

7082

SOCIEDAD MALAGUEÑA DE CIENCIAS
~~EXACTAS~~

Leyes de Termodinámica.

Discurso leído por

D. Prulongo, en la

Sociedad de Ciencias físicas
y naturales

de

Malaga

R. 1138 =

1887

7082

7082

LE BIBLIOTHEQUE
MUSEUM
LONDON

ca
er
rep
m
tra
q
gr
m
er
co
de
gr
fe
co
a
yo

Leyes de Termoquímica

1

Señores: Cuando yo asistía a las cátedras de química, no se enseñaba en ellas nada de termoquímica.

Verdad es que por los años a que me refiero no se había publicado aun ninguna obra que recopilara los muchos trabajos que existían en varias memorias y muchas revistas periódicas. Y no exáctamente lo dije digo envuelve censurar a mis maestros pues algún tiempo después, en 1882, todavía escribía un químico dudando de la expresión definitiva de alguno de los principios de termoquímica. Hoy sé que los mismos profesores que a mí me enseñaron dedicaron en sus programas algunas lecciones a este particular. Pero es el hecho que yo terminé mis estudios universitarios

que solo sabia que en muchas reacciones se desprende calor y que en otras hay absorcion del mismo; sabia tambien que estos fenomenos estaban siendo objeto de estudio por varios sabios y que los resultados de sus experimentos habian hecho concebir grandes esperanzas respecto a la impotencia que estos estudios habian de tener en la ciencia. Y no sabia mas.

Luego he ido leyendo algun que otro articulo en los periodicos cientificos, pero ello es que falto de base para estos estudios, los mas o los comprendian y los pocos de que podia penetrarme solo servian para avivar mi curiosidad por conocer los fundamentos de estos estudios, las leyes a que con tanta frecuencia solian ser referencias.

Al fin adquiri una obra que trata de la materia con amplitud y metodo y he aqui que cuando yo abia las primeras paginas del "Essai de Mechanique Chimique

fondée sur la "Thermochimie" de Berthelot, me invitaron los dignos convocados que formaron nuestra Junta Directiva anterior a que presentara algun discurso en esta Sociedad.

Contracer el compromiso y elegir el tema fue casi simultaneo. En honor de la verdad debo decir que me decidí a ello el propio equívoco. Para estudiar y escribir un discurso sobre cualquier otro tema, hubiera querido que dejar a un lado la lectura de la obra de Berthelot por la que tanto interés tenía. Me decidí, como he dicho, a ocuparme de lo mismo que iba a aprender, pero desgraciadamente, no sabia lo arido que era este asunto para formar con el un discurso, lo he ido comprendiendo a medida que he ido haciendome cargo de los principios fundamentales de la termoquímica, a medida que he ido leyendo los muchos teoremas que de ellos se derivan, la larguísima serie de delicadas experiencias que los comprueban y los argumentos fundados razonamientos, cuyo conjunto da a la química un nuevo punto

de vista unas científicas que todos los
formulados hasta el presente.

Llevado de este modo a ocuparme de
termoquímica, voy a limitar el asunto
escribiendo solamente a vuestra considera-
ción las leyes o principios fundamentales que
se han obtenido de tan concienzudos y
delicados estudios. De este modo resulta-
rá mi trabajo menos arido, por mas que
lo es de por si y por ello os pido vuestra
benevolencia, ademas de la que por mis
escasas condiciones me veo obligado a
pediros.

II

Otra de la importancia de la que me
ocupa no podia ser pensada y formula-
da por un solo hombre, asi es que si nos
remontamos a los origenes de las prime-
ras experiencias en que se trato de
medir el calor desprendido o absorbido
en las reacciones químicas iremos a parar
nada menos que al año de 1870 en que

Lavoisier y Laplace se servían del calorímetro de hielo. Claro es que estas experiencias apenas si hoy tienen en la ciencia una importancia que la histórica; ni los números obtenidos entonces podían ser lo suficientemente exactos, ni entonces se podía pensar como hoy puesto que la química estaba en su primer período de constitución como ciencia; era menester que avanzara mucho, pero mucho más, y que se valiera de adquisiciones de otras ciencias afines, que no se han hecho hasta el final de la primera mitad del presente siglo.

Desde la época de las experiencias del ilustre mártir de la revolución francesa, Lavoisier y del celebre astrónomo Laplace, podría registrar una no interrumpida serie de estudios, de resultados no siempre felices, pues las medidas calorimétricas son muy difíciles por lo delicado de las condiciones físicas y químicas de los experimentos. " Las observaciones termodinámicas, dice Berthelot, exigen hasta tal punto un conocimiento preciso y concienzudo de la física y de la química

" que muchos errores, en cierto modo graves,
" se han delizado entre los datos numéricos de
" termogránica. "

Y tan es cierto esto, que los dos campeones
principales que han constituido esta cien-
cia, se han enmendado mutuamente
sus trabajos, y lo mismo Thompson que
Berthelot han modificado sus métodos y
han confesado mutuamente sus errores.
con una ingenuidad que demuestra su
amor a la verdad científica y que los
honra en extremo.

Volviendo a la parte de historia,
podría incluir en ella a la mayor parte
de los físicos y químicos del siglo actual,
mas como no voy a hacer la historia
completa y si solo a tratarla en pocos
 renglones para que resalte mas enanto
trabajos y enanto tiempo creata adqui-
rir algunas novedades científicas citaré
unicamente a los que mas han contin-
buido al progreso o mejor dicho, a la
creacion de los convenimientos que nos
ocupan.

