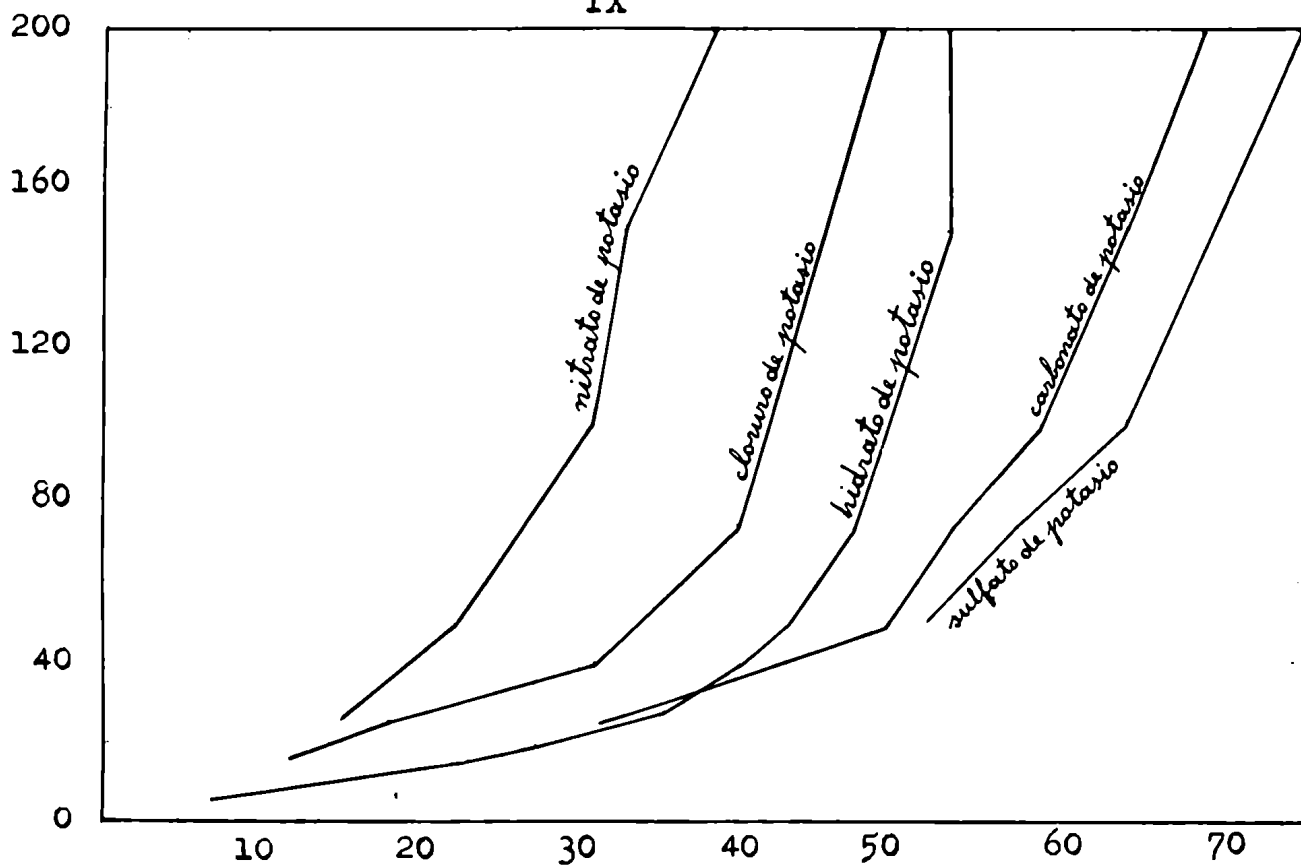
VII

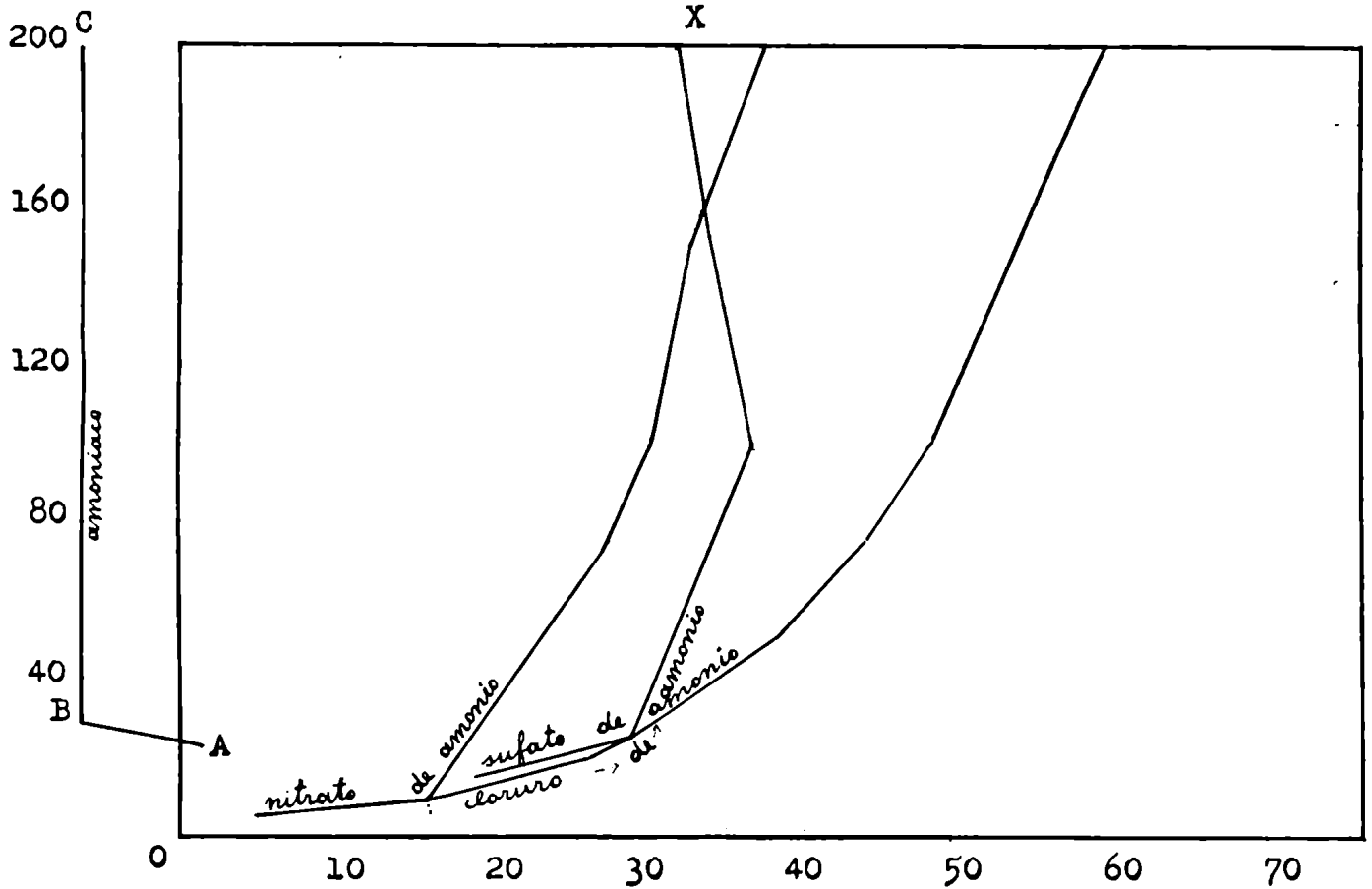


VIII



IX





En el eje de las ordenadas está el número de moléculas de agua de que consta la solución.

En el eje de las abscisas está la diferencia entre el calor específico de la solución y el del agua y de la sal.

Las gráficas están formadas por líneas ~~curvas~~ ^{rectas} por que he tomado las soluciones de N en N moléculas de agua, si hubiese tomado las soluciones de N , $N+1$, $N+2$, $N+3$, etc. las gráficas hubiesen estado formadas por líneas curvas.

Como se vé por los cuadros adjuntos el calor específico de una solución es menor que la suma de los componentes, es decir del agua y del la sal anhidra, á medida que aumenta la dilución la diferencia es mayor, hasta que llega un momento que el calor específico de la solución es menor que el del agua pura. Esta aparente anomalía se debe á que la sal al disolverse se disocia parcialmente, disociando también al agua, en efecto, se observa que cuanto mas disociable es la sal tanto mayor es la diferencia entre el calor específico real y el que debiera ser; observando por ejemplo las soluciones de hidrato de sodio y potasio con treinta moléculas de agua, se nota que el calor específico de la primera solución es inferior en siete calorías al del agua, la segunda es inferior en diez y ocho calorías, teniendo en cuenta que el calor específico del hidrato de potasio es algo superior al del hidrato de sodio; pero en cambio el hidrato de potasio es mas disociable.

El calor específico del agua disociada es inferior al del agua no disociada, por otra parte las combinaciones del agua con la sal disminuyen el calor específico, pues el agua combinada debe tener un calor menor que el agua libre como sucede en las sales que tienen agua de cristalización.

