

**La medición en la física del XVIII:
el caso de la calorimetría**

Antonio León Sánchez
Curso de doctorado
“La precisión experimental en la física del siglo XVIII”
Departamento de Antropología, Lógica y Filosofía de la Ciencia
Facultad de Filosofía. UNED. Madrid
Junio de 2000

La medición en la física del siglo XVIII: el caso de la calorimetría

Teoría de la medida

Las primeras medidas estandarizadas aparecieron en las culturas mediterráneas primitivas, donde se utilizaban como unidades de referencia diferentes partes del cuerpo. Algunas de esas unidades fueron muy comunes en las civilizaciones babilónica y egipcia, hace más de 3000 años. Pero la primera teoría de las magnitudes se desarrolló en el siglo IV a. C. Sus autores fueron los matemáticos griegos Eudoxio y Thaeatetus. La teoría fue incluida en los *Elementos* de Euclides. Aunque en algunas ciencias clásicas como la astronomía y la mecánica se venían realizando observaciones cuantitativas desde mucho antes, la medición en las ciencias experimentales se inicia en el siglo XVI, y se consolida a partir de la segunda mitad del XVIII. Así, los primeros estudios sistemáticos sobre el error en la medida fueron realizados en dicha época por el matemático inglés T. Simpson y por los franceses Lagrange y Laplace.

La teoría de la medida estudia cómo pueden asignarse números a objetos y fenómenos. Se ocupa de las clases de cosas que pueden ser medidas, de cómo las diferentes medidas se relacionan entre sí, y de los errores que de forma inevitable se producen en los procesos de medición. En general, hace falta un amplio trabajo previo de experimentación cualitativa y de desarrollo teórico. La correcta definición de las magnitudes mensurables es una condición previa y necesaria para el diseño de los instrumentos y de los protocolos para la observación cuantitativa. De esta forma la precisión de las medidas guarda una estrecha dependencia con el marco teórico en el que se llevan a cabo los procesos de medición.

Papel de la medida en el desarrollo de las teorías científicas

Existe una cierta “imagen pública” de la ciencia de la que pudiera sacarse una idea errónea acerca del papel que la observación cuantitativa desempeña en la elaboración de las teorías científicas. De esa imagen parece, en efecto, desprenderse la idea de que son los datos resultantes de las medidas los que proporcionan al científico las bases para el descubrimiento de las leyes naturales. Pero eso pocas veces ha ocurrido así. La ley de Boyle (presión y volumen de los gases), la de Hooke (elasticidad), o la de Joule (calor /

electricidad) son más bien excepciones. Para que los datos cuantitativos cobren sentido suele hacer falta una gran cantidad de teoría y de exploración cualitativa previa. En primer lugar es necesario definir con precisión qué magnitudes son las que se han de medir. Y cuando esto se consigue, las regularidades, las leyes, suelen estar ya, como mínimo, en la mente del científico. Pocas veces se descubren leyes naturales por el simple análisis de los datos numéricos. Es más frecuente que sean las propias leyes las que determinen las regularidades que se han de buscar y de medir..

El papel de la medida en el desarrollo científico es al menos tan complejo como el propio proceso de medición. Y ni siquiera existe un consenso general sobre cual ha sido y es la función de la medida. De acuerdo con Kuhn [Kuhn, 1993] la mayor parte de los datos ni siquiera sirven para confirmar las teorías. Ni para abrir nuevos campos de exploración. Simplemente definen intervalos de *concordancia razonable* entre los propios datos y las teorías. A veces los nuevos instrumentos permiten la definición de nuevos intervalos de concordancia, incluso de nuevas áreas en las que establecer nuevas concordancias entre los datos y las teorías. Una buena parte del trabajo científico tendría que ver con esa labor. En situaciones excepcionales, una teoría completamente nueva y radicalmente distinta viene a sustituir a la previamente establecida. En estos casos la observación cuantitativa tiene por delante una importante labor de limpieza y de adaptación a las nuevas condiciones. Suele ocurrir que la precisión numérica no se pierde en el tránsito entre teorías.