Los sabios son Dulong y Berthelot con

sus estudios sobre los calores específicos allá
por los años de 1819. Dequaur sobre el mismo
asunto desde 1840. Person Winkelman, Chang-
nac y otros sobre los calores específicos de las
disoluciones. Berthelot sobre los equilibrios
químicos entre dos reacciones contrarias y
recíprocamente limitadas, por los años cin-
cuenta y tantos. H. Sainte-Claire-Deville,
Devray, Troost y otros sobre la disociación
química desde 1850.

De esta manera lenta y progresiva
se iban reuniendo datos numéricos e ideas
nuevas, pero hacia falta para que nacie-
ra la mecánica química dos más, sobre
los cuales voy a llamar vuestra atención,
aunque ligeramente, porque son de la más
alta importancia. Me refiero a la afinidad
como fuerza y a la teoría mecánica
del calor.

Si leísteis, aunque la palabra afinidad
se conserva hoy en química, no tiene
el significado primitivo. En efecto la
palabra afinidad que aparece por primera
vez en la obra que con el nombre de
"Elementa chimiae" publicó en 1733 Boerha-
ve, le sirvió para determinar la fuerza de

que une los elementos en sus combinaciones,
y que era segun el tanto mayor cuanto
mas desemejantes eran los cuerpos que se
combinaban. Esta fuerza se considero especial
y distinta de las demas que regulan los
cuerpos y Geoffroy la considero constante en
sus tablas de afinidades. Berthollet fue el
primero que demostro que no habia tal
constancia y que la mayor o menor inten-
sidad de esta fuerza estaba modificada
por efectos de orden puramente fisico como
la cohesion, solubilidad o insolubilidad, es-
tados fisicos, volatibilidad o fijez, etc. elasti-
cidad, y accion de masas o cantidades de
materia puestas a reaccionar. A medida
que se ha ido progresando se ha visto que
la afinidad no solo no es constante entre
dos cuerpos, por ejemplo, puesto que puede
variar y varia segun las circunstancias
que concurren en su union, sino que
se ha demostrado tambien que no es espe-
cial, que la llamada fuerza de afinidad
esta regulada por leyes cuyo conocimiento
van obteniendose lentamente pero siempre
dentro de las leyes generales de la materia.

Es digno de hacerse notar que Newton pen-
saba que así como la atracción interplanetaria,
la gravedad, la electricidad y el magnetismo
se ejercen entre los cuerpos a distancias sen-
sibles, había también otras atracciones cuyo
radio de acción se ejercía a distancias que
no podían medirse, y en este orden de a-
tracciones colocaba los fenómenos químicos.

Los fenómenos de disociación en
los cuales un cuerpo se descompone par-
cialmente en sus elementos y que tantas se-
mejanzas tiene con la transformación de
un cuerpo líquido en gas o vapor, ha hecho
escribir a B. Sainte-Claire-Deville frases
tan energicas como las que siguen. "Ad-
"mitir leyes cuyas leyes no se convien es
"imponer gratuitamente a la ciencia una
"causa oculta cuya utilidad es discutible y
"cuyo daño es evidente porque tiende a alejar
"nos del estudio analítico de los fenómenos
"que se atribuyen a su acción."

"La hipótesis de la afinidad no
"nos sirve para nada, que no sea hacer-
"nos olvidar nuestra profunda ignorancia
"sobre la causa de las combinaciones quí-
"micas y emborrendo esta ignorancia nos

"impide percibirla. Pero hoy que todos los tra-
"bajos, todas las tendencias de la ciencia
"moderna conducen a la identificación
"de las fuerzas que interiormente en los fun-
"mentos físicos y químicos de la natura-
"ra, hoy que todas las determinaciones nu-
"méricas conducen a establecer un equi-
"valencia de una manera rigurosa, la
"afinidad y la cohesión no pueden esca-
"par a esta identificación y ya la teo-
"ría mecánica los engloba en un circun-
"to de razonamientos que deben hacer desa-
"parecer pronto lo que presentan aun de
"vago y misterioso."

La afinidad, causa o fuerza oculta,
que determina las combinaciones, dice otro
químico, debe ser rechazada vigorosamente
de la ciencia y si aun quiere conservarse
la palabra, debe ser como invalidez que
tienen los cuerpos de combinarse o no com-
binarse en determinadas circunstancias,
pero exenta de toda idea de causa.

Berthelot define la afinidad, diciendo
que es la resultante de las acciones natu-
rales que tienen unidos los elementos, y entra

enseñada a estudiar estas acciones naturales.
Desde el momento en que la afinidad
deja de ser la causa o fuerza especial que
determina las combinaciones, desde este momen-
to se estaba mejor preparado para estudiar
las leyes o condiciones por las que se originan las
combinaciones, presumiendo de la causa
prima; causa que por lo demás quedará
ignorada por mucho tiempo sino lo está
por siempre, como lo están aun y no
sabemos hasta cuando las causas prime-
ras de todos los fenómenos naturales.

En el estudio de las leyes de la
combinación había hecho bastante, pero
coinciden con estos adelantos, y los cam-
bios de ideas correspondientes, los progresos
de la física y en particular el estudio
del calor. Se establece la teoría meca-
nica y su equivalencia y he aquí el
hecho capital que aplicado a la
química nos ocupa esta noche.