En las gráficas se encuentra representada la diferencia (D) existente entre el calor específico de la solución y el de la sal y agua.

Estas gráficas están formadas por líneas rectas, que á su vez forman ángulos de mayor ó menor abertura, esto no quiere decir que los vértices de los ángulos representen puntos de inflexión de las soluciones; sino que son debidos á que he tomado las

soluciones de N en N moléculas, si hubiese representado el calor específico de las soluciones de N , $N+1$, $N+2$, $N+3$, etc moléculas de agua, las gráficas estarían formadas por líneas curvas, sin ángulos.

En la gráfica correspondiente al amoníaco se ve que presenta la particularidad de ser positiva, es decir que el calor específico de la solución es mayor que él del agua y del amoníaco. Esta gráfica consta de dos partes AB y BC ; AB representa probablemente la variación del calor específico del NH_4OH , esta variación es pequeña debido á la poca cantidad del hidrato de amonio; la parte BC representa la variación del calor específico de $NH_3.OH_2$ y también el calor absorbido por la volatilización del amoníaco, es decir que las soluciones acuosas de amoníaco constarían de $NH_3.H_2O$; NH_4OH no disociado y NH_4OH disociado.

La escasa disociación del amoníaco en el agua se prueba también por la débil conductibilidad eléctrica de esta solución, observando la solución de hidrato de sodio y potasio se nota que la diferencia entre el calor específico de la solución y los componentes, aumenta gradualmente con la dilución hasta 75 moléculas más ó menos, á partir de las cuales permanece casi constante, lo cual se debe á que á dicha dilución la mayoría de la sal y agua que debe disociarse están ya disociadas y por lo tanto se han formado la mayoría de las combinaciones ó mejor dicho asociaciones que se originan entre la sal, el agua y los productos de la disociación.

Lo que se ha dicho de los hidratos podemos repetir para los cloruros de sodio, potasio y calcio; en cuanto al cloruro de amonio se ve que la diferencia aumenta con cierta rapidez hasta la dilución con 25 moléculas, después aumenta lentamente hasta

100 moléculas, á partir de las cuales disminuye con la dilución y tiende hacia un valor constante.

La explicación de esto es difícil, creo lógico suponer lo siguiente: con diluciones mayores de 100 moléculas, entre los productos de la disociación se encuentra el siguiente:

$\left(\begin{array}{l} \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O} \\ \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \end{array} \right)$ en el estado $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ el amoníaco tiende a aumentar el calor específico, como hemos visto en la solución de amoníaco y por lo tanto disminuye la diferencia que existe entre el calor específico de la solución y el de los componentes.

Lo que se ha dicho de los hidratos se puede repetir de las demás sales y ácidos.

CONCLUSIONES

De lo expuesto hasta ahora sobre el calor específico de los líquidos, se deduce: 1º En los cuerpos inorgánicos al estado líquido el calor específico no dá ninguna luz, pues no guarda relación con ninguna de las otras propiedades de los líquidos.

2º En las soluciones nos indica si el disolvente ejerce unicamente una acción mecánica de desagregación de las moléculas sólidas ó si además ejerce una acción química; lo primero sucede en todas aquellas cuyos calores son iguales á la suma de los calores de los componentes, es decir del cuerpo y del disolvente; lo segundo sucede en las soluciones acuosas de las sales, en las cuales hay una acción química entre la sal y agua, como lo comprueban entre otras propiedades el calor específico que es menor que él de los componentes. Las soluciones acuosas

de las sales se comportan de una manera análoga con respecto al calor específico, lo que implica que es semejante la acción que se produce entre la sal y agua y por lo tanto que es semejante la constitución de estas soluciones. El calor específico de las soluciones de amoníaco no se comporta como en las otras soluciones, lo que implica que su constitución es diferente, esto lo hemos hecho notar al tratar del calor específico de las soluciones de amoníaco (pag. 44)

METODO EMPLEADO PARA LA DETERMINACION DEL
CALOR ESPECIFICO DE LAS SOLUCIONES

Para determinar el calor específico he seguido el método propuesto por Andrews.

El aparato calorimétrico que he empleado consta de tres partes á saber: el recipiente que contiene el líquido, un termómetro Beckman y el calorífero.

El recipiente es un vaso cilindrico de vidrio de una capacidad de 400 C³, recubierto por la parte exterior de una funda de paño grueso de lana, que tiene por objeto evitar en lo posible la pérdida por radiación del calor.

El calorífero es una especie de termómetro (fig. A) cuyo recipiente tiene una capacidad de doce centímetros cúbicos mas ó menos, *el vas-*

tago casi capilar, que lleva dos tramos á unos 15 centímetros de distancia uno de otro.

Para medir el calor específico hay que determinar previamente el calor cedido por el calorífero, para esto se llena el calorífero con mercurio hasta un nivel inferior al del primer trazo, se recubre con una funda de franela y se coloca en una estufa; cuando la columna de mercurio pasa de la columna superior se lo saca de la estufa, entonces la columna empieza á descender y cuando llega al trazo se saca la funda y se introduce rápidamente en el recipiente que contiene el agua destilada, en el cual se ha colocado previamente un termómetro Beckmann, se agita con cuidado y cuando la columna llega al trazo inferior se saca el calorífero y se lee la temperatura; Multiplicando la diferencia que hay entre la temperatura inicial y la final por el número de centímetros de agua contenidos en el recipiente tenemos las calorías cedidas por el calorífero.

Para comprender mejor daré dos de las determinaciones que he efectuado.

La cantidad de agua colocada en el calorífero fué de 300 centímetros cúbicos. La temperatura inicial fué de $3^{\circ}22$, la final de $3^{\circ}52$. Multiplicando la diferencia de temperatura por el número de centímetros cúbicos de agua tendremos el calor cedido por el calorífero, es decir: $0,3 \times 300 = 90$ calorías

Otra determinación. La cantidad de agua colocada en el recipiente fué de 250 centímetros cúbicos. La temperatura inicial fué de $4^{\circ}17$ y la final de $4^{\circ}54$ luego: $0,37 \times 250 = 92,5$ calorías

Para determinar el calor específico de las soluciones se opera de igual manera, variando solamente el cálculo.

Llamemos C' al calor cedido por el calorífero. t á la diferencia entre la temperatura inicial y la final. c al calor específico elemental de la solución. n al número de centímetros cúbicos de solución. N al volumen molecular de la solución.

El cálculo es el siguiente: $C' = t cn$; $c = \frac{C'}{tn}$ $C = Nc$

Pondré como ejemplo la determinación del calor específico de la solución de hidrato de potasio con 20 moléculas de agua.

En el recipiente coloqué 300 centímetros cúbicos de solución (n). La elevación de la temperatura fué de $0^{\circ}32(t)$.

La cantidad de calor que cedía el calorífero era de 90 calorías (C'). El volumen molecular de la solución es de 375 centímetros cúbicos.

$$90 = 300 \times c \times 0,32 ; \quad c = \frac{90}{96} = 0,9375$$

$$C = 0,9375 \times 375 = 351,7$$

Es decir que el calor específico molecular de esta solución es de 351,7 calorías.

En las soluciones con 50 ó mas moléculas de agua procedí de una manera análoga, solamente que en el recipiente colocaba 250 centímetros cúbicos de líquido, y además hacía la operación dos veces y tomaba la media de las dos determinaciones.

Tomemos el caso de la solución de hidrato de potasio en 200 moléculas de agua.

$C' = 250 \times 0,32 = 92,5$ calorías cedidas por el calorífero.

$$92,5 = 250 \times c \times 0,37 ; \quad c = \frac{92,5}{250 \times 0,37} = 1$$

$$C = 1 \times 3612 = 3612 \text{ (calorías)}$$

$$92,5 = 250 \times 0,38 ; \quad c = \frac{92,5}{250 \times 0,38} = 0,9736$$

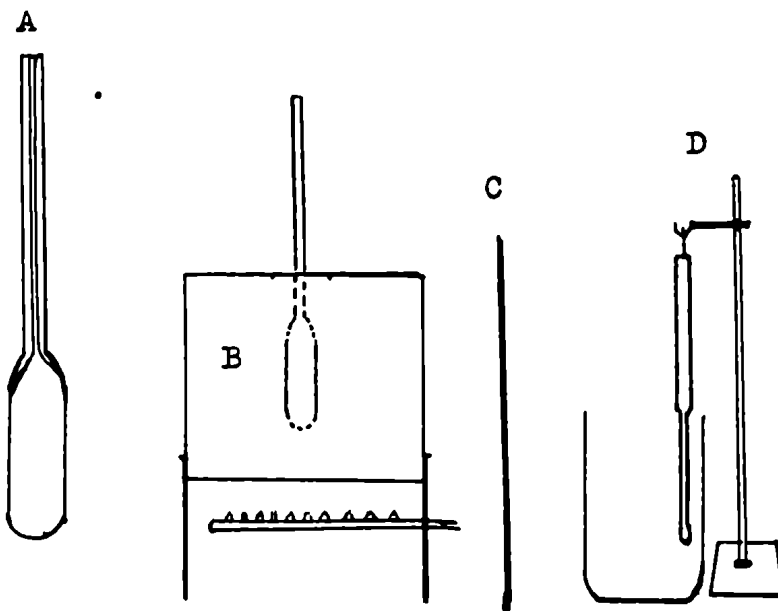
$$C = 0,9736 \times 3612 = 3516 ; \quad \frac{3612 - 3516}{2} = 3564$$

Es decir que el calor específico de la solución de hidrato de potasio en 200 moléculas de agua es 3564 calorías.

