

La precisión experimental en la física
del siglo XVIII:
La colaboración Laplace-Lavoisier

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

1.- La colaboración Laplace – Lavoisier

En el último cuarto del siglo XVIII se produjo una de las colaboraciones científicas más famosas de la historia de la ciencia, la que tuvo lugar entre Lavoisier y Laplace en torno al problema de la cuantificación del calor. La colaboración se produjo en tres fases. La primera ocurrió en el año 1777, en esa ocasión trataron de determinar las condiciones bajas las cuales se pueden vaporizar diferentes fluidos. No se redactó una memoria concreta de esta primera colaboración [Guerlac, 1976]. En 1781 se produjo el segundo encuentro, que tuvo por objeto la medición de la dilatabilidad de algunas sustancias. Los resultados se recogieron en la memoria *De l'action du calorique sur les corps solides, principalement sur le verre et sur les métaux*. Por último, entre junio de 1782 y los primeros meses de 1783 tuvo lugar la más conocida de sus colaboraciones. En ella presentaron un nuevo método basado en un nuevo instrumento –el calorímetro- para medir las transferencias de calor de numerosos fenómenos físicos, químicos y biológicos. Los resultados de estas importantes investigaciones fueron leídos en la Académie des Sciences en junio de 1783 y publicados poco después en la famosa *Mémoire sur la chaleur*.

En el momento de iniciar su colaboración, la situación académica de ambos científicos era muy distinta. Lavoisier ocupaba una posición muy destacada dentro de la comunidad científica francesa, era *associé chimiste* y poco después sería *pensionnaire*, el puesto más elevado que se podía ocupar en la rigurosa Académie des Sciences. Por su parte, Laplace ocupaba la posición mucho menos importante de *adjoint mécanicien*. A partir de la correspondencia de ambos científicos, los historiadores tratan de reconstruir los motivos que pudieron haberlos llevado a colaborar. En el caso de Lavoisier parecen haber estado claros: estaba muy interesado en confirmar con todo el rigor experimental posible sus teorías acerca de la combustión, de la respiración y de la evaporación, que eran distintas a la teoría del flogisto mayoritariamente aceptada en su época. Para ello nada mejor que contar con la colaboración de un brillante científico como Laplace, más

joven que él, acostumbrado al tratamiento formal de los problemas y al análisis teórico de la medida y de los errores en la experimentación. Los motivos de éste no están tan claros, pues la calorimetría no ocupaba el centro de sus atenciones. Mucho más interesado por la astronomía, la mecánica y el cálculo de probabilidades, llegó a pedir a Lavoisier que lo relevara de su colaboración experimental. Es posible que Laplace pensara más bien en los beneficios académicos que podrían derivarse de su colaboración con Lavoisier [Saravia, 1997].

2.- El marco teórico

En la época de la colaboración Laplace-Lavoisier la naturaleza del calor aún no había sido dilucidada. La teoría con más aceptación en el siglo XVIII era la del fluido calórico, que consideraba al calor como una sustancia, la materia del fuego, capaz de combinarse y de fluir de unos cuerpos a otros. La otra alternativa era la teoría cinética, que proponía el movimiento de los componentes internos de la materia como causa del calor. Lavoisier estaba entre los que defendían la primera de las teorías. No es tan clara la adscripción de Laplace en tiempos de su colaboración con Lavoisier, aunque posiblemente lo fuera de la segunda [Guerlac, 1976]. En cualquier caso, los experimentos calorimétricos realizados por ambos autores eran compatibles con las dos teorías. Así lo declararon expresamente en el artículo primero de la *Mémoire sur la chaleur*.

Estrechamente relacionada con la teoría del calor estaba la teoría del flogisto, un fluido sutil o principio inflamable que se suponía formaba parte de los cuerpos y que se desprendía de ellos durante la combustión. La teoría, propuesta por Johann Becher y Georg Stahl, era ampliamente aceptada en la época de Lavoisier, aunque no precisamente por este último. La alternativa de Lavoisier, para cuya confirmación experimental buscó la colaboración de Laplace, estaba basada en las siguientes hipótesis:

- 1) En toda combinación se produce una liberación de calórico.
- 2) La combustión sólo ocurre en presencia de *aire puro*.
- 3) En toda combustión el cuerpo calcinado incrementa su peso, y lo hace en una cantidad que es igual a la del aire destruido o descompuesto.
- 4) En toda combustión el cuerpo calcinado se transforma en un óxido por adición de aquella sustancia que hace aumentar su peso.
- 5) Todos los aires y vapores deben su estado aeriforme a la gran cantidad de calor que se encuentra combinado con ellos. El *aire puro* es la sustancia más rica en calórico.