Todos sabéis que el calor se
conceptúa como un movimiento y
todos sabéis que cuando a una ma-
quina se aplica en el hogar una
determinada cantidad de calor, este
se encuentra bien en los cuerpos que lo

rodar, aumentando en temperatura, bien aumentando en fuerza viva, bien produciendo sin trabajo mecánico. Todos estos ordenes de fenomenos son equivalentes, y experimentalmente se ha visto que esta equivalencia es para una caloria

Para poder aplicar esta equivalencia a los movimientos interiores de la materia, o aquellos que tienen lugar en el acto de la combinacion o decomposicion de los compuestos quimicos hay una diferencia grandisima. En una maquina cualquiera, se pueden medir y apreciar todos los datos necesarios para demostrar la equivalencia pero en el acto en que un compuesto quimico se forma o se destruye no se pueden medir sus masas, es decir sus atomos, no se pueden apreciar las velocidades con que se atraen o separan estos atomos, no se puede medir por consiguiente la fuerza viva, pero si el problema no ha podido demostrarse de una

manera directa, lo ha podido ser y lo ha sido valiéndose de medios indirectos.

Todos los fenómenos que producen las acciones químicas se reducen a tres ordenes, mecánicos, de electricidad, o de calor. Se conoce la equivalencia en calorías de una corriente eléctrica, se conoce el equivalente mecánico del calor, luego podemos expresar en calorías el trabajo de los fenómenos químicos.

III

Aplicado así a los trabajos moleculares el principio de equivalencia entre los trabajos mecánicos y el calor, solo la experimentación podía decidir si la hipótesis era o no verdadera.

Más de diez años han durado las experiencias de Berthelot y por la misma época se han ocupado del propio asunto otros muchos físicos y químicos y particularmente Thomsen.

Millares y millares de observaciones
no permiten hoy la menor duda de que
pueden medirse y expresarse numérica-
mente en calorías el trabajo efectuado en
una combinación o descomposición quí-
mica.

Los trabajos que se efectúan durante
las acciones químicas y que acabo de
decir que pueden apreciarse y expresarse
en calorías están sujetos a leyes, eso es
indudable, porque en la naturaleza nada
hay que exceda al acaso, omnia est
in mensura et numero et pondere dispo-
siti, todo está dispuesto con medida
numero y peso.

¿Pero cuáles son esas leyes, esas reglas?

El hombre que donde quiera que ha
dirigido un espíritu investigador ha hecho
progresar la ciencia, el químico que jó-
ven aún, abrió el camino de la sínte-
sis en química orgánica, Berthelot,
es el que ha inaugurado de una ma-
nera magistral el descubrimiento de
esas leyes, de esos principios fundamente-

les como el los llama.

Estos principios fundamentales de la mecánica química son tres y llevan los nombres de

Principio de los trabajos moleculares.

Principio de la equivalencia calorífica de las transformaciones químicas y

Principio del trabajo máximo.

El primer principio, el de los trabajos moleculares se enuncia diciendo: "La cantidad de calor desprendida en una reacción cualquiera, mide la suma de los trabajos físicos y químicos ejecutados en esta reacción."

La sola enunciaci3n del principio hace ver que en el se distinguen las dos causas de producci3n o absorci3n de calor que puede haber en el acto de las combinaciones o descomposiciones químicas.

Una de estas causas es debida a los cambios de estado que pueden experimentar los cuerpos cuando reaccionan o los cambios que pueden experimentar los productos de la reacci3n. Estos pasos de sólidos a líquidos o gases o inversamente, las contracciones o dilataciones o sean

los cambios de volumen, las explosiones, etc, son fenómenos puramente físicos y hace tiempo que están determinados las variaciones de calor para cada uno de los cuerpos; pero en todo acto químico hay otro accionamiento de calor y es el debido al movimiento que indudablemente experimentan las moléculas cuando dan lugar en su nueva distribución a cuerpos distintos de los presentes en presencia.

Por eso cuando en el estudio de las reacciones se han ido separando las variaciones de calor debidas a los fenómenos de orden físico, se ha ido obteniendo la verdadera cifra termoquímica, la que da la medida de la afinidad.

Un ejemplo, tomado de la obra de Berthelot, como todos los que cito en este discurso hará comprender el principio de los trabajos moleculares y la necesidad de esta distinción entre los trabajos físicos y químicos.

Un equivalente de cloro y otro de hidrógeno ambos cuerpos tomados en el estado gaseoso, pueden combinarse a la ley

difusa, formando un nuevo cuerpo, el
ácido clorhídrico, también gaseoso; en este
caso no se verifica ningún fenómeno
físico, no hay contracción de volumen,
no hay cambio de estado, el calor desprendido
representa solo, el esfuerzo intermolecular que
ha sido necesario para que el cloro y el
hidrógeno se combinen. Pero si esta mis-
ma operación en vez de practicarse a la
lig difusa, la hicieramos a los rayos di-
rectos del sol, el acto de combinarse los
cuerpos sería instantáneo y con explosión.

La cantidad de calor desprendida
es menor por cuanto que aquí hay que
considerar un factor de orden físico
que consume calor, enales son los efec-
tos mecánicos de la explosión.