Este método tiene la ventaja de ser muy rápido ,pero con las soluciones diluidas no es muy exacto y a veces se está obligado á repetir varias veces la misma operación, pues los datos obtenidos no son concordantes

Se aumenta la precisión, agrandando el recipiente de mercurio del calorífero, pero tiene el inconveniente que se rompe fácilmente al quererlo introducir rápidamente en el líquido ó al agitar.

En el siguiente cuadro se encuentra representado el calorífero y demas accesorios necesarios para estas determinaciones



En el cuadro adjunto se encuentran los calores específicos de algunas soluciones determinados según el método clásico por Marignac, Thomsen y Pagliani y los que yo he encontrado siguiendo el método indicado por Andrews.

SULFATO DE AMONIO

N	C	C	t
100	1798 (M)	1797 (Tello)	0°39 0°375
200	3587 (M)	3585 (Tello)	0°36 0°39 0°38

SULFATO DE MAGNESIO

N	C	C	t
20	362 (Pa)	362 (Tello)	0°30 0°32
50	883 (M)	887 (Tello)	0°30 0°32
100	1772 (M)	1778 (Tello)	0°38 0°36
200	3552 (M)	3559 (Tello)	0°36 0°39

ACIDO CLORHIDRICO

N	C	C	t
50	874 (M)	878 (Tello)	0°30 0°33
100	1772 (M)	1774 (Tello)	0°37 0°39
200	3569 (M)	3563 (Tello)	0°38 0°36 0°39

En la columna N está el número de moléculas de agua que hay para una molécula de sal. En la C están los calores específicos. En la columna t está la diferencia entre la temperatura inicial y la final, leída sobre un termómetro Beckman, de cada una de las determinaciones efectuadas por mí.

Al tratar del calor específico de los gases hice una breve reseña de los gases orgánicos, ahora procederé lo mismo con los líquidos.

En el cuadro siguiente se encuentra el calor específico de los hidrocarburos, determinados entre 0° y 50°, se encuentra también en el producto de la temperatura absoluta (298°) los que han sido determinados dichos calores, por el calor específico elemental.

	A	B	C	D
CH ₄	11,3 ^{&}		2,26	
C ₂ H ₆	18,0 ^{&}	6,7	2,22	
C ₃ H ₈	24,8 ^{&}	6,8	2,25	
C ₄ H ₁₀	31,6 ^{&}	6,8	2,25	
C ₅ H ₁₂	38,3	6,7	2,25	298 X 0,532 = 158,5
C ₆ H ₁₄	45,3	7,0	2,26	" X 0,527 = 157,0
C ₇ H ₁₆	50,7	5,4	2,20	" X 0,507 = 151,1
C ₈ H ₁₈	57,5	6,8	2,21	" X 0,505 = 150,1
C ₉ H ₂₀	64,4	6,9	2,22	" X 0,503 = 149,9
C ₁₀ H ₂₂	71,2	6,8	2,23	" X 0,502 = 149,6
C ₁₁ H ₂₄	78,1	7,1	2,23	" X 0,501 = 149,3
C ₁₂ H ₂₆	84,7 ^{&}	6,6	2,23	" X 0,500 = 149,0
C ₁₃ H ₂₈	93,4 ^{&}	8,7	2,23	" X 0,499 = 148,7
C ₁₄ H ₃₀	98,1 ^{&}	4,7	2,23	" X 0,497 = 148,1
C ₁₅ H ₃₂	104,8 ^{&}	4,7	2,23	" X 0,496 = 147,8

A calor específico molecular.- B Diferencia entre los ca-

lores específicos.- C calor específico que corresponde á cada uno de los átomos.- D Producto de la temperatura absoluta por el calor específico elemental.-

Observando el cuadro se nota que el calor específico aumenta de una cantidad casi constante (6,8) por cada núcleo CH₂ que se aumenta en la cadena. Que el calor atómico es en termino medio 2,23 cantidad inferior á 2,40 que se concidera generalmente como calor atómico verdadero. El producto (D) es una cantidad casi constante, va disminuyendo muy lentamente á medida que crece la cadena carbonada.

Alcoholes				
	A	B	C	D
CH ₃ OH	20,9	9,4	3,48	298 X 0,654 = 193,6
C ₂ H ₅ OH	30,3	10,2	3,36	" X 0,659 = 197,4
C ₃ H ₇ OH	40,5	10,4	3,37	" X 0,675 = 201,1
C ₄ H ₉ OH	50,9	9,6	3,39	" X 0,688 = 205,0
C ₅ H ₁₁ OH	60,5	10,1	3,36	" X 0,689 = 205,3
C ₆ H ₁₃ OH	70,6&	10,0	3,36	" X 0,692 = 206,2
C ₇ H ₁₅ OH	80,6&	8,8	3,36	" X 0,694 = 206,8
C ₈ H ₁₇ OH	89,4		3,31	" X 0,688 = 205,0

A Calor específico molecular.- B Diferencia entre los calores específicos.- C Calor atómico.- D Producto de la temperatura absoluta por el calor específico elemental.-

& Significa que el calor específico ha sido calculado.-

El calor específico aumenta regularmente en la serie de los alcoholes de la cantidad 10 aproximadamente. El calor atómi-

co es mayor que el correspondiente en los hidrocarburos
El producto D se puede conciderar como una cantidad constante.

ACIDOS

I

	A	t	B	C	D	B	C
CH ₂ O ₂	24,5	45°		4,9	26,1		4,6
CH ₃ -CO ₂ H	30,7	35°	6,2	3,84	36,7	10,6	4,6
C ₂ H ₅ -CO ₂ H	39,6	70°	8,9	3,6	47,4	10,7	4,3
C ₃ H ₇ -CO ₂ H	45,2	60°	5,6	3,2	59,4	12,0	4,2
C ₄ H ₉ -CO ₂ H	60,2	58°	15,0	3,54	72,1	12,7	4,2
C ₅ H ₁₁ -CO ₂ H	61,8	67°	1,6	3,1	84,0&	11,9	4,2
C ₆ H ₁₃ -CO ₂ H	72,5	9°	10,7	3,34	96,6&	12,6	4,2
C ₇ H ₁₅ -CO ₂ H	67,6	53°	-4,9	2,60	109,0&	12,6	4,2
C ₈ H ₁₇ -CO ₂ H	94,6	55°	27,0	3,26	121,0&	12,0	4,2
C ₉ H ₁₉ -CO ₂ H	90,1	69°	-4,5	2,81	134,0&	13,0	4,2

A Es el calor atómico molecular.- t Es la temperatura ha que ha sido determinado.- B Es la diferencia entre los calores específicos.- D Es el calor específico calculado-á la temperatura de ebullición calculado con la fórmula de Schiff & Significa que han sido calculados por el calor atómico. Observando la columna A se nota que el calor específico, en general aumenta pero no de una manera regular, por lo tanto el valor atómico no es constante y varía de una cantidad cualquiera.

Los calores calculados con la fórmula de Schiff aumentan de

una cantidad conatante y el calor atómico es tambien casi cons tante.

La fórmula de Schiff es la siguiente: $C_t = A + 2Bt$

A, y B son dos constantes.- t Es la temperatura á que se ha efectuado la determinación.

NITRILOS

	A	t	B	C
C_2H_3N	22,2	48°		3,7
C_3H_5N	31,0	30°	9,2	3,4
C_4H_7N	37,7	67°	6,7	3,1
C_5H_9N	45,4 ^{&}		7,7	3,0
$C_6H_{11}N$	52,6	86°	7,2	2,8

CUERPOS YSOMEROS

Acido Butírico	$C_4H_8O_2$	{	45,3	20° - 100°
" Isobutírico			45,3	" "
Alcohol Butírico	$C_4H_{10}O$	{	51,0	" 114°
" Isobutírico			53,0	" "
Butirato de Alilo	$C_7H_{12}O_2$	{	71,5	143° -
Isobutirato de Alilo			70,2	134°
Heptano(N)	C_7H_{16}	{	50,7	0° - 50°
Isoheptano			50,0	" "
Decano(N)	$C_{10}H_{22}$	{	71,3	" "
Isodecano			70,3	" "
Cloruro de Butanoilo	C_4H_7OCl	{	42,2	20° - 100°
" " Isobutanoilo			41,4	" "

^R Significa temperatura de ebullición.