Para Lavoisier el *aire puro* era una combinación de la materia del fuego –actuando como solvente- y otra sustancia –actuando como base. En consecuencia, si hubiese una sustancia para la cual la base tuviera mayor afinidad que por la materia del fuego, ésta sería liberada. La respiración de los seres vivos se podía explicar también en estos mismos términos. La última parte de la *Mémoire sur la chaleur* está dedicada a probar experimentalmente estas ideas.

3.- Magnitudes y medidas

En el último tercio del siglo XVIII se había comprendido ya la diferencia entre calor y temperatura y se construían termómetros de calidad aceptable. La temperatura, como medida de la intensidad del fluido calórico o como medida de la intensidad de la causa cinética del calor, era en realidad la única magnitud térmica definida con cierto rigor.

Tomando ciertas temperaturas como puntos fijos de referencia, casi siempre la de fusión del hielo y la de ebullición del agua, se definieron varias escalas y medidas termométricas arbitrarias cuyo uso se generalizó rápidamente (Laplace y Lavoisier usaron la escala de Réaumur para dar sus temperaturas). Afortunadamente para el progreso de la calorimetría, la hipótesis de la linealidad de la variación de la temperatura asumida en el diseño y construcción de termómetros, era válida en el rango de variación definido por los puntos fijos considerados como base de las escalas. Desde la segunda mitad del siglo XVIII estaban disponibles termómetros en los que era posible apreciar hasta una décima de grado, algunos de los usados por Lavoisier podían apreciar incluso hasta una centésima de grado [Heilbron, 1979].

Por otra parte, se acababan de descubrir el calor específico y el calor latente de los cambios de estado. Los descubrimientos de Black y las teorías sobre el calor de Crawford, Irvine y Kirwan eran conocidos por Laplace y por Lavoisier gracias a la traducción al francés del libro de J. H. Magellan *Essai sur la nouvelle théorie du feu élémentaire, et de la chaleur des corps*. Por esta época se disponía ya de un método, el *método de las mezclas*, para medir el calor específico relativo de las diferentes sustancias. Pero, como Laplace y Lavoisier explican en el artículo I de su memoria sobre el calor, dicho método estaba sujeto en la práctica a graves inconvenientes. Hasta ahora el único efecto del calor utilizado para hacer medidas de temperatura era la dilatación de ciertas sustancias, generalmente líquidos como el alcohol o el mercurio. El nuevo método de Laplace y Lavoisier utilizará como medida otro efecto del calor, la masa de hielo fundido por su acción, en un nuevo instrumento: el calorímetro (véase más abajo). Esta nueva medida era independiente de la teoría adoptada sobre la naturaleza del calor, sólo suponía que, en efecto, en ciertas transformaciones físicas y químicas (enfriamiento, combustión, combinaciones químicas o respiración) se libera una cierta cantidad de calor que, en un instrumento adecuado, se podría utilizar íntegramente para fundir el hielo. De esta forma, la cantidad de hielo fundido habría de ser directamente proporcional a la cantidad de calor liberado en los procesos analizados.

Las medidas de masa, longitud, superficie y volumen que aparecen en la *Mémoire sur la chaleur* son anteriores a la implantación del sistema métrico decimal. Había discrepancias en las definiciones de esas medidas. Lavoisier, y otros científicos de la época, reclamaban ya la adopción de un sistema universal de medidas. Las unidades de masa usadas en su memoria son las siguientes:

- Libra, equivalía a una masa entre 453 y 460 gramos.
- Onza, ídem entre 24 y 33 gramos.
- Grano, ídem entre 49, 8 y 64,7 miligramos.