A veces, sin embargo, no se consigue un intervalo de concordancia razonable entre los datos y la teoría. Ciertas desviaciones significativas se hacen persistentes y resisten todos los intentos por incorporarlas al cuerpo teórico. Los científicos lo ensayan todo tratando de esclarecer la situación. Puede ocurrir que el descubrimiento de un nuevo fenómeno natural acabe aclarando el desacuerdo. O puede ser necesaria una revisión de los fundamentos de la teoría. En cualquier caso, y debido a la neutralidad de los datos, las anomalías cuantitativas son mucho más difíciles de resolver que las cualitativas. Pero pueden ser también muy productivas, porque con frecuencia sugieren dónde y cómo buscar un nuevo fenómeno cualitativo.

La medición en la física del siglo XVIII

En el siglo XVII las ciencias físicas se reparten entre dos grupos bien diferenciados. Una parte de ellas (mecánica, óptica, astronomía, ...) pertenece al grupo clásico conocido como matemáticas mixtas. El otro, más moderno, al grupo de las llamadas ciencias baconianas, inspiradas en la nueva filosofía experimentalista y utilitarista de F. Bacon. En el primer grupo hay una larga tradición de observaciones cuantitativas. Las magnitudes mensurables están perfectamente definidas, se trata de magnitudes geométricas muy experimentadas, como los ángulos o las distancias. Los instrumentos encargados de realizar sus medidas habían alcanzado ya una precisión considerable. En esta época, por ejemplo, se construyen cuadrantes y sextantes con mirillas telescópicas y micrómetros con lentes que aumentaban de forma considerable su resolución y exactitud [Chapman, 1983]. De esta época es también el telescopio, pero su uso no se volverá funcional hasta bien entrado el siglo XIX.

La situación en el caso de las ciencias baconianas (estudio del calor, de la electricidad, del magnetismo, de la química, ...) es muy distinta. Aquí apenas existen conceptos teóricos bien establecidos. Las observaciones son cualitativas, se trata de explorar y poner en evidencia la realidad de ciertos fenómenos naturales. En otros casos se investiga más sobre los (pocos) instrumentos que sobre los propios fenómenos. El

barómetro es el único de ellos que hasta el momento ha servido para descubrir alguna regularidad. Pero la nueva filosofía defiende algunos cambios en la actitud experimental que acabarán produciendo sus frutos:

1. Realizar más experimentos.
2. Comunicar detalladamente los resultados.
3. Dar las credenciales de los testigos.
4. Evitar el redondeamiento excesivo de las cifras.

Aunque los efectos del cambio baconiano no se empezarán a notar hasta la segunda mitad, y sobre todo el último tercio, del siglo XVIII. Por esa época se dispone ya de ciertas nociones teóricas que sirven para definir las magnitudes que se han de medir, e iluminan sobre las regularidades que se han de buscar y sobre los instrumentos con los que llevar a cabo las exploraciones y las medidas. La observación cuantitativa adquiere cada vez más significación. Se inicia la doble, y desde entonces inseparable, andadura del conocimiento teórico y de la exploración cuantitativa, fundamentos mismos de la ciencia moderna. Hombres como Black, Lavoisier, Laplace, Coulomb, Fourier, Gauss, Poisson, etc. fueron decisivos en estos comienzos.

El caso del calor: los orígenes de la calorimetría

Un caso bien representativo de la medida experimental en la física del siglo XVIII es el del calor. Con profundas raíces en el pensamiento clásico y con implicaciones en casi todos los campos del conocimiento, el estudio inicial del calor fue muy costoso. Resultó muy difícil aislar entre la multitud de fenómenos térmicos aquellos que más se prestaban al descubrimiento de leyes cuantitativas. Y definir las magnitudes calorimétricas apropiadas. La madurez se alcanzará finalmente en el siglo XIX con el nacimiento de la termodinámica.

Teorías del calor

El fuego ocupa un lugar muy destacado en casi todos los sistemas cosmológicos y físicos elaborados desde la antigüedad. Lo que demuestra la importancia que el hombre siempre concedió al fuego. La teoría de los cuatro elementos (agua, aire, tierra y fuego) fue formulada por Empédocles en el siglo V a. C. manteniendo su aceptación hasta finales del siglo XVIII. Aristóteles adoptó y completó el sistema de Empédocles, afirmó la existencia de parejas de cualidades fundamentales y contrarias (caliente y frío, seco y húmedo) de cuyas combinaciones no contradictorias surgían los cuatro elementos. La proporción de estas cualidades en los diferentes cuerpos sería la causa de su temperatura. Galeno completó esta noción de temperatura añadiendo la distinción de cuatro grados posibles de calor y cuatro grados posibles de frío. Esta es la primera escala de temperatura, que aunque era muy subjetiva (psicofisiológica) se mantuvo hasta el siglo XVII tanto en medicina como en física y meteorología [Taton, 1988].