Otro ejemplo. El oxígeno y el hidro-
geno se combinan en proporciones equi-
valentes para formar el agua. Si se
toman los dos metaloides en estado
gaseoso la combinación puede hacer-
se con o sin explosión, en ambos casos
el producto resultante, agua, puede ser
sólido, líquido, o gaseoso; y aun en este

caso el agua en vapor ocupa un volumen que es una tercera parte menor que los gases componentes sin combinar, es decir que hay contracción de volumen a igualdad de presión.

No voy a citar todas las experiencias que pueden hacerse con tan variadas condiciones, pero citaré algunas.

Supongamos que tomamos el oxígeno y el hidrógeno en la cantidad en que se combinan para formar el agua y que hacemos que se combinen a la temperatura y presión ordinarias; efectuada la combinación resulta que tenemos que considerar 1º el acto químico de la combinación 2º el fenómeno físico de la contracción de volumen en $\frac{1}{3}$ del primitivo y 3º la liquidación del producto resultante agua. El conjunto de todos estos fenómenos desprende + 24.5 Calorías. Si esta misma combinación la hicieramos a la presión ordinaria pero a la temperatura de 0, tendríamos que agregar a todos los fenómenos antedichos, la solidificación del agua y como esto se verifica

con un desperdiciamiento de calor igual a 0,4 Calorías por equivalente, el número de Calorías desprendidas en estas circunstancias debe estar aumentado respecto a la anterior experiencia en esta cantidad debe ser por consiguiente, y así es + 95,2 Calorías.

El ácido clorhídrico y el amoníaco pueden ponerse en presencia bajo tres estados, cada uno de ellos, gaseoso líquido y disuelto; el producto que de su combinación resulta, el cloruro amoníaco, puede estar sólido ó disuelto, en suma son 18 las condiciones en que podemos operar y cuyo calor de formación varía entre el minimum y el maximum nada menos que en + 30,1 Calorías.

Mejores de ejemplos podría citar para llevar a vuestro ánimo la convicción de que el calor que se desprende ó se absorbe en una reacción representa, ó mide, como dice el principio de los trabajos involuntarios, los trabajos físicos y químicos que en ella se efectúan; pero bastan los pocos citados para formar este juicio, como basta también para que resulte clara y evidente la necesidad

de separar en el estudio termico de las reacciones los efectos físicos de los exclusivamente químicos, como que de otro modo no habia podido medirse la verdadera cifra termica química.

IV.

El segundo principio g^{ral} de la calorimetría química es el de la equivalencia calorífica de las transformaciones químicas. Su enunciado es así: "Si un sistema de cuerpos simples ó compuestos, tomados en condiciones determinadas experimentales cambia físico ó químico capaces de llevarse á otro estado sin dar lugar á ningun efecto mecánico exterior al sistema, la cantidad de calor desprendida ó absorbida por efecto de estos cambios depende únicamente del estado inicial y del estado final del sistema; es el mismo en cualquiera que sea la naturaleza y serie de los estados intermedios."

Por eso este principio lleva tam-

bien el nombre de principio del estado final
y del estado inicial.

Partiendo del supuesto que los trabajos
moleculares son equivalentes a las can-
tidades de calor de la misma manera
que lo son los trabajos mecánicos, supuesto
que es verdadero, según hemos visto hace poco,
este principio se deduce lógicamente pues
no es otro que el de mecánica llamado
de las fuerzas vivas, traducido en forma que
pueda ser aplicado a la química, pero si
bien es cierto que se deduce del principio
de los trabajos moleculares y de las nociones
de mecánica racional, no es menor cier-
to que su verdadera y legítima compro-
bación es la experimental, la gran piedra
de toque de todas las ciencias de obser-
vación.

Antes de pasar mas adelante
he de exponer a vuestra consideración
una consecuencia muy importante de
este segundo principio y es que el calor de-
senvuelto en una reacción es constante.

Una gran adquisición fué para la
ciencia saber que los cuerpos se combinan
en proporciones fijas y definidas, como que

este es una de las leyes fundamentales de la química; pues igual importancia tiene que en una reacción las cantidades de calor sean definidas y constantes.

Volviendo atrás pondré un solo ejemplo sencillo que hará comprender bien el principio que en este momento nos ocupa.

El ácido carbonico puede formarse de dos maneras, una directamente desde sus elementos lo cual desprende para su peso equivalente en gramos 44 Calorias, y puede engendrarse tambien formando antes el oxido de carbono, cuyo calor de formacion es 12,9 Calorias y oxidando luego el oxido de carbono hasta transformarle en ácido carbonico lo cual da 34,1 Calorias. Sumados estos dos números dan 47 cifra igual a la obtenida directamente con los elementos. En ambos casos se parte del carbono y del oxigeno para llegar al ácido carbonico, es decir se toman estados iniciales iguales y estados finales tambien iguales, pero el camino seguido

es distinto, sin embargo de lo cual el calor total es el mismo.

Pocas son las reacciones practicables en calorímetros por efectuarse de una manera directa, las mas ofrecen tales dificultades que es necesario valerse de algun otro medio para poder hallar el calor de formacion y estas dificultades proceden unas veces de las mismas propiedades de los cuerpos aunque la reaccion sea sencilla.

El calor de formacion del sulfato barico desde el acido y la base anhidros no puede obtenerse en calorímetros, por mas que la reaccion es directa, porque el estado solido del acido y de la base se oponen al contacto regular de los mismos. En este caso se disuelve el acido en una gran cantidad de agua y lo mismo la base, se mezclan despues las dos disoluciones y en todas estas operaciones faciles de hacer se aprecia la cifra termica, la primera da 18,4 Calorias, la segunda 13,9 y la tercera 18,4; la suma de estas tres cantidades o sea mas 51 calorias es el calor de formacion del sulfato de barita, desde el acido y la base anhidros.