Se utiliza también otra unidad, el grueso (gros), cuya definición es mucho más ambigua y parece ser que equivalía a 72 granos. El malestar de ambos autores por la ausencia de un sistema estandarizado de medidas les hace escribir a veces en términos de proporciones (p. 301 de la *Mémoire*):

... ce que l'on peut énoncer de cette manière indépendamment des divisions arbitraires des poids et du thermomètre : *la chaleur nécessaire pour fondre la glace est égale aux $\frac{3}{4}$ de celle qui peut élever la même poids d'eau de la température de la glace fondante à celle de l'eau bouillante.*

4.- Resumen del contenido de la *Mémoire sur la chaleur*

La misma actitud de prudencia que Lavoisier empleará al tratar de poner de acuerdo a los químicos más importantes de su época en una nomenclatura química común, se en-

cuenta también en esta memoria sobre el calor. Las primeras palabras son para destacar que lo realmente importante de ella es la presentación de un nuevo método para medir el calor, no los resultados obtenidos al aplicar dicho método por primera vez. Para obtener resultados más fiables habría que repetir varias veces los experimentos y hacerlo en las condiciones más apropiadas. La memoria está dividida en cuatro artículos. En el primero, seguramente obra de Laplace, se presenta el nuevo método de medición del calor y el instrumento utilizado, el calorímetro. El segundo, de Laplace y Lavoisier, recoge los resultados de los experimentos más importantes, que incluyen la medición de calores específicos, de combinación, de combustión y de respiración. El tercer artículo está casi con toda seguridad redactado por Laplace, es una interesante reflexión sobre la relatividad y precisión de las medidas realizadas y de las variables implicadas en los experimentos. Se discute la posibilidad de refutar experimentalmente una serie de hipótesis sobre el calor y utilizar los cambios de estados y sus múltiples posibilidades de equilibrio para hacer medidas de afinidades químicas. Pocas dudas hay sobre la autoría de Lavoisier en el del cuarto artículo, que trata sobre la combustión y la respiración.

5.- El Calorímetro de Laplace-Lavoisier

En la época de la colaboración entre Laplace y Lavoisier el método utilizado para determinar los calores específicos relativos era el método de las mezclas. Según este método, para determinar la relación entre los calores específicos q y q' de dos sustancias A y A' se procedía de la siguiente manera: se mezclaban dos masas m y m' de dichas sustancias a unas temperaturas iniciales a y a' respectivamente. Si la temperatura final de la mezcla era b , la relación de sus respectivos calores específicos vendría dada por:

$$\frac{q}{q'} = \frac{m'(b - a')}{m(a - b)}$$

Pero de acuerdo con Laplace y Lavoisier este método estaba sujeto a numerosos errores, entre los que destacan los siguientes

- 1) Al mezclar sustancias de pesos específicos muy diferentes, como ocurre con el agua y el mercurio, es difícil conseguir que todas las partes tengan la misma temperatura.
- 2) Mientras se uniformiza la temperatura se disipa una cantidad importante de calor.
- 3) Las sustancias que reaccionan entre sí no se pueden comparar con esta método.
- 4) El método es casi imposible de aplicar para obtener el calor de las combustiones o de la respiración.

Por todo ello Laplace y Lavoisier proponen un nuevo método cuya base teórica se explica en el artículo I de su *Mémoire*: supóngase una esfera hueca de hielo y de suficiente espesor como para que temperatura de la superficie interna no se vea afectada por la temperatura exterior de la esfera. Si en el interior de esa esfera ocurre algún fenómeno que libere calor, como el enfriamiento de un cuerpo previamente calentado, ese calor actuará sobre el hielo de la superficie interna de la esfera fundiendo una cierta masa m del mismo. Esa masa m será una medida directamente proporcional al calor liberado (Figura 1). El calorímetro real, constaba de tres contenedores cilíndricos cada uno encerrado dentro del otro y terminados en sendos desagües cónicos. El cilindro más interno, llamado *capacité intérieure*, es una especie de jaula de malla metálica donde se colocaban los cuerpos objetos de la experiencia. El cilindro medio, *capacité moyenne*, rodea

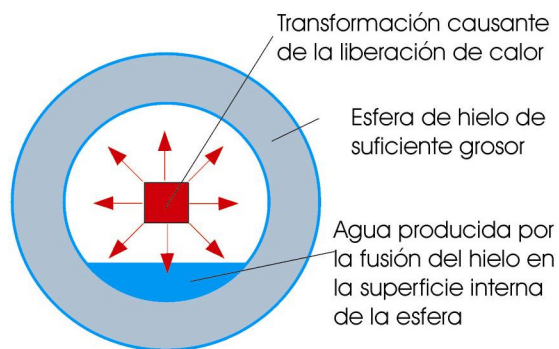


Figura 1. Fundamento teórico del calorímetro de Laplace-Lavoisier.

completamente al primero y está lleno de hielo a su temperatura de fusión, el calor procedente del experimento que está ocurriendo en el cilindro interior funde parte de este hielo, y la masa de agua recogida por su desagüe inferior es una medida relativamente precisa del calor liberado en la experiencia. El cilindro externo, *capacité extérieure*, está también lleno de hielo a la misma temperatura que el interior, su objetivo es evitar que el calor del ambiente exterior alcance el hielo interior. El agua de fusión de este hielo exterior

no se recoge por su correspondiente desagüe, que es independiente del primero.