Según el cuadro anterior, los isómeros tienen el calor específico casi constante, siendo sin embargo un poco mayor el del compuesto normal que el del iso.

Cuerpos de igual fórmula constitutiva, pero de diferente estructura.-

Alcohol alílico		{ 37,3	3,73
Aldehida propiónica	C_3H_6O	{ 33,6	3,36
Acetona		{ 33,1	3,31
Anisol		{ 52,1	3,25
Alcohol bencílico	C_7H_8O	{ 58,3	3,64
Formiato de metilo		{ 30,9	3,85
Acido acético	$C_2H_4O_2$	{ 30,7	3,84
" propiónico		{ 39,6	2,82
Acetato de metilo	$C_3H_6O_2$	{ 36,6	2,61
Acido butírico		{ 45,2	3,22
Acetato de etilo	$C_4H_8O_2$	{ 43,2	3,08
Acido pentanoico		{ 60,0	3,52
Acetato de propilo	$C_5H_{10}O_2$	{ 50,1	2,94

Las cifras de la segunda columna representan el calor atómico. En este cuadro vemos que cuerpos que están formados por los mismos elementos y en la misma proporción, pero, que són de distinta constitución, tienen diferente calor específico; lo que implica que hay una relación entre el calor específico y la constitución del cuerpo

COMPUESTOS CICLICOS

Bencina	C_6H_6	35,5	2,92
Tolueno	C_7H_8	40,5	2,70
Xileno	C_8H_{10}	46,5 ^{&}	2,58
Anilina	C_6H_7N	47,6	3,40
Metil anilina	C_7H_9N	54,9	3,23
Dimetilanilina	$C_8H_{11}N$	59,9	3,74
Dietyl anilina	$C_{10}H_{15}N$	74,9	2,87
Toluidina	C_7H_9N	53,9	3,17
Metil toluidina	$C_8H_{11}N$	60,8	3,04
Dimetil toluidina	$C_9H_{13}N$	65,8	2,86
Fenol	C_6H_6O	52,6	4,04
Aldehida benzoica	C_7H_6O	45,9	3,27
Alcohol bencílico	C_7H_8O	58,3	3,64
Benzo nitrilo	C_7H_5N	45,3	3,84
Naftalina	$C_{10}H_8$	49,7	2,76
Nitronaftaliana	$C_{10}H_7NO_2$	62,3	3,11
Naftilamina	$C_{10}H_9N$	56,3	2,81

SUSTITUCIÓN de H por Cl

	Metilo	Etilo	Propilo	Alilo
Acetato de	36,3	43,2	50,1	46,2
Monocloro acetato de	41,9	49,2	57,6	54,4
Bicloro " "	45,8	54,7	60,0	57,6
Tricloro " "	<u>48,9</u>	<u>56,4</u>	<u>57,4?</u>	<u>60,3</u>
Bencina	35,1	Metil bencina		40,5
Cloro benzol	38,4	Clofo tolueno		46,6

La sustitución del hidrógeno por los alógenos aumenta el calor específico, en muchos casos el primer átomo de cloro lo aumenta de cinco á seis calorías, el segundo de dos á tres y en los sucesivos va disminuyendo lentamente; el bromo y el iodo elevan mas aun al calor específico,

OBSERVACIONES SOBRE LOS LIQUIDOS

Respecto de los líquidos inorgánicos y de las soluciones acuosas de las sales ya hemos hecho algunas consideraciones en las conclusiones formuladas en la página 45 ahora trataremos unicamente de los líquidos orgánicos.

En los cuerpos orgánicos debido á la falta de datos y á que muchos calores específicos no han sido determinados á temperaturas correspondientes no es posible establecer conclusiones generales, pero con los datos que poseemos haremos algunas.

En varios casos se observa lo siguiente;

1^o Que en una serie de cuerpos el calor específico aumenta de una manera regular cuando la serie aumenta gradualmente de un mismo radical.

2^o Que á un núcleo ó haz agregándole radicales distintos el calor específico es diferente.

3^o Que en los cuerpos de la misma constitución el calor específico es casi equivalente, es decir que el calor atómico es casi constante y por lo tanto el calor molecular es igual al atómico multiplicado por el número de átomos.

4^o Que cuerpos que estan formados por los mismos elementos y en la misma proporción pero que tienen distinta estructura, tienen calor específico diferente.

ESTADO SOLIDO

La estado sólido está caracterizado por la magnitud de la fuerza de coesión que mantiene unidas á las moléculas y por la movilidad de traslación caso nula de estas. Las moléculas estan animadas de un movimiento rotatorio ú oscilatorio al rededor de un punto ó centro y según los resultados de los estudios de varios físicos tendrían movimientos de traslación ,pero sumamente lentos.

Al dar calor á un sólido este aumenta la velocidad y probablemente la amplitud de los movimientos que ya existen pero muy probablemente no produce otros nuevos ni variaciones en el edificio molecular de tal manera que se produzcan trabajos que absorban calor y por lo tanto que produzcan variaciones irregulares ó regulares de mucha magnitud en la determinación del calor específico. Esto no quiere decir que el calor produzca en los sólidos aumento de su temperatura y dilataciones unicamente, en muchos casos cuando la temperatura ha alcanzado una cierta elevación origina modificaciones en la estructura del cuerpo, lo cual se reconoce por las variaciones bruscas que sufren algunas de las propiedades del cuerpo y aún el mismo calor específico, como tendremos oportunidad de verlo al tratar del hierro.

El calor específico es menor que en el estado líquido y mayor que en el gaseoso. Dulong y Petit hicieron observar que el producto del calor específico elemental por el peso atómico es

una cantidad casi contante que oscila alrededor de 6.

Esta ley es bastante aproximada, tiene sin embargo varias excepciones como se ve en el cuadro adjunto.

Litio	6,5	entre	27°	y	99°	Aufre	5,7	-21°	y	7°
Berilo	4,6	"	0°	"	300	Calcio	7,2	0°	y	200°
Boro (crist.)	2,1	á	-39°			Vanadio	5,9	0°	"	100°
Carbono(")	0,76	á	-50°			Manganeso	6,7	14°	"	97°
Sodio	6,5		-78°	y	17°	Niquel	6,4	18°		100°
Magnesio	6,1	á	75°			Galio	5,6	0°		119°
Silicio(crist.)	5,8	á	230°			Arsénico(crist.)	6,2			
Circonio	6,0		0°	y	100°	Cromo	6,3	0°	y	100°
Rutenio	6,2	"	"	"	"	Hierro	6,5	20°	"	"
Paladio	6,3	"	"	"	"	Cobalto	6,3	9°	"	"
Cadmio	6,2	"	"	"	"	Germanio	5,6	0°	"	200°
Estaño	6,6	"	"	"	"	Selenio(crist.)	6,6			
yodo	6,0	10°	"	"	"	Molibdeno	6,3	5°	"	75°
Cesio	6,4	0°	"	20°	"	Rodio	6,0	10°	"	100°
Cerio	6,3	0°	"	100°	"	Cobre	6,0	20°	"	100°
Osmio	5,9	20°	"	"	"	Indio	6,5	0°	"	"
Iridio	6,2	0°	"	"	"	Antimonio	6,1	17°	"	92°
Mercurio	6,4	-78°	"	-40°	"	Teluro	6,7	15°	"	100°
Plomo	6,4	18°	"	100°	"	Lantano	6,2	0°	"	"
Torio	6,4	0°	"	"	"	Tungteno	6,2	"	"	"
Bromo	6,7	-78°	"	-25°	"	Platino	6,3	"	"	"
Didimio	6,6					Oro	6,2	"	"	"
Aluminio	6,0	á	20°			Talio	6,7	20°	"	"
Fósforo	5,5		-21°	y	7°	Bismuto	6,3	17°	"	"

Potasio	6,5	-78° y 23°	Uranio	6,7	0° y 98°
Titano	6,2	0° " 211°	Plata	6,0	" " 100°
Zinc	6,1	0° " 100°			

Observando el cuadro se nota que con excepción de unos pocos cuerpos la mayoría sigue con bastante exactitud la ley de Dulong y Petit; y aquellos que hacen excepción, elevando convenientemente la temperatura alcanzan también al valor 6.

Como la temperatura tiene una influencia grande sobre el calor específico haremos algunas consideraciones al respecto.

En este estado como en el líquido y gaseoso el calor específico crece con la temperatura, pero de una manera irregular, por lo que no es posible establecer una regla que indique la marcha de esta variación; por esto citaremos solamente aquellos cuerpos en que la variación del calor específico es mayor ó mas irregular.