Como se ve cuando las operaciones

no pueden hacerse en calorímetros se
recurre á otros medios y esta práctica he-
dado un método genal de experimentación,
cual es, formar dos series de reacciones en
las cuales se parte de iguales estados ini-
ciales y se llega á finales iguales; una
de las series tiene todas sus reacciones me-
dibles en calorímetros ó de cifras conocidas,
y la otra tiene en incógnita la cifra
que se investiga, la cual resulta por
diferencia entre la suma de las dos series.

En el ejemplo anterior del sulfato
de barita una de las series tiene los tres
terminos, dilución del ácido y de la base
y neutralización de ambos y la otra serie
no tiene mas que la incógnita, pero esto
es por ser un caso de transformaciones
directas sencillas y sucesivas, que en lo
genal son mucho mas complicadas, y
por esta misma razon no es espungo al-
gunos.

V

El tercer principio de la mecánica química es el del Trabajo máximo. Su enunciado es como sigue. "Todo cambio químico es efectuado sin la intervención de una energía estrana, tiende a la producción del cuerpo, ó sistema de cuerpos, que desprende mas calor."

Se concibe este principio considerando que todo cuerpo que se haya formado desprendiendo el maximum posible de calor, no posee en si la fuerza necesaria para verificar otro nuevo cambio puesto que todo se ha consumido en su formación.

Este principio tiene un corolario muy importante, el de la necesidad de las reacciones y cuya existencia tambien se concibe por el raciocinio, en efecto, de la misma manera que cuando un cuerpo se ha formado con el maximum de desprendimiento de calor, no conserva en si la fuerza necesaria para efectuar nuevos cambios, a menos que no intervengan fuerzas exteriores, de la misma manera cuando se

la formación de un cuerpo, no se haya
desprendido todo el calor que es susceptible
de desprender el sistema, aun existirá
en él la energía suficiente para efectuar
nuevos cambios y esto tendrán lugar a
menos que á él se opongan acciones exte-
riores, energías extrañas. Por eso este
corolario este teorema dependiente del ter-
cer principio de la mecánica quími-
ca se expresa diciendo que: "Toda reacción
química susceptible de efectuarse, sin el
concurso de algún trabajo preliminar
y fuera de las energías extrañas á la
de los cuerpos presentes en el sistema se
produce necesariamente si desprende calor."

Teorema es este de extraordinaria im-
portancia pues envuelve en cierto modo
la previsión de los fenómenos químicos,
acercá de lo cual no contábamos mas
que sobre las antiguas leyes de Berthollet,
fundadas en la solubilidad ó insolubili-
dad de los compuestos salinos, leyes que no
obstante la generalidad de sus aplicaciones
contaban con numerosas excepciones.

Este principio se ha establecido

como todos por la discusion y comparacion de
muchitud de experiencias y voy a exponer unos
eventos comprendiendo diversos ordenes de
fenomenos quimicos, para que la demonstra-
cion sea mas completa.

Toda combinacion directa esta acompa-
ñada de un desprendimiento de calor, esto
se sabe desde los origenes de la quimica,
pero segun el principio del trabajo maximo
cuando entre dos cuerpos pueden formarse
varios compuestos, siempre se formara aquel
que desprenda mas calor, si es estable en las
condiciones de la experiencia. El bióxido
de nitrogeno se combina directamente y
en fin con el oxigeno, produciendo dos lugares
o dos combinaciones, ambas exotermicas. El
acido nitroso que produce 10 Calorias y
el acido hipo-nitroso que desprende 17 Ca-
lorias. Este sera pues el compuesto que se
formara siempre que haya oxigeno suficien-
te y asi sucede. Es mas, si la cantidad de
oxigeno no fuera suficiente para formar el
gas hipo-nitroso y por consiguiente tuviera
que formarse a fortiori el acido nitroso, este
se transformara en los tan conocidos vapores

cujos en presencia de nueva proporción de oxígeno con desprendimiento de 7 Calorías.

El hidrógeno forma dos óxidos uno de ellos es el agua, cuyo formación da origen á 34,5 Calorías y el otro es la llamada agua oxigenada que solo desprende 23,9 Calorías. El agua por consiguiente es el cuerpo que formará nacimiento en la reacción directa entre el oxígeno y el hidrógeno. El agua oxigenada, por el contrario, tiende á descomponerse en agua y oxígeno. Todos sabéis que para obtener este peróxido se necesita recurrir á medios indirectos en los cuales interviene una energía extraña como la electricidad ó bien una reacción simultánea, como la formación de una sal de barita con el bioxido de bario, que produce el calor suficiente á compensar la absorción con que se forma el agua oxigenada partiendo de sus elementos. Y así ocurre porque toda reacción endotérmica por lo mismo que absorbe calor necesita tomarlo de alguna parte para poder efectuarse, de otro modo no se verifica.