Como sus autores explican, el nuevo método supera los inconvenientes del método de las mezclas. Además es independiente de la posición teórica que se adopte con relación a la naturaleza del calor, los resultados serán los mismos tanto si el calor resulta ser el fluido que algunos piensan como si es el resultado de la agitación mecánica de los componentes de la materia. No obstante, el nuevo método presuponen que se verifican los dos principios siguientes:

- 1) Cuando se produce una mezcla simple la cantidad de calor libre (calor implicado en los intercambios térmicos) permanece constante.
- 2) Los cambios sufridos por un cuerpo a causa de un cambio de estado se reproducen en sentido inverso cuando el sistema recupera el estado inicial.

6.- Errores y prevenciones con el nuevo método del calorímetro

Para minimizar los errores en la experiencias con el calorímetro sus autores hacen las siguientes recomendaciones.

- 1) La temperatura exterior no debe ser inferior a la temperatura de fusión del hielo, porque en caso contrario se enfriaría también el hielo interior.
- 2) La temperatura exterior tampoco debe exceder mucho de la temperatura de fusión del hielo porque podría afectar al hielo interior.
- 3) El hielo del calorímetro no debe estar por debajo de los cero grados. Si ese fuera el caso habría que desmenuzarlo y esperar a que alcanzara dicha temperatura.
- 4) Cuando la temperatura exterior es de 3 ó 4 grados el hielo fundido por su causa es despreciable, en estas condiciones el error cometido al calcular calores específicos es inferior a 1/40. Si la temperatura es de 1 ó 2 grados el error sería menor de 1/60.
- 5) El agua adherida a la superficie del hielo se puede despreciar porque es prácticamente la misma al principio que al final de los experimentos.
- 6) Antes de retirar el agua de la fusión hay que dejar escurrir bien la máquina.
- 7) Los experimentos deben repetirse varias veces y promediar los resultados.
- 8) Cuando se utilicen líquidos hay que hacer antes las medidas apropiadas con los recipientes contenedores que se utilizarán.
- 9) Cuando sea posible se harán las determinaciones mediante dos procedimientos distintos para comparar los resultados.

7.- Experiencias realizadas

En el artículo II de la memoria se describen los experimentos realizados y se exponen en tablas los datos obtenidos. El calor específico del agua se toma como referencia unitaria en la determinación del calor específico del resto de las sustancias. La Tabla 1 recoge algunos de dichos valores tal como aparecen en la *Mémoire*.

Tabla 1. Calores específicos determinados con el calorímetro

Agua común	1,000000
Chapa o hierro batido	0,109985
Vidrio sin plomo o cristal	0,192900
Mercurio	0,029000
Cal viva del comercio	0,216890
Aceite de vitriolo de peso específico 1,87058	0,334597

Los autores confiesan su intención de continuar la tabla con un gran número de sustancias. Les parece interesante poder disponer en una misma tabla de los pesos específicos, las dilatabilidades, y los calores específicos de numerosas sustancias. De es forma tal vez puedan descubrirse, argumentan, algunas relaciones entre esas medidas.

Sobre el calor liberado en las combinaciones entre sustancias exponen los resultados que aparecen en la Tabla 2.

Tabla 2. Cantidad de hielo fundido por una libra de mezcla

	Libras	Onzas	Gruesos	Granos
De aceite de vitriolo cuyo peso específico es 1,87058, con agua en la relación de 4 a 3	0	14	2	62
Del mismo aceite, con agua, en la relación de 4 a 5.	0	12	6	48
De agua con cal viva del comercio en la relación de 9 a 16.	1	8	3	60
De ácido nitroso no fumante cuyo peso es 1,29895 con cal viva en la relación de 9 1/3 a 1.	1	0	2	0

En estos experimentos han tenido la prevención, dicen, de usar masas considerables de las sustancias empleadas para procurar una mayor precisión en los resultados.

