Annals

2-UNIVERSITAT CATALANA D'ESTIU

QÜESTIONS DE CINÈTICA QUÍMICA

MISCEL·LÀNIA

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

UAB
CEDOC
DIPÒSIT
S.P.L.

Annals
de la Universitat Catalana d'Estiu

QÜESTIONS DE CINÈTICA QUÍMICA

MISCEL·LÀNIA

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

UAB
CEDOC
DIPÒSIT

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

Annals
2 - UNIVERSITAT CATALANA D'ESTIU

QÜESTIONS DE CINÈTICA QUÍMICA

MISCEL·LÀNIA

L'AVENÇ

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Annals de la Universitat Catalana d'Estiu 2
Coordinador general: Joaquim Romaguera i Ramió
Secretari de la U.C.E.: Joan Ané i Ribes

© Universitat Catalana d'Estiu

Passatge Valeri Serra, 3, pral. 3.ª
08011 Barcelona. Telèfon 254 56 98
Primera edició de 1.200 exemplars: setembre del 1984

Aquesta edició s'ha fet amb la col·laboració de la Conselleria de Cultura i la Comissió Interdepartamental de Recerca i Innovació Tecnològica (CIRIT) de la Generalitat de Catalunya, i de l'Institut d'Estudis Catalans.

Edició: L'Avenç, S.A. Rambla de Catalunya, 13, 3.er 2.ª
08007 Barcelona. Telèfon 302 20 44
Producció: Núria Giralt
Disseny coberta: Ricard Badia
Composició i muntatge: Fotocomposicion 2000

I.S.S.N.: 0212-4734
Dipòsit Legal: B. 31.995-1984
Imprès per Imprimeix, Eduard Maristany, 100. Badalona

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

QÜESTIONS DE CINÈTICA QUÍMICA

—

MISCEL·LÀNIA

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

Introducció

Del primer Annals a aquest ha transcorregut poc més d'un any, i això perquè una sèrie de factors continuen pesant encara avui massa decisivament sobre l'estructura que sosté la UCE.

Ara que els papers públics han informat (alguns) i opinat (els menys) de l'allau d'activitats "universitàries d'estiu" que durant els mesos de juliol i agost s'han desenvolupat arreu de l'Estat espanyol, bo serà recordar que la UCE és pionera en aquest camp, *honor* que malgrat tot no li dóna l'estabilitat de tot ordre que seria bona no sols per desitjada llargament, sinó àdhuc per merescuda abastament.

Setze anys d'UCE són quelcom, com Els Setze Jutges foren quelcom. Aquests acompliren la seva funció i feren la seva feina, la que calia i la que es podia, feina i funció mai prou valorades quant a llur transcendència cultural i sòcio-política. La UCE continua dempeus esforçant-se a sintonitzar any rer any amb els signes del temps i de cada moment precís.

Annals i la nostra entesa amb l'Institut d'Estudis Catalans i la CIRIT, en temes i realitzacions concretes, són una prova fefaent de l'obertura de la UCE envers el món tècnico-científic i intel·lectual català.

Annals vol recollir el cabal de coneixements desenvolupats a Prada de Conflent per lesprofessores i els professors que hi han ensenyat i hi ensenyen; ço vol dir no deixar perdre, ni que es quedin només en paraules, les sabes fruitoses que totes elles i tots ells poden donar-nos en forma escrita.

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

Annals no és solament, doncs, un dels fruits de l'activitat docent pradenca, sinó àdhuc la continuïtat i la presència durant la resta de l'any de la UCE en el si de la societat catalana.

Aquest volum segon d'Annals es diferencia del primer perquè introdueix la modalitat de dedicar les tres quartes parts de les seves planes a un tema monogràfic, deixant les restants planes a una miscel·lània integrada per vuit aportacions rebudes fins ara. Així, es pretén que si el monogràfic qualla en l'àmbit i en el nivell universitari que li és propi, pugui acabar constituint a mig termini un volum autònom que passi a ser "llibre de text", en aquest cas *Qüestions de Cinètica Química*, dossier coordinat pel Prof. Joan Miró i Ametller, amb la qual cosa sorgiria una col·lecció derivada d'Annals d'abast estrictament universitari.