DIAMANTE				Boro (crist.)				
C			C			C		
0,76	á	-50°	2,6	á	140°	2,1	á	-39°
1,10	"	-10°	3,3	"	206°	2,6	"	26°
1,30	"	10°	3,6	"	247°	3,4	"	126°
1,60	"	33°	5,3	"	606°	3,7	"	177°
1,80	"	58°	5,4	"	800°	4,0	"	230°
2,10	"	85°	5,5	"	1000°			

GRAFITO			
C			C
1,36	á	-50°	3,56 á 200°
1,92	"	10°	4,09 " 250°
2,79	"	100°	4,28 " 300°

HIERRO

6,16	á	0°	P	8,25	entre	0°	y	700°	Ha		
6,54	"	100°	P	8,94	"	0°	"	800°	"		
9,87	"	500°	P	9,21	"	0°	"	900°	"		
6,58	entre	0°	y	200°	Ha	8,72	entre	0°	y	1000°	Ha
6,85	"	0°	"	300°	Ha	8,59	"	0°	"	1100°	"
7,18	"	0°	"	400°	"	12,10	"	700°	"	1000°	P
7,49	"	0°	"	500°	"	11,14	"	1000°	"	1200°	P

En el hierro el calor específico aumenta regularmente con la temperatura hasta 600°, este aumento se expresa con la siguiente fórmula:

$$C = 6,17 + 0,00183t + 0,0592t^2$$

Entre 600° y 700° experimenta un aumento rápido, alcanzando el valor máximo á 700°, que según algunos físicos es de 18,16 calorías; á partir de esta temperatura disminuye rápidamente al principio y luego lentamente, á 720° el calor específico es 12,21; es decir que en un intervalo de 20° ha disminuido de 6 calorías; esta variación brusca parece ser debida á una transformación que sufre el hierro á esta temperatura, con absorción de 0,59 calorías.

PLATINO

SILICIO(crist.)

6,31	á	0°	By	3,9	á	-40°
6,42	"	150°	"	4,8	"	21°
6,77	"	300°	"	5,6	"	139°
7,11	"	400°	"	5,7	"	184°
7,35	"	500°	"	5,76	"	232°

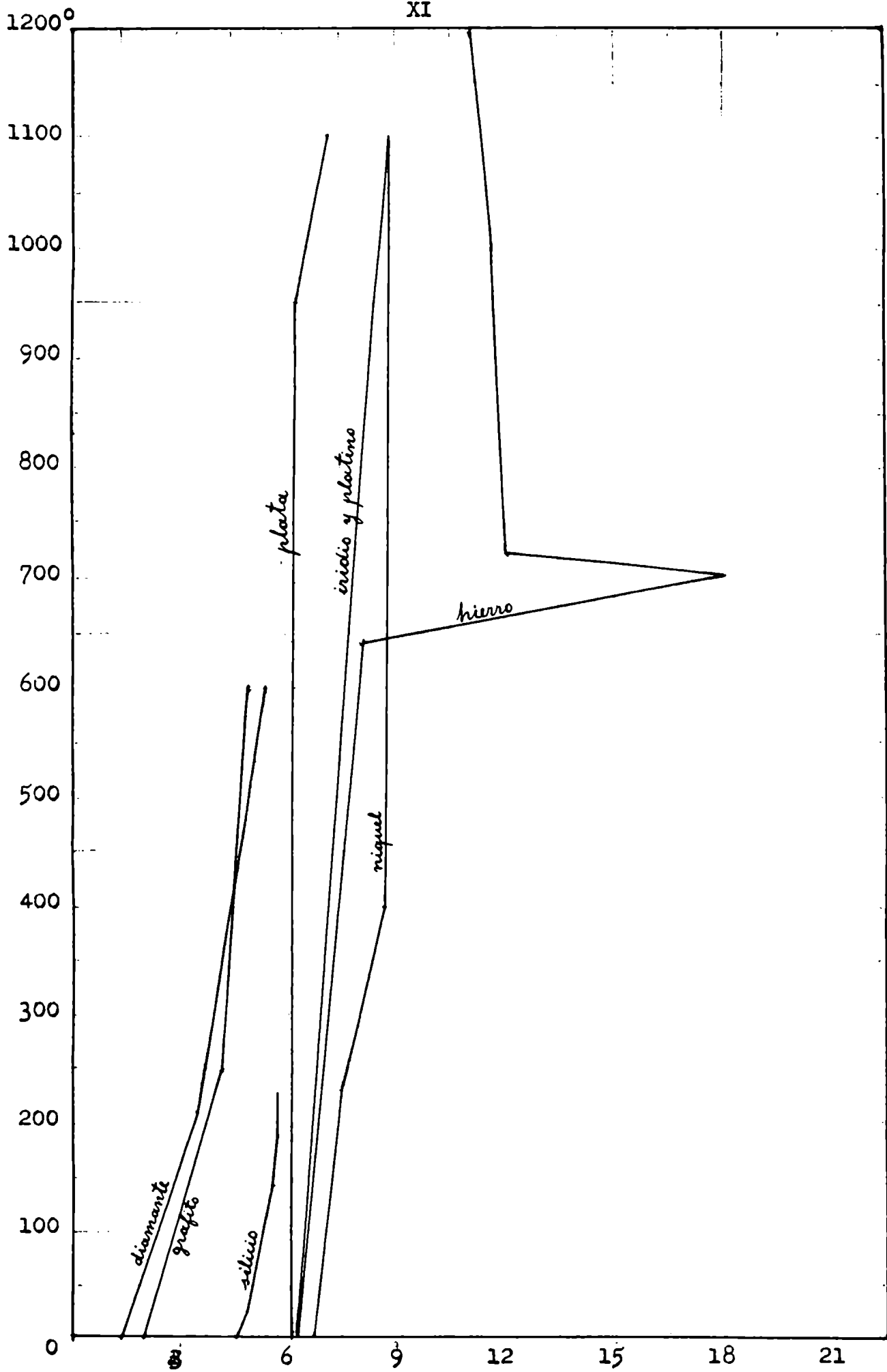
En el cuadro adjunto se encuentran las constantes que permiten calcular el calor específico á cualquier temperatura, de algunos metales.

$$C_t = A + B_t$$

Mercurio			0,033266 - 0,0 ₅ 92t
Platino			0,0317 + 0,0 ₄ 12t
Iridio			0,0317 + 0,0 ₄ 12t
Paladio			0,0582 + 0,0 ₄ 2t
Plata	entre	0° y 907°	0,05758 + 0,0 ₅ 88t
"	"	907° "1100°	0,0748
Niquel	"	0° " 230°	0,10836 + 0,0 ₄ 44t
"	"	230° " 400°	0,18349 - 0,0 ₃ 56t
"	"	400° " 1150°	0,099 + 0,0 ₄ 675t
Oro	"	100° " 900°	0,0324
Hierro	"	0° " 660°	0,11012 + 0,0 ₄ 209t
"	"	660° " 720°	0,57803 - 0,002872t
"	"	720° " 1000°	0,218
Cobalto	"	0° " 890°	0,10584 + 0,0 ₄ 457t

En la gráfica (N^o XI) se encuentra representado el calor específico de algunos metales á diversas temperaturas, donde resalta especialmente las rápidas variaciones que sufre en el hierro.

En el eje de las abscisas está representado el calor específico, en eje de las ordenadas está representada la temperatura.



INFLUENCIA DEL ESTADO.- Otra de las causas que tienen una influencia marcada sobre el calor específico, es el estado en que se encuentre el cuerpo, es decir según que esté cristalizado, amorfo ó en algún estado alotrópico.

Citaremos los casos mas importanyes.

Grafito	2,74	entre	0° y 100°
Carbono amorfo	2,30	"	" " "
Diamante	1,70	"	" " "
Boro amorfo	3,35	"	" " "
Boro cristalizado	2,76	"	" " "
Silicio amorfo	6,00	"	" " "
Silicio cristalizado	5,00	"	" " "
Arsénico amorfo	5,68	"	21° " 65° a
arsénico cristalizado	6,22	"	" " " a
Selenio amorfo	7,53	"	18° " 38° a
" cristalizado	6,64	"	22° " 64° a
" amorfo	5,90	R	
" cristalizado	6,00	R	
Teluro precipitado	6,56	Fa	
Teluro cristalizado	6,04	"	
Fósforo rojo amorfo	5,24	R	
" amarillo cristalizado	5,53	"	
" " "	6,26	K	
Estaño	6,60		
Estaño (modificación alotrópica)	6,44	Bu	
Azufre insoluble amorfo	6,08	entre	0° y 50° Wd
" soluble amorfo	8,34	"	" " " "

Azufre blando	9,6	entre	164° y 260°	Du
" "	10,37	"	232° " 264°	"
" rómbico	5,22	"	17° " 45°	K
" "	5,70	R		
" "	5,49	Bu		

Regnaul ha encontrado para el azufre recién fundido un calor específico de 5,90 calorías, al cabo de dos años el mismo azufre daba 5,64 calorías. Esta disminución se debe al cambio de estructura sufrida por el azufre durante este intervalo de tiempo.

Los calores específicos indicados con la letra a han sido determinados por Bettendorf y Wüllner

En los ejemplos citados á excepción del arsénico, el calor específico en el estado amorfo es mayor que en él cristalizado.

CUERPOS COMPUESTOS

Neumann fué el primero en enunciar que el calor específico de un compuesto es igual á la suma de los calores de los átomos componentes, esta ley parece que no debiera tener excepciones, pues es una cosa lógica y natural que el calor del compuesto sea igual á la suma de los calores de los componentes, y sin embargo hay varios cuerpos que se apartan de ella.