La noción aristotélica del calor fue contestada por los hombres de la Revolución Científica. De esa contestación surgieron dos, incluso tres, teorías del calor. Los discípulos del lejano atomismo griego defendían la materialidad del fuego al que consideraban formado por infinidad de partículas en extremo sutiles, ligeras y móviles. Estas partículas eran capaces de penetrar la materia ordinaria y manifestar entonces su actividad. En la otra teoría el fuego se explicaba por causas mecánicas, como la fricción, y no por la acción directa de ningún tipo de partículas. Como no había ningún

argumento racional ni experimental a favor de una u otra teoría resultaba difícil la elección. Algunos, como Boyle, optaron por una teoría mixta en la que hacían intervenir al mismo tiempo a las partículas del fuego y a los fenómenos cinéticos. Otros, como Newton, mantuvieron al respecto posiciones más ambiguas.

La concepción errónea de la calcinación y el éxito de la teoría del flogisto junto con la constatación experimental de la conservación de la cantidad global de calor en los procesos caloríficos, fueron los argumentos que empujaron al primer puesto a la teoría corpuscular del calor. Ahí se mantendrá hasta bien entrado el siglo XIX. Aunque los sucesivos descubrimientos de la química de la segunda mitad del XVIII provocarán continuas modificaciones en la interpretación teórica de la sustancia del calor. Así, de ser una materia corpuscular y ponderable pasó a ser un fluido indestructible e inmaterial, *el calórico*, como le llamó Lavoisier.

Pero la teoría cinética del calor, aunque en un segundo plano, siempre tuvo sus seguidores durante el XVIII (Laplace, Macquer, Davy, Rumford, etc.). Una brillante prueba a favor de esta teoría la proporcionó B. Thomson, conde de Rumford (1753-1814) al interpretar la producción de calor en el proceso de perforación de tubos para cañones. Los partidarios del calórico intentaban dar cuenta de los hechos acudiendo a cambios en las capacidades caloríficas de los cuerpos frotados, cambios que producirían la liberación de una cierta cantidad de calor. Pero Rumford, apoyándose en datos experimentales precisos, concluyó que era imposible la liberación por frotamiento de una cantidad ilimitada de calor. Liberación que, por otra parte, se podía explicar fácilmente por la simple conversión de la energía mecánica en calor.

La naturaleza del calor radiante también acabó convirtiéndose en un argumento en contra de la teoría del calórico. Durante el siglo XVIII se realizaron numerosas experiencias tratando de comprender la analogía entre la luz y el calor radiante. La mayoría de esas experiencias (Buffon, Lambert, Pictet, Prevost, Hutton, etc.) apuntaban en la dirección que identificaba la naturaleza del calor radiante y de la luz. Los datos, finalmente, acabarían consolidando la visión mecánica del calor.

Desarrollo y definición de los conceptos calorimétricos

Durante la segunda mitad del siglo XVIII se dieron pasos importantes en la comprensión de los fenómenos calóricos gracias a la clarificación de ciertos conceptos, como la distinción entre temperatura y cantidad de calor y las definiciones de calor específico y calor latente. Sin olvidar otras nociones como el calor de disolución, el de reacción o el producido por los seres vivos. Todos ellos acabaron constituyendo las bases de la Calorimetría, el estudio cuantitativo de los fenómenos y transacciones térmicas.

Calor y Temperatura

La dilatación y expansión térmica de sólidos, líquidos y gases se conocían ya en la época de la Grecia Clásica. Algunos curiosos artilugios basados en estos fenómenos fueron construidos por Filón de Bizancio (siglo III-II a.C.) y por Herón de Alejandría (siglo I a. C.). En el siglo XVI algunos de estos aparatos se volvieron a poner de moda. Aunque parece ser que fue Galileo el primero en construir un termómetro, o mejor dicho, un termoscopio (el aparato no medía nada, sólo ponía de manifiesto la presencia del calor). A partir de entonces otros muchos autores se interesaron por la construcción de estos artilugios. Se ensayaron diferentes sustancias, se tomaron diferentes temperaturas fijas como referencia (llama de una vela, temperatura de la nieve, del agua hirviendo, etc.) y se propusieron diferentes escalas arbitrarias de medición. Y finalmente se acabó comprendiendo qué era lo que en realidad se medía. Fue Joseph Black (1728-