En definitiva, reforçar l'estructura interna de la UCE i imbricar llur activitat plural i global amb les institucions dels Països Catalans més afins a la nostra missió, són dos objectius que confiem es consolidin en el decurs dels mesos a venir, dos eixos bàsics que hauran de veure's reflectits posteriorment en les publicacions que puguin generar-se.

Joaquim Romaguera i Ramió
Coordinador d'Annals de la UCE
Sant Jaume, 25 de juliol del 1984

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

I. QÜESTIONS DE CINÈTICA QUÍMICA

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

Presentació

L'any 1975, quan es preparava la setena Universitat Catalana d'Estiu, un grup de professors de la Universitat Autònoma de Barcelona es va congriar al voltant d'una proposta innovadora per al tarannà de la U.C.E. Per a la segona tongada de la Universitat, que s'havia de celebrar a finals del mes d'agost a Prada de Conflent com era costum, ens proposàvem organitzar una trobada de químics dedicats a l'estudi de la cinètica química. No es tractava d'un curset de divulgació, sinó d'un seminari destinat a aprofundir en els temes discutits teòricament i pràctica. No era un congrés el que anàvem a organitzar, amb aportació de dades experimentals recents o de reorganització dels coneixements i reelaboració teòrica; però estàvem disposats a discutir a fons els temes i a trobar un fil conductor que permetés coordinar la informació que, procedent de camps diversos, entre tots aportaríem.

Tanmateix, en una Universitat com la de Prada, que sempre ha viscut intensament l'actualitat dels Països Catalans, cal remarcar també que teníem la voluntat manifesta de consolidar una àrea dedicada a les ciències experimentals a la U.C.E., on tradicionalment han predominat les ciències humanístiques. D'altra part, per damunt de tot, volíem oposar-nos activament a l'opinió que la llengua catalana no servia per a la comunicació i recerca en els dominis de certes ciències, una opinió –així la designo deliberadament– que no està fonamentada en cap raonament científic, però que és ben cert que ha estat freqüentment expressada en molts dels atacs llançats contra Catalunya i

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

que hem hagut d'escoltar de molts llavis imprudents. Per a nosaltres es tractava també d'una qüestió d'imatge i d'una qüestió ideològica.

Els esdeveniments polítics d'aquell estiu del 1975, quan el règim franquista agredia inflexiblement drets i llibertats personals i nacionals, i es preparava per executar noves víctimes de la repressió, van transformar la U.C.E. en una veu esclatant que reclamava el retorn de la democràcia, de les llibertats, de l'autogovern de Catalunya i del dret d'autodeterminació, i ens convocava a una lluita unitària contra l'opressió per assolir aquests objectius. En aquest ambient, les seccions més populars de la Universitat de Prada eren les més fàcils de polititzar i la secció de ciències era considerada massa neutra, massa apolítica i semblava poc compromesa. Aquest prejudici feia que la secció no fos gaire freqüentada i el 1975 no va canviar aquest hàbit. Però, d'ençà de l'any següent, el 1976, quan ens vam presentar amb un programa dedicat a la química de la contaminació, la secció ha disposat d'un nombre d'alumnes considerable i ha evolucionat de manera espectacular.

Quant a la imatge que pretenïem donar, crec que l'operació va reeixir. L'amic Pere Verdaguer en una crònica periodística destacava l'esforç llavors minoritari que representava la realització del seminari, adreçat a postgraduats, així com la importància del curs que paral·lelament s'estava fent sobre química quàntica. L'avaluació final del nostre treball va ser prou positiva com per culminar en un compromís assumit pels organitzadors de publicar les classes impartides. Avui, consolidada la idea d'una Universitat d'Estiu dels Països Catalans, en una nova etapa històrica, hem assolit aquell somni i ens plau presentar-vos-en els resultats.

El text que trobareu tot seguit és el conjunt d'aquelles conferències, reelaborades a la llum de les discussions que van seguir a cada comunicació i posades al dia. La nostra finalitat era l'estudi de la cinètica química, concebuda com l'evolució i transformació dels agregats de molècules en el temps i centrada en la mesura de la velocitat del procés i de la influència de les variables que intervenen i condicionen la reacció química, atenent els fonaments teòrics i les aplicacions pràctiques però des d'un punt de vista principalment químic. S'ha prescindit, per tant, de la part teòrica de caire més físic, que exigeix plantejar prèviament la teoria cinètica dels gasos, la termodinàmica estadística, àdhuc conceptes quàntics per poder exposar-la correctament. En el nostre text trobareu una exposició que abraça els conceptes fonamentals per a l'estudi de les reaccions, l'eina principal per tractar mecanismes i en quines condicions podem aplicar-la —el mètode de l'estat estacionari— i el concepte de catàlisi i els seus diferents tipus, així com la formulació de nombrosos casos que ens serveixen d'exemple (capítols I a IV), tot acabant amb la presentació de la teoria bàsica d'un camp específic, la cinètica electroquímica (capítol V). Aquest bloc conforma la primera part, adreçada a l'estudi de la teoria. Cal dir que, avui, el desenvolupament dels ordinadors ens ha