El artículo II de la memoria termina con la exposición de los resultados obtenidos sobre la combustión de los cuerpos y la respiración de los animales. Su usaron conejillos de Indias a los que se colocó en un cesto guarnecido con algodón para que sufrieran durante la experiencia, renovando el aire con un soplete cada hora aproximadamente. La Tabla 3 recoge estos resultados:

Tabla 3. Cantidad de hielo fundido en combustiones y en la respiración animal

	Libras	Onzas	Gruesos	Granos
Por la detonación de una onza de nitro con un tercio de onza de carbón.	0	12	0	0
Por la detonación de una onza de nitro con una onza de flor de azufre.	2	0	0	0
Por la combustión de una onza de fósforo	6	4	0	48
Por la combustión de una onza de éter vitriólico.	4	10	2	36
Por la combustión de una onza de carbón.	6	2	0	0
Por la respiración de un conejillo de Indias en diez horas 13,5.	0	13	1	13 ½

8.- Implicaciones teóricas de los experimentos con el calorímetro

Desde el punto de vista del análisis teórico de la precisión de las medidas y de sus relaciones con las variables implicadas en los fenómenos experimentados, el artículo III de la *Mémoire sur la chaleur* es sin duda el más interesante. Probablemente este artículo

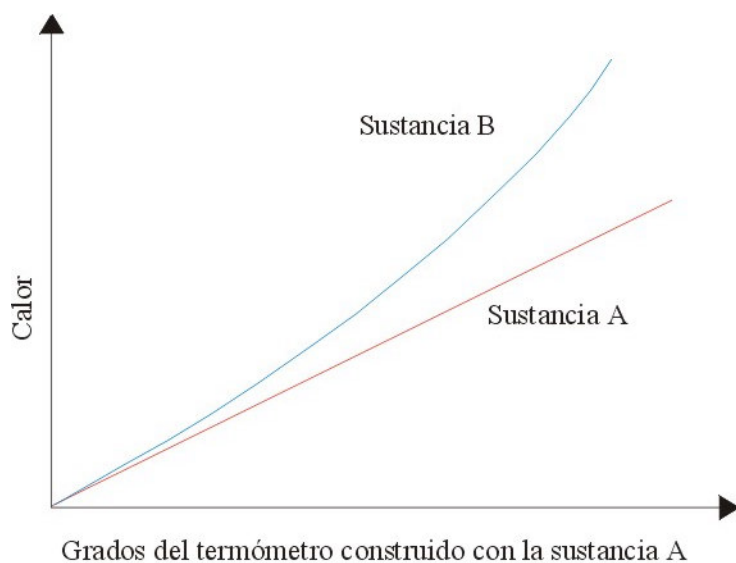


Figura 2

fué redactado por Laplace [Guerlac, 1976]. En él se exponen las condiciones que serían necesarias para formar una teoría completa del calor, se mencionan las siguientes

- 1) Disponer de un “termómetro dividido proporcionalmente a las cantidades de calor encerradas en el fluido que lo compone y que pudieran medir todos los grados posibles de temperatura”.
- 2) Conocer la “ley que existe entre el calor de las diferentes sustancias y los grados de calor correspondientes a ese termómetro”. Entonces sería posible construir gráficas como las de la Figura 2, en las que se reflejarían con toda exactitud la relación entre la temperatura y el calor de cada sustancia.
- 3) Sería necesario también conocer el calor absoluto encerrado en los cuerpos a cada temperatura.
- 4) Finalmente habría que conocer las cantidades de calor libre implicadas en los diferentes fenómenos térmicos.

Para alcanzar todos esos objetivos, reconocen, sería necesario realizar una cantidad infinita de experimentos en unas condiciones aún inalcanzables. En su lugar se proponen estudiar algunos aspectos concretos e interesantes sobre el calor. Por ejemplo el calor absoluto encerrado en los cuerpos (p. 308 de la *Mémoire*):

Tous les corps sur la terre, et cette planète elle-même, sont pénétrés d'une grande quantité de chaleur, dont il nous est impossible de les priver entièrement, à quelque degré que nous abaissions leur température. Le zéro du thermomètre indique conséquemment une chaleur considérable, et il est intéressant de connaître, en degrés du thermomètre, cette chaleur commune au système entier des corps terrestres.