99), profesor de medicina y química en Glasgow y Edimburgo, el primero en señalar la diferencia correcta entre ambas nociones [Hankins, 1998]. Desde el punto de vista del fluido calórico lo que el termómetro mide es la densidad del fluido (temperatura), no la cantidad total de fluido (calor). Desde el punto de vista cinético, la temperatura sería una medida de la intensidad de la causa cinética del calor. Así, la temperatura empieza a ser entendida como una variable intensiva (independiente de la cantidad de masa), a diferencia del calor que sería una propiedad extensiva (dependiente de la masa) de los cuerpos.

El peso del calor

Si el calor era una materia real debería tener un cierto peso. Así se pensaba en el siglo XVIII, a lo largo del cual se realizaron numerosos intentos para medirlo. Hermann Boerhaave (1668-1738) no consiguió encontrar ningún cambio de peso al calentar una masa de hierro. Pero otros científicos del XVIII sí encontraron diferencias. Buffon encontró que el hierro ganaba peso al ser calentado, mientras que J. Roebuck (1718-94) y J. Whitehurst (1713-88) encontraron lo contrario. G. Fordyce (1736-1802) encontró también un peso negativo para el calor al experimentar con hielo y agua líquida. Rumford, finalmente, encontró con sus famosos y precisos experimentos que el calor no tiene ningún peso, y que, por tanto, debería ser un tipo de movimiento no una sustancia.

Calor específico

Una vez comprendida la diferencia entre calor y temperatura se pudieron interpretar y definir otras magnitudes calorimétricas. Como anticipo de estas definiciones puede considerarse la noción de *potencia actual de calor* de un cuerpo que G. Marliani definió a finales del siglo XV haciendo intervenir al volumen y la densidad del cuerpo. En la italiana Academia del Cimento los físicos dieron un paso más al constatar que masas iguales de diferentes líquidos previamente calentados a la misma temperatura fundían cantidades diferentes de hielo. Boerhaave defendía, hacia 1732, que la cantidad de calor de un cuerpo tenía que ser proporcional a su volumen, puesto que la temperatura medía la densidad del fluido calórico. Previamente se había defendido la idea de que la cantidad de calor era proporcional a la masa del cuerpo. Los experimentos de D. G. Fahrenheit (1686-1736) con mezclas de agua y mercurio significaron la primera discrepancia experimental con la idea de Boerhaave. Algo más tarde, en 1739, G. Martine (1702-41) pudo comprobar que cuando se calentaban conjuntamente agua y mercurio la temperatura del mercurio crecía el doble de rápido que la del agua.

A partir de esos y otros resultados, G. Black concluyó que el calor de un cuerpo no era simplemente proporcional a su masa y a su volumen. Propuso que las diferentes sustancias tenían diferente afinidad o diferente capacidad para el calor. Después de medir la temperatura de equilibrio de numerosas mezclas de sustancias, Black concluyó que la cantidad de calor de un cuerpo depende de su capacidad calorífica, de su masa y de su temperatura. La capacidad calorífica se entiende entonces como una propiedad constante de cada sustancia, independiente de su temperatura y de su combinación con otras sustancias. El sueco Johan C. Wilcke (1732-96) llegó en 1831 y de forma independiente a la misma conclusión que Black, aunque en lugar de capacidad calorífica él usaba el término *calor específico*, una magnitud física que acabará definiéndose como la cantidad de calor necesario para elevar 1° C la unidad de masa de una sustancia homogénea. A estas alturas ya se había podido comprobar que el agua era una de las sustancias de mayor calor específico, mientras que otras mucho más densas como el mercurio presentaban unos valores mucho más bajos.