Por la misma razon y dicto de una manera
gral, cuando un cuerpo compuesto se ha for-
mado con desprendimiento de calor no se descom-
pone por si mismo, porque esta descomposicion
es forzadamente endotermica; para volver el
cuerpo a sus componentes primitivos tiene que
haber un trabajo molecular que absorbera
precisamente la misma cantidad de calor
que desprendieron al combinarse y este ha
de proporcionarse una fuerza estrana, bien
sea el mismo calor que es el metodo mas
general de descomponer los cuerpos, bien sea
la electricidad, la luz las acciones qui-
micas complementarias o simultaneas de
signo termico contrario, la accion de los
disolventes, etc etc.

Aun los mismos que parecen ser
excepciones entran en las leyes termiqui-
micas. Hay cuerpos, en efecto, que aunque
tomados con desprendimiento de calor se
descomponen espontaneamente, pero esto ocu-
rre cuando son susceptibles de transformarse
en otros, con nuevo desprendimiento de calor.

El bioxido de bario anhidro es perfecta-
mente estable en las condiciones ordinarias y
en su formacion se desprende calor. Su hi

drato con 7 eq HO tambien es exotermico y
sin embargo se descompone espontaneamente
transformandose en ultimo termino en
oxigeno y en hidrato de protoxido de bario,
el todo con nuevo desprendimiento de calor.

Este caso es bellisimo, pues siendo
tan anormal al parecer, queda sencillamente y perfectisimamente explicado por el
juego regular de la mecanica termomolecular.

Si, los cuerpos tienden a formar
en sus combinaciones, aquellas que desprendan
mas calor, por eso los cuerpos que valien-
deros de medio indirecto los formamos
con absorcion de calor tienen gran tenden-
cia a su descomposicion espontanea y
cuando esta no tiene lugar ofrecen
por regla gral una aptitud especial pa-
ra contraer combinaciones, aptitud supe-
rior a la de sus elementos y que se compren-
de por el exceso de energia almacenada
en el acto de su sintesis. En el grupo

de los compuestos endotermicos estan muchas
materias explosivas, estan los radicales compues-
tos y estan los cuerpos que tienen tendencia
a polimerizarse.

Ya que he mencionado la polimeria
diré que como fenomeno asimilable que es
a la combinacion quimica, es gradualmente
exotermico como esta, y la despolimerizacion,
esto es, la vuelta del cuerpo polimero al
monomero de que procede, como semejante
a la descomposicion es endotermica.

El maximum termico es la tenden-
cia de los cuerpos al combinarse, asi voy
demostrandolo, pero la mejor prueba está en
los fenomenos de sustitucion. El Oromo
reemplaza al Yodo en sus combinaciones, hi-
drogenadas y metalicas; el cloro a su vez reem-
plaza al iodo y al bromo, porque el calor de las
combinaciones del cloro es mayor que las del
bromo y las de este mayor que las del iodo.

Lo mismo sucede con las sustituciones de
los metales unos por otros; la sal que se for-
ma con el metal que sustituye tiene mas
calor de formacion que la del metal susti-
tuido. Antes se explicaban estas sustituciones

por la capacidad eléctrica del cuerpo sus-
tituyente con relación al sustituido pero
quedaban aún explicar los fenómenos in-
versos. El potasio sustituye al sodio en
las combinaciones salinas y se creía que
era porque el potasio es más electropo-
sitivo que el sodio, hoy dice Berthelot que
el calor de oxidación del potasio es mayor
que el del sodio y que esta es la causa.

Pero cuando se opera con las almaga-
nas el sodio sustituye al potasio en sus
sales, porque el calor de formación de
la almogama de potasio excede en
12,6 C a la de sodio mientras en los ca-
lores de oxidación de estos dos metales el
exceso del de potasio sobre el de sodio no
es más que 4,4 Calorías. Esto es inexplica-
ble por la capacidad eléctrica de los dos
metales. De la misma manera si el
cloro reemplaza al iodo por ser más elec-
tro negativo, el cloro de plata no debie-
ra transformarse en ioduro por la acción
del ácido iodhídrico disuelto y esto ocurre
porque así como el cloro combinándose

directamente con la plata desprende mas calor que el iodo, y en este caso se formara el cloruro, cuando actuen los hidrácidos sobre el oxido de plata se formará la sal que en estas condiciones desprenda mas calor.

La accion del acido iodhidrico sube para en 11,2 calorias á la del clorhidrico.

El paralelismo que existe entre el sentido en que se verifica la reaccion y la cantidad de calor desprendida, y el cambio de la reaccion coincidiendo con la variacion del signo termico es una gran prueba del principio del trabajo maximo.

Lo mismo ocurre con las dobles descomposiciones; estan reguladas por la cantidad de calor desprendida y no por las leyes de Bertholet pues en las excepciones de estas leyes se ve que el fenomeno termico se cumple. Las leyes de Bertholet tienen lugar cuando estan llenas las condiciones termoquimicas y estas no son exclusivas de un grupo de compuestos quimicos, como ocurre con las citadas leyes, sino que son aplicables á la totalidad de los fenomenos de la quimica. "Para que una doble

« descomposición sea posible inmediatamente en-
« tre compuestos estables y no disociados es men-
« ter que la suma total de las diversas reac-
« ces químicas efectuadas simultáneamente
« sea un desprendimiento de calor. »

Los fenómenos químicos atribuidos á la afinidad predispone, al estado naciente, al movimiento comunicado, etc, se explican en la mayor parte de los casos por las mismas leyes de termoquímica.