Del enunciado de Neumann se desprenden los siguientes corolarios: 1º El calor específico de una sal doble es igual á la suma de los calores de las sales componentes.

2º El calor específico de un hidrato es igual á la suma del calor del cuerpo anhidro mas el del agua sólida.

Neumann dijo tambien que los cuerpos analogamente constituidos tienen igual calor específico.

De la observación del calor específico de los compuestos Kopp ha calculado el calor que le corresponde á cada elemento al estado sólido

En el cuadro adjunto se encuentran estos valores.

K - Li - Na - Rb - Tl - Ag - As - Bi - Sb - I - Cl - Al	}	6,4
Ba - Au - Ca - Cd - Cr - Cu - Fe - Hg - Ir - Mg - Mn - Ni		
Pd - Os - Pb - Co - Pt - R - Sn - Sr - Ti - Mo - Zn - Se		
Te - N		

P = 5,4 Fl = 5,0 Si = 3,8 O = 4,0

S = 2,7 Bo = 2,7 H = 2,3 C = 1,8

En los cuadros que se citan á continuación se encuentra en la columna A el calor específico determinado experimentalmente, y en la B el calculado según el calor atómico

CLORUROS

	A	B		A	B
Cl Li	12,0	-0,8	Cl Ag	13,1	-0,3
Cl Hg	12,3	-0,5	Cl Rb	13,5	0,7
Cl Na	12,5	-0,3	$\frac{1}{2}$ Cl ₂ Cu ₂	13,7	0,9
Cl K	12,9	0,1	Cl NH ₄	19,9	-2,1

El calor específico de los cloruros que responden á la fórmula ClR es 12,8 que es la media de los valores anteriores e igual al calor específico calculado con los valores de Kopp

	A	B		A	B
Cl ₂ Mn	18,9	-0,8	Cl ₂ Hg	18,7	-0,5
Cl ₂ Ca	18,2	-1,0	Cl ₂ Ba	18,8	-0,4
Cl ₂ Mg	18,5	-0,7	Cl ₂ Sr	19,0	-0,2
Cl ₂ Pb	18,5	-0,7	Cl ₂ Sn	19,3	0,1
Cl ₂ Zn	18,5	-0,7			

El calor específico de los cloruros que responden á la fórmula Cl₂R es en termino medio 18,6

	A	B		A	B
Cl ₆ Al ₂	50,20	-1,0	K ₂ Pt Cl ₆	54,9	-2,7
Cl ₆ Fe ₂	44,30	-6,9	K ₂ Sn Cl ₆	54,5	-3,1
Cl ₆ Cr ₂	45,40	-5,8			

En los cloruros que responden á la fórmula Cl₆R₂ dada la diferencia que hay entre el primero y los otros dos no es posible hacer la media.

En los que responden á la fórmula R₂R'Cl₆ el calor específico medio es de 54,7 calorías

Cloruros que responden á la fórmula R₂R'Cl₄

K ₂ Zn Cl ₄	43,4	-1,4
-----------------------------------	------	------

BROMUROS

	A	B		A	B
Br K	13,3	0,5			
Br Na	14,1	1,3	Br ₂ Pb	19,4	0,2
Br Li	13,8	1,0			

En los bromuros que responden á la fórmula BrR el calor específico es 13,7 igual á la suma de los calores atómicos.

De los bromuros que responden á la fórmula Br₂R no puedo decir nada debido á que no me ha sido posible encontrar el calor específico de estos compuestos.

IODUROS

	A	B		A	B
IoHg	12,9	0,1	I ₂ Hg	19,7	-0,1
INa	13,0	0,2			
$\frac{1}{2}$ I ₂ Cu ₂	13,1	0,3	I ₂ PbIAg	32,9	0,9
IK	13,6	0,6			
IAg	13,8	1,0			

El calor específico de los Ioduros que responden á la fórmula IR es 13,6 igual á la suma de los calores atómicos.

CLORUROS HIDRATADOS

	A	B		A	B
Cl ₂ Ca.6H ₂ O	75,2	3,0	Cl ₄ K ₂ Cu.2H ₂ O	82,6?	16,2
Cl ₂ Ba.2H ₂ O	41,6	4,8	Cl ₆ Al ₂ .12H ₂ O	151,7	-6,5

Como se ve en estas sales el calor específico ^{es mayor} que el de la sal anhidra mas él del agua sólida, con excepción del último.

SULFUROS

	A	B		A	B
S Co	11,4	2,3	S Pb	12,0	2,9
S As	11,4	2,3	S Hg	12,0	2,9
S Ni	11,8	2,7	S Mn	12,2	3,1
S Zn	11,8	2,7	S Sn	12,6	3,5
S Fe	12,0	2,9			

El calor específico de estos compuestos es en término medio de 12 calorías, superior en 2,5 calorías al que se obtiene calculando con los valores dados por Kopp.

SULFUROS

	A	B		A	B
S ₂ Fe	15,4	-1,0	As ₂ S ₃	27,8	0,4
S ₂ Mo	18,6	2,4	Sb ₂ S ₃	29,7	2,3
S ₂ Sn	21,6	7,2	Bi S ₃	31,0	6,7

En estos sulfuros no es posible dar una cantidad que represente con suficiente exactitud el calor específico.

	A	B		A	B
S ₂ AsFe	33,0	9,2	SbAg ₃ S ₃	40,9	0,0
S ₂ CuFe	23,9	0,2	S ₃ Cu ₃ Fe	40,3	-1,0

El calor específico de estos compuestos es igual á la suma de los calores de los átomos componentes.

OXIDOS

	A	B		A	B
Cu ₂ O	15,5	-0,5	K ₂ O	17,4	0,4
Na ₂ O	16,0	-1,0	Li ₂ O	17,4	0,4

En los óxidos que responden á la fórmula R₂O el calor molecular es igual á la suma de los calores atómicos.

	A	B		A	B
Mg O	10,4	0	Hg O	10,9	0,5
Zn O	10,5	0	Mn O	11,2	0,8
Pb O	10,8	0,4	Ni O	11,8	1,4
Cu O	10,8	0,8	Ca O	10,2	0,2

En los óxidos que responden á la fórmula RO, el calor molecular es igual á la suma de los calores atómicos.

ÓXIDOS

	A	B		A	B
Bo_2O_3	16,6	-1,0	Mn_2O_3	25,6	0,6
Be_2O_3	18,6	-2,6	Fe_2O_3	25,7	0,7
Al_2O_3	18,6	-6,2	Sb_2O_3	25,2	0,5
Ga_2O_3	20,0	-3,2	Di_2O_3	26,9	1,7
Se_2O_3	20,8	4,4	Er_2O_3	27,4	2,1
In_2O_3	22,2	-2,8	Th_2O_3	28,1	+3,3
La_2O_3	24,3	0,0	Bi_2O_3	28,4	3,6
As_2O_3	25,4	0,7	Cr_2O_3	27,4	2,6

En estos compuestos podemos conciderar el calor específico molecular igual á la suma de los calores atómicos, si bien que el dato obtenido no es bastante exacto en todos los casos.

	A	B		A	B
Ge O_2	13,4	-0,4	Ce O_2	15,2	0,9
Ti O_2	13,5	-0,9	Si O_2	20,7?	8,9
Sn O_2	13,7	-0,7	Zr O_2	23,0?	11,0
Mn O_2	13,8	-0,6			

Con excepción del óxido de Circonio y de la sílice el calor específico de estos compuestos es 13,7 igual á la suma de los calores atómicos.

	A	B		A	B
Pb_3O_4	41,8	6,6	Fe_3O_4	37,6	2,4
BoO_3	14,0	-0,7	MoO_3	20,6	2,2
WoO_3	19,6	1,2	SO_3	16,0	1,3

En las combinaciones que responden á la fórmula RO_3 el calor específico molecular es igual á la suma de los calores atómicos.

NITRATOS

	A	B		A	B
NO_3Na	22,7	-2,1	$\frac{1}{2}(NO_3)_2Pb$	18,2	-0,2
NO_3K	23,5	-1,3	$\frac{1}{2}(NO_3)_2Sr$	19,1	-2,5
NO_3Ag	24,4	-0,4	$\frac{1}{2}(NO_3)_2Ba$	19,3	-2,3
NO_3NH_4	33,3	-0,7			

El calor molecular de estos compuestos es algo menor que la suma de los calores de los átomos.

CARBONATOS

	A	B		A	B
CO_3Zn	18,9	-1,3	CO_3Fe	21,7	1,5
$CO_3Ca(1)$	20,3	0,0	CO_3Pb	21,7	1,5
$CO_3Ca(2)$	21,6	1,4	CO_3Na_2	27,4	0,8
$CO_3Mg(3)$	19,1	-1,1	CO_3Li_2	27,3	0,7
$\frac{1}{2}(CO_3)_2CaMg$	19,5	0,7	CO_3Rb_2	28,4	1,8
CO_3Ba	21,0	0,8	CO_3K_2	29,1	2,5
CO_3Sr	21,4	1,2	$CO_3(NH_4)_2$	39,1	0,5

En los compuestos que responden á la fórmula CO_3R el calor molecular es 20,5 igual á la suma de los calores atómicos.