Ese problema equivale al de determinar la relación entre el calor absoluto y el calor específico de cada sustancia, y se plantea la posibilidad de hacer esa determinación en el caso del agua. Las experiencias servirían también para poner a prueba las siguientes hipótesis de Irvine sobre el calor:

- 1) La cantidad de calor libre es siempre la misma, antes y después de las combinaciones.
- 2) Los incrementos de calor correspondientes a aumentos iguales de temperatura son proporcionales a sus cantidades absolutas de calor.

Se analizan en esta parte de la memoria los fundamentos teóricos de un método para medir el calor absoluto del agua a cero grados, basado en el calor implicado en la combinación de dos sustancias. El análisis crítico de los resultados y de la precisión experimental no permitirá llegar a ninguna conclusión definitiva, aunque se sugiere que las hipótesis de Irvine usadas en los cálculos podrían ser erróneas. La base teórica de estos experimentos es la que sigue. Sea x la relación entre el calor absoluto del agua a cero grados (H_w) y su calor específico (q_w)

$$x = \frac{H_w}{q_w}$$

o bien $H_w = x q_w$. Pero, según se ha probado experimentalmente, una libra de agua a 60 grados funde una libra de hielo cuando se enfría hasta los cero grados, por tanto la misma libra de agua fundirá 1/60 libras de hielo cuando se enfríe 1 grado. En definitiva el calor q_w fundirá 1/60 libras de hielo. Entonces el calor H_w fundirá $x/60$ libras de hielo. Sean ahora A y B las dos sustancias que se van a combinar y sean

$$a = \frac{H_a}{H_w}; \quad b = \frac{H_b}{H_w}$$

las relaciones entre sus respectivos calores absolutos a cero grados (H_a y H_b) y el calor absoluto del agua a la misma temperatura, tal como se ha definido más arriba. Teniendo en cuenta que $H_w = x/60$, las dos igualdades anteriores se pueden escribir

$$\begin{aligned} H_a &= a H_w = a x / 60 \\ H_b &= b H_w = b x / 60 \end{aligned}$$

Si se combinan una masa m de la sustancia A con una masa n de la sustancia b y al hacerlo se libera una cantidad de calor suficiente como para fundir una masa y de hielo, entonces el calor absoluto total se podrá escribir

$$\frac{max}{60} + \frac{nbx}{60} + y = \frac{(ma + nb)x}{60} + y \quad (1)$$

Por otra parte, considérese ahora la sustancia C resultante de la combinación de las sustancias A y B. Si c representa la relación entre el calor absoluto de C a cero grados y el mismo calor absoluto del agua, y si g representa la cantidad de hielo fundida por una masa $(m + n)$ de la sustancia C cuando se enfría hasta los cero grados desde una temperatura inicial igual a la temperatura que se produciría al combinar la masa m de A con la masa n de B, ambas a cero grados, entonces el calor absoluto total de C se podría escribir

$$\frac{(m + n)cx}{60} + g \quad (2)$$

Pero esa cantidad de calor es la misma que la expresada en (1), por tanto se tendrá

$$x = \frac{60(g - y)}{m(a - c) + n(b - c)} \quad (3)$$

Suponiendo correctas las hipótesis de Irvine, entonces (3) se podría simplificar de modo que resulta finalmente

$$x = \frac{60g}{m(a - c) + n(b - c)}$$

siendo ahora a , b y c los respectivos calores específicos de las sustancias A, B y C. La cantidad x se puede entonces determinar de diferentes maneras combinando diferentes parejas de sustancias. Así lo hicieron Laplace y Lavoisier, los resultados se recogen en la Tabla 4.

Tabla 4. Determinación del calor absoluto del agua

Combinación utilizada	Valor de x (= H_w/q_w)
Agua y cal viva en la relación de 9 a 16.	1537,8
Aceite de vitriolo y agua en la relación de 4 a 3.	3241,9
Aceite de vitriolo y agua en la relación de 4 a 5	1169,1
Ácido nitroso y cal viva en la relación 9 1/3 a 1	1889/-0,01783

La disparidad de los resultados podría indicar la invalidez de las hipótesis de Irvine usadas en la simplificación de (3), pero como los autores de la *Mémoire sur la chaleur* reconocen, una pequeña variación en los valores de los calores específicos calculados experimentalmente (del orden de 1/40 o menos) habrían bastado para hacer coincidir los cuatro valores de x encontrados experimentalmente. Pero esa variación es compatible con los errores cometidos en las experiencias de medición de los calores específicos. En conclusión los resultados de estas experiencias no se pueden tomar ni a favor ni en contra de dichas hipótesis.