El óxido de carbono no se une al agua para formar el ácido fórmico, pero si los dos cuerpos se encuentran en presencia de la potasa entonces se forma el formiato correspondiente y no es que este alcali reaccione sobre un cuerpo que no existe como parece indicar la frase afinidad predispone, es que la síntesis del ácido fórmico con el agua y el óxido de carbono absorbe calor, mientras que la formación del formiato en las condiciones antedichas lo desprende y los cuerpos según el tercer principio termoquímico tienden á formar los compuestos más exotérmicos.

El ácido sulfuroso y el oxígeno, secos, no se combinan a la temperatura ordinaria pues aun siendo combinación exotérmica necesita una causa inicial, pero si se combinan en presencia del agua progresa a la cifra exotérmica anterior se une la de hidratación del ácido sulfúrico que es mucho mayor.

En el mismo orden de fenómenos están los metales que no descomponen el agua por sí mismos con desprendimiento de hidrógeno, pero que lo hacen en presencia de los ácidos, en cuyo caso se agrega al fenómeno la cifra térmica de la formación de la sal.

Se ha supuesto en química que los cuerpos poseen en el instante de salir de una combinación propiedades específicas que pierden tan luego como quedan libres. Esto que se llama estado naciente tiene algo que me permite decir sobre natural y la termoquímica ha demostrado experimentalmente que la reacción que da origen al cuerpo naciente es exotérmica y este calorico es el que efectúa el trabajo necesario para los efectos que por

si solo no podría haber el cuerpo libre. Es decir que estos fenómenos se deben a la ley general del trabajo máximo con el máximo término y no a estados transitorios y excepcionales.

Desde el momento en que el calor que se desprende en una reacción es causa determinante de que otros cuerpos presentes en la reacción sufran transformaciones que por sí solos no experimentarían, desde este momento tenemos una explicación razonada de los fenómenos que sirvieron de base a Liebig para su teoría de las fermentaciones.

Liebig decía que un cuerpo en estado de transformación química puede comunicar sus movimientos a otros cuerpos y arrastrarlos, determinando en ellos sus metamorfosis propias. Esto son los hechos y la termoquímica le da hoy su verdadera interpretación; la condición fundamental de estos hechos es que: "la suma química de las dos reacciones primitivas y comunicada sea un desprendimiento de calor."

Otros hechos probables son aquellos en que una pequeña cantidad de materia provoca y sostiene la reacción entre dos cuerpos que por sí solos no reaccionan ó lo hacen mucha lentitud.

El ácido sulfuroso y el oxígeno secos no se combinan y en estado húmedo se combinan con mucha lentitud, por eso en la fabricación industrial del ácido sulfúrico se recurre á un cuerpo que interviniendo en pequeña cantidad acelere esta reacción. Este cuerpo es el ácido nítrico en vapores nitrosos. El ácido hiponítrico oxida el gas sulfuroso formando ácido sulfúrico que se disuelve en el agua y el se transforma en bioxido de nitrógeno, el todo despende 52,4 Calorías. El bioxido de nitrógeno apenas engendrado se apodera del oxígeno existente en las cámaras y regenera el ácido hiponítrico por reacción también exotérmica volviendo á colocarse en las condiciones primitivas.

VI

Des, he terminado de exponer a vuestra consideracion los tres principios que son el fundamento de la mecanica quimica, y aun que ligeramente he tratado de recordar los hechos que mas hacen resaltar la exactitud de ellos, si hubiera de hacer lo mismo con los teoremas que de el segundo principio se derivan y que abarcan menor numero de compuestos, aun me restarian mucho que hacer.

Pero como mi trabajo se va haciendo demasiado superfluo lo limito en vuestro obsequio a el examen que va hecho de los tres principios fundamentales y a la simple enumeracion de los teoremas parciales.

De estos hay ocho sobre las reacciones en geral.

Cinco teoremas sobre la formacion de las sales solidas.

Sis sobre las sales disueltas.

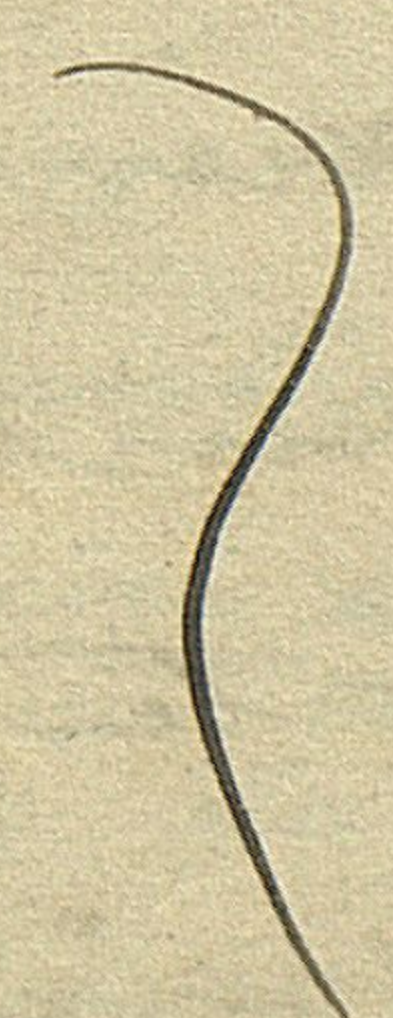
Nueve relativos a la formacion de los compuestos organicos.

Once sobre el calor de los seres vivientes.

Doces relativos a las variaciones del calor de combinacion con la temperatura.