En los que responden á la fórmula CO_3R_2 el calor específico es 27,5 igual á la suma de los calores atómicos.

(1) Es la aragonita.- (2) Es el marmol.- (3) Es la magnesita

SULFATOS

	A	B		A	B
SO ₄ Ca(1)	24,2	-5,8	SO ₄ Zn	28,8	0,8
SO ₄ Ca(2)	26,6	-1,4	SO ₄ Pb	25,7	-2,3
SO ₄ Sr	25,5	-2,5	SO ₄ Cu	28,2	0,2
SO ₄ Ba	25,7	-2,3	SO ₄ Na ₂	32,4	-2,0
SO ₄ Mg	26,6	-1,4	SO ₄ HK	33,2	2,5
SO ₄ Mn	27,4	-0,6	SO ₄ K ₂	33,5	-0,9
SO ₄ Ni	33,4	-1,0	SO ₄ (NH ₄) ₂	46,2	-9,7
			SO₄ Al ₂ K ₂	59,0	3,2

(1) Es la anhidrita.- (2) Es calcinado

En los sulfatos que responden á la fórmula SO₄R el calor molecular es 26, un poco menor que la suma de los valores atómicos.- En los compuestos que responden á la fórmula SO₄R₂ el calor específico es 33 igual á la suma de los calores atómicos.

SULFATOS HIDRATADOS

	A	B		A	B
SO ₄ Cu.H ₂ O	35,8	-1,1	SO ₄ Zn.H ₂ O	36,2	-0,7
SO ₄ Mg.H ₂ O	36,4	-0,5	SO ₄ Cu.2H ₂ O	41,4	-4,5
SO ₄ Zn.2H ₂ O	44,2	-1,7	SO ₄ Ca.2H ₂ O	45,7	-0,2
SO ₄ Mg.3H ₂ O	50,8	-4,1	SO ₄ Cu.5H ₂ O	74,9	2,0
SO ₄ Mn.5H ₂ O	72,6	-0,3	SO ₄ Ni.6H ₂ O	82,3	0,4
SO ₄ Mg7H ₂ O	94,5	3,5	(SO ₄) ₂ NiK ₂ .6H ₂ O	107,9	-13
SO ₄ Co.7H ₂ O	96,4	5,4	(SO ₄) ₂ ZnK ₂ .6H ₂ O	121,0	4,7
SO ₄ Zn.7H ₂ O	96,9	5,9	(SO ₄) ₂ MgK ₂ .6H ₂ O	107,0	-7,1
SO ₄ Fe.7H ₂ O	97,8	6,8	(SO ₄) ₂ KAl.12H ₂ O	165,5	-1,5
(SO ₄) ₂ KCr.12H ₂ O	161,7	-5,3			

En los sulfatos que tienen háta 6 moléculas de agua de cristalización, el calor molecular es igual á la suma del calor de la sal anhidra mas él del agua sólida.

En las combinaciones con 7 moléculas de agua, el calor molecular es superior en 5 calorías á la suma de los calores del agua sólida mas él de la sal anhidra. En los otros sulfatos varía en forma irregular.

Calor específico del agua de combinación.- Observando los cuadros anteriores se nota que el agua combinada á las sales, tiene el calor específico aproximadamente la mitad que libre y en el estado líquida.

En el siguiente cuadro se encuentra el calor específico que le corresponde al agua de combinación en las diversas sales.

$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,60	$\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8,15
$\text{SO}_4\text{Zn} \cdot \text{H}_2\text{O}$	7,40	$\text{ClCa} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9,5
$\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{H}_2\text{O}$	9,80	$(\text{SO}_4)_2\text{NiK}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6,83
$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,60	$(\text{SO}_4)_2\text{ZnK}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	9,78
$\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	7,70	$(\text{SO}_4)_2\text{MgK}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7,81
$\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	9,55	$\text{I}_6\text{Al}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	8,87
$\text{Cl}_2\text{Ba} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	11,40	$\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	9,70
$\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	7,73	$\text{SO}_4\text{Co} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	9,78
$\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	9,34	$\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	9,73
$\text{SO}_4\text{Mn} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	9,04	$\text{Bo}_4\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	10,80
$(\text{SO}_4)_2\text{AlK} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	8,81	$(\text{SO}_4)_2\text{CrK} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	8,43
$\text{PO}_4\text{HNa}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	10,54		

Según el cuadro anterior, el calor específico del agua combinada en las sales, varía entre 7 y 11 calorías y no guarda relación con el número de moléculas de agua.

Influencia del estado de la sal.- En los cuerpos simples hemos visto que el calor molecular variaba con el estado del cuerpo, lo mismo sucede con los compuestos, en que el calor específico es diferente según que la sal esté amorfa ó cristalizada y según el sistema de cristalización.

Aragonita (CO_3Ca)	20,3
Marmol (CO_3Ca)	21,6
Anhidrita (SO_4Ca)	24,2
SO_4Ca calcinado	26,6
Sulfuro De Plata (Crist.)	19,5
Sulfuro de Plata (Amorfo)	18,6
Carbonato de Bario(")	21,0
Witherita CO_3Ba	21,8
Calcedonia SiO_2	11,6
Cristal de Roca SiO_2	13,6

CALOR MOLECULAR DE DIVERSAS SALES

CrO_4K_2	36,4	1,2
CrO_4Pb	29,0	0,2
$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$	55,1	1,5
MnO_4K	28,3	-0,5
MoO_4Pb	30,4	1,6
WO_4K_2	37,8	2,6
$(\text{AsO}_4)_2\text{Pb}_3$	64,6	3,4

PO_4HK_2	28,3	1,8	$P_2O_7Pb_2$	48,3	-3,3
SO_3Pb	31,4	2,0	$P_2O_7Na_4$	60,7	-3,7
$S_2O_3Na_2$	34,8	-1,0	$P_2O_7K_4$	63,1	-1,3
$S_2O_3K_2$	37,4	1,6	ClO_4K	26,3	-2,5
S_2O_3Ba	30,6	1,2	$Fe(CN)_6K_4$	78,8	-2,4
Bo_2O_4Pb	26,4	-1,4	Bo_4K_2	33,6	-0,6
$Bo_2O_4Na_2$	33,8	-0,4	Bo_4O_7Pb	41,4	-2,6
$Bo_4O_7Na_2$	47,9	-2,1	$Bo_4O_7K_2$	51,4	1,4

En la tercera columna se encuentra la diferencia entre el calor molecular determinado experimentalmente, y el que resulta sumando los calores atómicos, estas diferencias son pequeñas, por lo cual se puede considerar al calor molecular como igual a la suma de los calores atómicos.

ALEACIONES

$FeSi$	11,9	1,7	$CuAl$	11,6	-1,0
$CoSb$	12,1	-0,5	$AuMg$	11,9	-0,2
$AgMg$	11,7	-0,4	$BiSn$	12,8	-0,1
$NiSi$	11,1	0,9	$PbSb$	12,8	0,3
$CrSb$	12,6	0,0	$SnSb$	15,9	3,2
$SnPb$	13,1	0,1	$ZnHg$	14,7	2,2
$PbHg$	14,1	1,3	$SnHg$	13,7	0,7

El calor molecular de estas combinaciones es igual a la suma de los calores de los elementos que las componen; es decir que estas aleaciones se comportan como mezclas

AuMg ₂	17,6	-0,8	AlAg ₂	18,2	-1,0
SbAg ₂	18,7	0,6	SnCo ₂	19,0	-0,2
PbSn ₂	19,8	0,2	CuAl ₂	17,5	-1,7
BiSn ₂	20,1	0,6	MgCu ₂	17,4	-1,8
CuMg ₂	17,3	-1,9	SbCu ₂	18,2	-1,0
SiMg ₂	16,8	0,2	MgNi ₂	17,8	-1,0
SiNi ₂	16,8	-1,0	CrSb ₂	19,6	1,1
HgSn ₂	20,1	0,5	HgPb ₂	20,6	1,4
HgZn ₂	22,2	3,6			

En estas aleaciones el calor molecular es igual á la suma de los calores de los elementos que las componen

AlAg ₃	24,0	0,0	SbAg ₃	23,5	-0,6
AuMg ₃	23,2	-1,3	AlCu ₃	29,1	5,1
SbCu ₃	24,6	0,5	SiCu ₃	23,3	-0,5
SnNi ₃	29,9	4,1	ZnHg ₃	36,0	5,7

El calor molecular de estas aleaciones es igual á la suma del calor atómico de los elementos que las componen.