La disparidad de los resultados podría indicar la invalidez de las hipótesis de Irvine usadas en la simplificación de (3), pero como los autores de la *Mémoire sur la chaleur* reconocen, una pequeña variación en los valores de los calores específicos calculados experimentalmente (del orden de 1/40 o menos) habrían bastado para hacer coincidir los cuatro valores de x encontrados experimentalmente. Pero esa variación es compatible con los errores cometidos en las experiencias de medición de los calores específicos. En conclusión los resultados de estas experiencias no se pueden tomar ni a favor ni en contra de dichas hipótesis.

Tras esta discusión se plantean las posibilidades de nuevas medias basadas en la multiplicidad de los estados de equilibrio térmico alcanzables durante las transiciones de fase. Dicha multiplicidad de equilibrios estarían garantizados por los calores latentes propios de los cambios de estado. Así, a temperaturas inferiores a cero grado es posible alcanzar un elevado número de estados de equilibrio entre el agua, el hielo y otras sustancias. Laplace (probablemente el autor de esta parte de la *Mémoire*) especula sobre las fuerzas intermoleculares y propone un método para evaluar las afinidades entre diferentes tipos de moléculas (p. 317 de la *Mémoire*)

L'équilibre entre la chaleur, qui tend à écarter les molécules des corps, et leurs affinités réciproques, qui tendent à les réunir, peut fournir un moyen très-précis de comparer entre elles ces affinités ; si l'on mêle, par exemple, à une température quelconque au-dessous de zéro, un acide avec de la glace : il la fondra, jusque à ce qu'il soit assez affaibli pour que sa force attractive sur les molécules de la glace soit égale à la force que fait adhérer ces molécules les unes aux autres, et que est d'autant plus grande que le froid est plus considérable : ainsi le degré de concentration auquel l'acide cessera de fondre la glace sera d'autant plus fort que la température du mélange sera plus abaissée au-dessous de zéro, et l'on pourra rapporter aux degrés du thermomètre les affinités de l'acide avec l'eau, suivant ses divers degrés de concentration.

Realizando experiencias de ese tipo a distintas temperaturas con diferentes ácidos se tendrá una medida de sus respectivas afinidades respecto del agua. Si se utilizan otras disoluciones se podrán medir con precisión las fuerzas de afinidad de las diferentes sustancias entre sí. Pero, acaba esta parte de la memoria, reconociendo que este análisis merece una discusión teórica y experimental más larga, que será desarrollada en otra memoria.

9.- Las experiencias sobre combustión y respiración

En los artículos I y II, los autores de la *Mémoire* evitaron pronunciarse sobre la naturaleza del calor. Su método era compatible tanto con la teoría cinética del calor como con la teoría del fluido calórico. En el último artículo de esa misma memoria, que trata sobre la combustión y la respiración, sus autores tampoco se pronunciarán sobre otras hipótesis relacionadas con ambos procesos:

- 1) La transformación del *aire vital*, o *aire puro*, (oxígeno) en *aire fijo* (anhídrido carbónico).
- 2) La fuente del calor en los procesos de combustión y respiración.

La teoría de Lavoisier en ese punto era algo diferente de la teoría de M. Crawford. Ambos coinciden en considerar el *aire puro* como la fuente principal del calor que se desarrolla en la combustión y en la respiración. Pero hay una diferencia esencial entre las hipótesis de ambos autores. En efecto, para Lavoisier el calor desprendido en estos dos procesos estaba combinado con el *aire puro* (véase más arriba), un fluido que debe ser estado aeriforme a la fuerza expansiva del calor combinado con él. Para Crawford, la materia del calor estaba libre en el *aire puro*, y pierde gran parte de su calor específico al combinarse con otras sustancias. Las ideas de Crawford, según Lavoisier, estaban basadas en experiencias muy delicadas que se habrían tenido que repetir muchas más veces para aceptar sus resultados.

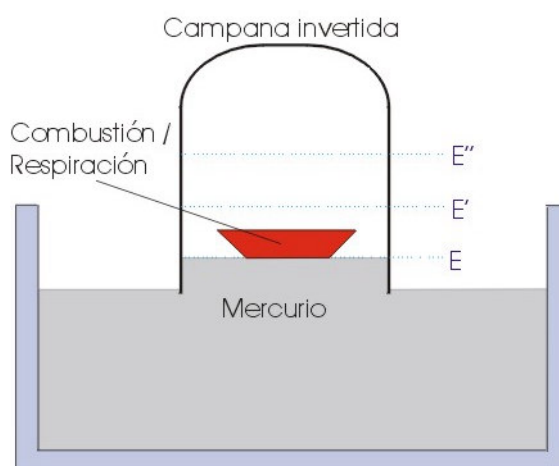


Figura 3.