Siento no poder decir nada sobre los metodos experimentales ni sobre los aparatos, algunos tan bellos y tan delicados, que las creencias de la experimentacion han ido creciendo. Me limito pues a consignar que los datos numericos obtenidos por la experimentacion referentes a los calores de combinacion de los elementos y de los cuerpos compuestos, los relativos a los cambios de estado y los calores especificos, estan contenidos en la obra de Berthelot en ochenta y nueve tablas que segun el contienen unas de diez mil datos.

Hermoso y vasto trabajo en el que se encuentran reunidos los esfuerzos de muchas generaciones de fisicos y quimicos, y cuya formacion no ha tenido otro objeto que ir obteniendo la medida precisa de las afinidades.



VII

Natural es, como resumen de esta disertación decir algo sobre la importancia que estas nuevas ideas tienen en la ciencia.

Antes se explicaba la combinación diciendo que era debida a una fuerza que se llamó afinidad, mas como quiera que esta es varia en sus manifestaciones, hubo necesidad de distinguirla con varios nombres representantes de igual numero de suposiciones segun los casos en que obraba; así se la llamaba positiva ó negativa, grande ó pequeña, eléctrica ó predisponente, satisfecha ó no saturada, fija ó variable, etc. La termoquímica no tiene que investigar en las combinaciones otras causas que las dependientes del mismo calor. Basta con admitir que esta causa existe en la materia de una manera latente, como existe el calor en los vapores, para poder interpretar todos

los fenómenos. de la combinación sin recurrir a nuevas hipótesis, antes al contrario con ayuda de leyes precisas, envenadas de sí misma. Este nuevo concepto de la combinación da á la química un carácter más abstracto, más científico que el de la química de las series y de las construcciones simbólicas, mucho más elevado y gral que el de la química descriptiva de las propiedades, obtención y transformaciones de las especies.

Con estos estudios, nuevas leyes han venido á unir la química y la física. Las combinaciones y los cambios puramente físicos han llegado á considerarse fenómenos de un mismo orden.

Cuando un cuerpo simple se transforma en un estado alotrópico del mismo, no hay más que un cambio de forma. El fósforo blanco se transforma en fósforo rojo, cuerpos cuyas propiedades tanto difieren del que le da origen, que si no conociéramos la reacción inversa, podría creerse que eran distintos. En este cambio el fósforo blanco se convierte en el rojo y hace sensibles 19,2 Calorías del calor que en estado latente existe en él. Si por algunos de los medios conocidos reintegramos al fósforo rojo este calor perdido, le volveremos á

La modificación blanca; esta inversión se hace siempre con absorción de las 19,2 Calorías que había perdido.

Cuando dos cuerpos se combinan con desprendimiento de calor no hacen otra cosa que hacer sensible el calor que latente existe en ellos, el fósforo y el oxígeno al combinarse no hacen más que al variar de modo de estar desprenden el calor latente que contienen.

El fósforo sólido cuando se funde absorbe calor y la inversa al solidificarse. Las variaciones entre el agua sólida, líquida o en vapor tienen lugar siempre o con pérdida de su calor latente o con absorción de este fluido según sea la variación que se efectúe.

Los dichos ejemplos muestran que entre las modificaciones alótropicas, las combinaciones químicas y los cambios puramente físicos existen grandísimas analogías, aun fenómenos de un mismo orden, pasos de una a otra forma de la materia que se traducen en desprendimientos o absorciones de calor correspondientes al trabajo interno.

En cuanto a la combinación química las ideas expuestas nos llevan a decir que no es otra cosa que: "un cambio de estado definido por una variación de calor," y se expresa como decía al principio de mi discurso, por un número fijo de calorías que o bien aparece

en forma de calor sensible o desaparece en forma de calor latente, reconviéndose en ambos casos por causa las variaciones de los movimientos moleculares de que están animadas las pequeñas partículas de los cuerpos.

! Que diferencia hay, pues, entre la química que estudiando las fuerzas y los mecanismos que intervienen en los objetos de su estudio, da reglas y medidas precisas de estas acciones relacionandolos a los demás conocimientos que la humanidad posee, y aquella otra química que solo describe especies y admite fuerzas distintas, de las demás que rigen la materia!

"La materia multiforme cuya diversidad estudia la química, dice Berthelst obedece a las mismas leyes de una mecánica común, que es la misma para las partículas invisibles de los cristales y de las células, que para los organismos sensibles de las máquinas propiamente dichas."

Yo no disimulo, y continuo leyendo a Berthelst, las lagunas e imperfecciones de la obra que he intentado, pero esta obra por limitada que sea representa los primeros pasos en un camino nuevo que todos están invitados a proseguir, hasta que la ciencia química entera se haya transformado."

"El fin es tanto mas elevado en tanto que por esta evolución la química tiende

« a salir del orden de las ciencias descrip-
« tivas para mirar sus principios y sus pro-
« blemas, a los de las ciencias puramente
« físicas y mecánicas. así se aproximará
« mas y mas a la concepción ideal perse-
« guida hace tantos años por los esfuerzos de
« tantos sabios y filósofos en los que todas las
« especulaciones y todos los descubrimientos
« convergen hacia la unidad de la ley
« universal de los movimientos y de las
« fuerzas naturales. »

He dicho.

J. P. Salazar

Leido el 9-3-87

h.
-
-
a'
-
de.
-
les
-
ntos
-
-
-

Handwritten marks or faint text in the center of the page.