Calor latente

El físico de la Academia de Ciencias de San Petersburgo G. W. Krafft, encontró en 1741 una relación aritmética entre la temperatura final T alcanzada por una mezcla de dos masas de agua, y las temperaturas (t_1 , t_2) y masas iniciales (m_1 , m_2) de las mismas. Era la relación

$$T = (m_1 t_1 + m_2 t_2) / (m_1 + m_2)$$

Algo más tarde su discípulo y sucesor en la Academia G. W. Richmann, corrigió los cálculos de su maestro al considerar los propios instrumentos que intervenían en la experiencia. La nueva relación, conocida como ley de Richmann, era

$$T = (m_1 t_1 + m_2 t_2) / (m_1 + m_2)$$

J. Black cambia, finalmente, las masas por las capacidades caloríficas c_i y generaliza los resultados para mezclas más numerosas:

$$T = (c_1 t_1 + c_2 t_2 + \dots) / (c_1 + c_2 + \dots)$$

A partir de 1769, J. C. Wilcke, físico de la Academia de Ciencias de Suecia, encontró sorprendentes desviaciones de la ley de Richmann que le llevarían a descubrir el calor latente de fusión. Unos años antes J. Black había llegado a las mismas conclusiones, aunque su trabajo no tuvo la adecuada difusión.

Wilcke, de acuerdo con la ley de Richmann, encontró una temperatura final R cuando mezclaba dos masas de agua líquida, una a 0° C y otra a una temperatura t . Pero cuando en la misma mezcla empleaba hielo en lugar del agua a 0° C obtenía otra temperatura final T distinta que no seguía la ley de Richmann. Encontró un déficit $R - T$ de unos 72° C, que desaparecían, o quedaban “latentes” mientras el hielo se fundía. Joseph Black encontró un déficit de 78° C midiendo el tiempo que diferentes mezclas de hielo y agua tardaban en alcanzar la temperatura ambiente, teniendo en cuenta el equivalente en agua de los contenedores utilizados. Se había descubierto el calor latente de los cambios de estado y con él una nueva magnitud calorimétrica. De paso quedaron explicados algunos fenómenos naturales, como la lenta de la fusión de la nieve en primavera.

La distinción entre calor y temperatura y las definiciones de magnitudes como el calor específico y el calor latente significaron el nacimiento de la calorimetría. Otras magnitudes como los calores de reacción y de disolución vinieron a sumarse a las ya existentes. Así, a finales del siglo XVIII se estaba ya en condiciones de plantearse grandes proyectos de investigación calorimétrica, como el diseñado y realizado por Laplace y Lavoisier [Laplace & Lavoisier, 1780].

Conductibilidad térmica

La distinción entre buenos conductores (metales) y malos conductores (madera) del calor es muy antigua. Pero los primeros experimentos que permitieron precisar el fenómeno del paso del calor de un cuerpo a otro tuvieron que esperar al final del siglo XVIII. Así, en 1789 el holandés Ingenhousz realizó un experimento para comparar la conductibilidad térmica de diferentes sólidos:

Se fijan pedazos de cuerpos de las mismas dimensiones alrededor de una cubeta metálica, tras haber sido recubiertos con una ligera capa de un cuerpo como la cera que

se funde rápidamente. Si se hecha agua caliente en la cubeta, la fusión de cera situada sobre los diferentes trozos se propaga de forma desigual y la conductibilidad calórica de cada trozo puede ser caracterizada por la extensión de la capa de cera fundida en condiciones determinadas. [citado en Taton 1988].

Pero, aparte de estas experiencias cualitativas, el estudio teórico y experimental de la propagación del calor tendrá que esperar la intervención decisiva de Fourier, ya en el siglo XIX.

Bibliografía referenciada / utilizada

- Chapman, A. 1983. The accuracy of angular measuring instruments used in astronomy between 1500 and 1850. *Journal for the History of Astronomy* **14**, 133-137
- Davy, H. 1799. An Essay on Heat, Light, and the Combinations of Light, en W. F. Magie ed. 1935. *A Source Book in Physics*. New York: McGraw-Hill.
- Hankins, T. L. 1998. *Science and the Enlightenment*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Heilbron, J. L. 1982. *Elements of Early Modern Physics*. Berkeley: University of California Press.
- Kuhn, T. S. 1982. La función de la medida en la física moderna, en *La tensión esencial*. México: Fondo de Cultura Económica.
- Lavoisier A. L. & Laplace, P. S. 1780. Mémoire sus la chaleur. *Memoires de l'Académie des Sciences*.
- Taton, R. 1988. *Historia general de las ciencias*. Vol. 6, El siglo VIII: las ciencias teóricas y las ciencias físicas. Barcelona: Orbis.
- Ten, A. E. 1991. *Historia de la ciencia y de la técnica*. Vol. 32. *La física ilustrada*. Madrid: Akal.