Las experiencias descritas en el artículo IV de la *Mémoire* se refieren a la combustión del carbón y del fósforo y a la respiración de varios conejillos de Indias. Aunque las experiencias se realizaron en unas condiciones ideales sólo se hicieron una vez, por lo que sus autores previenen sobre la precariedad de los resultados obtenidos. Los nuevos experimentos requerían ahora la medición de volúmenes de gases (de *aire puro* y de *aire fijo*), para ello utilizaron un montaje como el de la Figura 3, que incluía una campana invertida sobre un recipiente de mercurio y un platillo en el que tenía lugar la combustión o la actividad fisiológica del conejillo de Indias encerrado en ella. Para medir los volúmenes de *aire puro* utilizado se hacían varias marcas en la campana (E, E' y E'' en la Figura 3) que señalaban los niveles ocupados por el mercurio en el interior de la misma, y luego se medían esos volúmenes llenando la campana de agua hasta las marcas. En el caso del *aire fijo* había que conseguir su combinación con el álcali cáustico, luego la diferencia de peso antes y después de la fijación daba el peso de *aire fijo* liberado en la combustión o en la respiración.

En el artículo citado se dan numerosas muestras de cuidado experimental, como por ejemplo:

- Eliminación del aire inflamable retenido en el carbón antes de la experiencia.
- Pesar cuidadosamente los recipientes usados y su contenido.
- Elevar el nivel de mercurio en la campana para evitar la entrada del aire exterior.

- Tomar nota de las variaciones de la temperatura y la presión exterior.
- Tener en cuenta los diferentes estados de compresión alcanzados por los gases para determinar sus volúmenes.
- Tener en cuenta la dilatabilidad del aire a las diferentes temperaturas.
- Hacer circular el *aire fijo* varias veces por el álcali cáustico para conseguir su máxima fijación.
- Mantener varios meses el *aire puro* utilizado en la experiencia en contacto con agua para que pierda la mayor cantidad posible de *aire fijo*. Estimar el resto no retenido por el agua y hacer las oportunas correcciones de los datos experimentales.
- Evaluar el peso de los gases de acuerdo con las últimos datos disponibles sobre densidad relativas, estimadas en condiciones ambientales fijas de presión y temperatura.
- Eliminar por condensación el vapor de agua liberado en la respiración.
- Considerar los diferentes tamaños y posibles situaciones fisiológicas de los animales empleados en la experimentación.
- Tener en cuenta el aire introducido en la campana al introducir en ella a los animales.
- Etc

Se realizó una experiencia sobre la combustión del carbón y otra sobre la combustión del fósforo. De esa experiencia se deduce que el calor liberado por el *aire puro* cuando es absorbido por el fósforo es más del doble que el liberado cuando se transforma en *aire fijo*. En el caso de la respiración se realizaron 3 experiencias. El valor medio da una cantidad de 224 granos de *aire fijo* producidos por el conejo de Indias durante 10 horas. Con esos datos Lavoisier confirma su teoría de que la combustión es un proceso de combinación química de los cuerpos en combustión con la materia del fuego, combinada ésta a su vez con el *aire puro*, y que la respiración es una especie de combustión lenta que sigue los mismos principios que aquella.

Bibliografía

Gerlac, H. 1976. Chemistry as a branch of physics: Laplace's collaboration with Lavoisier. *Historical Studies in the Physical Sciences*, **7**, 193-276.

Heilbron, J. L. 1979. *Electricity in the 17th and 18th Centuries. A Study in Early Modern Physics*. Dover Publications, Mineola, New York.

Lavoisier, A. L. et Laplace, P. S. 1780. Mémoire sur la chaleur. *Mémoires de l'Académie des sciences*, pp. 283-333. (Edición bilingüe del Grupo de Trabajo de Análisis Dimensional. E. T. S. Arquitectura. Universidad Politécnica de Madrid).

Lavoisier, A. L. 1982. *Tratado elemental de química*. Ediciones Alfaguara, Madrid.

Saravia, L. M. R. 1997. Laplace, Lavoisier and the quantification of heat. *Physis*, **34**, 99-137.