Zn ₂ Cu ₃	29,2	-1,0	SnCu ₇	48,5	0,0
Al ₃ Cu ₁₀	74,5	-3,5	BiSbSn ₄	32,4	-6,4
SnPbBi ₂	27,8	2,2	Sn ₂ Pb ₂ Bi ₃	50,5	6,2
Bi ₇ Pb ₄ Sn ₆	119,6	0,0			

Del examen de los cuadros anteriores resulta que los compuestos siguen con bastante aproximación la ley de Neumann; para hacer resaltar mejor las concordancias y diverjencias, reuniré en un solo cuadro todos los cuerpos citados, representando con un mismo símbolo todos los cuerpos análogos.

Los símbolos que emplearemos són los siguientes:

A representa un radical ácido monovalente simple

A'	"	"	"	"	bivalente	"
B	"	al	"	CO ₃		
C	"	"	"	NO ₃		
D	"	á los	radicales	SO ₄ - CrO ₄ - WoO ₄ - MoO ₄		
E	"	al	radical	ClO ₄		
F	"	"	"	S ₂ O ₃		
H	"	á los	radicales	Cr ₂ O ₇ - P ₂ O ₇		
J	"	al	radical	Bo ₂ O ₄		
K	"	"	"	Bo ₄ O ₇		
R	"	un	"	básico monovalente		
R'	"	"	"	"	bivalente	

Cloruros	ClR	Cal. esp.	12,9		
Bromuros	BrR	" "	13,7	AR	Cal. esp. 13,3
Ioduros	IR	" "	13,4		
Cloruros	Cl ₂ R'	Cal. esp.	18,6		
Bromuros	Br ₂ R'	" "	19,4	A ₂ R'	Cal. esp. 19,1
Ioduros	I ₂ R'	" "	19,4		
Sulfuros	SR'	Cal. esp.	11,9		
Aleaciones	R'R'	" "	13,0	A'R'	Cal. esp. 12,5 á 11,0
Oxidos	OR'	" "	10,9		
Sulfuros	S ₂ R'	Cal. esp.	15,4 á 21,6		
Aleaciones	R' ₂ R'	" "	18,7 " 22,2	A ₂ R'	Cal. esp. 22,2 á 13,6
Oxidos	O ₂ R'	" "	13,6		

Oxidos	O_3R'	Cal. esp.	14,0 á 20,6				
Aleaciones	R'_3R'	" "	24,0		A'_3R'	Cal. esp.	14,0 á 24,0
Sulfuros	SR'_2	Cal. esp.	18,9				
Oxidos	OR'_2	" "	16,2		$A'R'_2$	Cal. esp.	16,2 á 18,9
Sulfuros	$S_3R'_2$	Cal. esp.	28,7				
Oxidos	$O_3R'_2$	" "	16,6 á 28,4			Cal. esp.	16,6 á 29,2
Aleaciones	$R'_3R'_2$	" "	29,2				
Carbonatos	CO_3R_2	Cal. esp.	28,3		BR_2	Cal. esp.	28,3
Carbonatos	CO_3R'	Cal. esp.	18,9 á 21,7		BR'	Cal. esp.	18,9 á 21,7
Nitratos	NO_3R	Cal. esp.	22,7 á 24,4		CR	Cal. esp.	22,7 á 24
Nitratos	$(NO_3)_2R'$	Cal. esp.	37,7		C_2R'	Cal. esp.	37,7
Sulfatos	SO_4R_2	Cal. esp.	33,0				
Cromatos	CrO_4R_2	" "	36,4		DR_2	Cal. esp.	27,8 á 36,4
Wolframatos	WO_4R_2	" "	27,8				
Sulfatos	SO_4R'	Cal. esp.	26,6 á 28,2				
Cromatos	CrO_4R'	" "	29,0		DR'	Cal. esp.	26,6 á 30,4
Wolframatos	WO_4R'	" "	30,4				
Percloratos	ClO_4R	Cal. esp.	26,3		ER	Cal. esp.	26,3
Hiposulfitos	$S_2O_3R_2$	Cal. esp.	34,8 á 37,4			Cal. esp.	34,8 á 37,4
Hiposulfitos	S_2O_3R'	Cal. esp.	31,4 á 40,6			Cal. esp.	31,4 á 40,6

Bicromatos	$Cr_2O_7R_2$	Cal. esp.	55,1	HR_2	Cal. esp.	55,1
Pirofosfatos	$P_2O_7R_2$	Cal. esp.	48,3	HR_2'	Cal. esp.	48,3
"	$P_2O_7R_4$	" "	60,7 á 63,1	" "	" "	60,7 á 63,1
Bihoratos	$Bo_2O_4R_2$	Cal. esp.	33,7	JR_2	Cal. esp.	33,7
Piroboratos	$Bo_4O_7R_2$	Cal. esp.	47,9 á 51,4		Cal. esp.	47,9 á 51,4
"	Bo_4O_7R'	" "	41,4	KR'	" "	41,4

Reuniendo las fórmulas generales en un cuadro tenemos:

		M	N			M	N
AR	Cal. esp.	13,3		A_2R'	Cal. esp.	19,1	
$A'R'$	" "	12,5 á 11,1		A_2R_2'	" "	22,2 á 13,6	
A_3R'	" "	14,0 " 24,0		$A'R_2'$	" "	16,2 " 18,9	
A_3R_2'	" "	16,6 á 29,2		BR_2	" "	28,3	
BR'	" "	18,9 " 21,7		CR	" "	22,7 á 24,0	
C_2R'	" "	37,7		DR_2	" "	27,8 " 36,4	
DR'	" "	26,6 á 30,4		ER	" "	26,3	
FR_2	" "	34,8 " 37,4		FR'	" "	31,4 á 40,6	
HR_2	" "	55,5		HR_2'	" "	48,3	
HR_4	" "	60,7 á 63,1		JR_2	" "	33,7	
KR_2	" "	47,9 " 51,4		KR'	" "	41,4	

Observando este cuadro se nota que en una misma serie de cuerpos análogos, es decir que están representados por la misma fórmula química, el calor específico es variable y en muchos casos varía de una magnitud grande; esto implica que no todos los cuerpos siguen la ley de Neumann, en efecto; si un calor específico inscripto en la columna M es igual á la suma de los

calores atómicos, el inscripto en la columna N será mayor ó menor.

CONCLUSIONES

De todo lo expuesto sobre los cuerpos sólidos, resulta que el calor específico en los cuerpos simples, puede indicarnos una modificación sufrida en la estructura del cuerpo, pero sin precisar la naturaleza ni la magnitud de la modificación como resulta con el azufre cuando pasa del sistema rómbico al monosimétrico, con el hierro en la modificación que experimenta entre 660° y 700° , con el níquel á 230° etc. En cuanto á los cuerpos compuestos no nos dá ninguna indicación respecto á su estructura ó á su función química, pues en gran número de ellos hemos visto que el calor molecular es igual á la suma del calor de los átomos que componen al cuerpo, y en otros varía de una manera cualquiera. Luego debemos concluir que el calor específico por si solo, no puede dar una idea general sobre la estructura de los cuerpos, debiendo concurrir junto con todas las otras propiedades para aumentar y modificar los conocimientos que actualmente se posee.

OBSERVACIONES

Con frecuencia se verá espresiones análogas á las siguientes: el calor específico etc. debe entenderse el calor específico molecular etc.; igualmente cuando se encuentren espresiones tales como, el calor de la solución es menor que la suma de los calores de los componentes etc., debe entenderse, el calor específico molecular de la solución es menor que la suma de los calores específicos moleculares de los componentes etc.

Los nombres de los diversos autores están indicados por las abreviaturas siguientes:

B	Berthelot	-	Du	Dussy	--	Fa	Fabre	-	H	Hammerl
J	Joquerod	-	Jo	Joanis	-	K	Kopp	-	M	Marignac
Ma	Mazotto	-	O	Ogier	P	Person	-	Pa	Pagliani	
Pe	Perron	-	Pi	Pionchon	-	R	Regnault	-	Sc	Schüz
T	Thomsen	-	W	Wiedeman	-	Wn	Winkelman	-	Bu	Bunsen
Wd	Wigand	-	Be	Wu	Bettendorf	y	Wülner			

En el diseño de la página 48 A es el calorífero.- B es la estufa.- C es una pantalla de amianto.- D es el recipiente y termómetro Beckman

BIBLIOGRAFIA

- Essai de mecanique chimique fondée
sur la thermochemie. por M. Berthelot
- Thermochemie. " M. Berthelot
- Traité elementaire de mecanique-
chimique. " P. Duhem
- Enciclopedia di chimica. " Y. Guareschi
- Supplemento annuale alla enci-
clopedia di chimica. " I. Guareschi
- Traité de physique. " O.D. Chwolson
- Les principes scientifiques de-
la chimie. " Mendeleef
- The relations between chemical-
constitution and some physical-
propertes. " Smiles
- Manuel pratique des mesures-
physico-chimiques. " W.Ostwald et R. Luther
- Comptes Rendue.
- Annales de chimie et physique.
- Bulletin de la societé chimique-
de Francia.
- Journal de chimie physique.
- Tables annuelles internationales-
de constantes et données numeriques.
- Tabellen. por Landol-Börnstein