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

fornit una poderosa eina d'ajust entre les equacions teòriques i els resultats pràctics. El fet de disposar de programes d'ajustament no lineal ens permet obviar els errors inevitables en les aproximacions linealitzades i que aquesta idea ha de presidir a partir d'ara la interpretació del tractament de molts valors experimentals.

La segona part està dedicada a les aplicacions pràctiques de la teoria exposada abans a determinats camps particulars. S'inicia amb un capítol reservat als instruments d'anàlisi química i física, bàsics per a l'obtenció de dades precises i l'explotació de propietats observables, les noves i les clàssiques, emprades en cinètica (capítol VI). Finalment, entrem en camp d'aplicacions a reaccions de diverses tipologies, però de vigència pràctica, on es debaten a bastament aspectes concrets, recents i innovacions, i es discuteixen a la llum de la teoria exposada anteriorment: aital és el cas de les reaccions de polimerització (capítol VII), de les transformacions metal·lúrgiques (capítol VIII) i de les reaccions industrials i els reactors químics (capítol IX).

Aquest conjunt d'exposicions ha estat estructurat en un text que pot servir com a ampliació complementària, àdhuc com a suport, en un curs universitari en què es dediqui una part del temps a la introducció de la cinètica química. Els autors us fan una proposta de guia que volem que esdevingui el primer text de nivell universitari en el món de les ciències experimentals, de la derogació violenta de l'Estatut del 32 ençà, escrit en català. Aleshores, ens pertoca finalment recomanar unes col·leccions de més volada que complementin la bibliografia que trobareu al final del nostre text. Com a sèries més avançades assenyalarem les següents: *Advances in Chemical Physics, Annual Review in Physical Chemistry, Advances in Catalysis* i la sèrie editada per C.H. Bamford i C.F.H. Tipper: *Comprehensive Chemical Kinetics*, Elsevier, N. York, 1969 i ss., així com els volums VIA i VIB de *Physical Chemistry: An Advanced Treatise*, editats per H. Eyring, D. Henderson i W. Jost.

Joan Miró i Ametller

Coordinador de *Qüestions de cinètica química*

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

Nomenclàtor

A. Símbols

a	alçada
$a, a', a'', b, c...$	concentracions inicials
A, B, C...	espècies químiques
A	àrea
A	factor de freqüència
A_i	espècie química *i*-èssima
c_i	concentració de l'espècie química *i*-èssima
c_i	concentració en el reactor *i*-èssim
ct	constant
D	coeficient de difusió
e	nombre e (2'71828), base dels logaritmes naturals
e^-	electró
E	enzim
E, E_a	energia d'activació
E	potencial elèctric
E_e	potencial d'equilibri d'elèctrode
E_e^δ	potencial normal d'elèctrode
F	constant de Faraday (96486.70(54) C mol^{-1})
F_A	flux molar a la sortida del reactor
F_A^o	flux molar d'entrada al reactor
G	energia (o entalpia lliure) de Gibbs

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$G_A = n(1 - e^{-k_A t})$, constant de proporcionalitat
h constant de Planck ($6.626176(36) \cdot 10^{-34}$ Js)
H entalpia
i densitat del corrent elèctric
i_0 densitat del corrent de bescanvi
I inhibidor enzimàtic
I intensitat del corrent elèctric
I intensitat de la llum
J flux per unitat de superfície
k constant de Boltzmann ($1.380662(44) \cdot 10^{-23}$ JK^{-1})
k, k', k_0, k_1, $\vec{k}$, $\overleftarrow{k}$, k_a, k_i, k_p, k_A, k_B... constants de velocitat de reacció
k* pseudo-constant de velocitat de reacció
K, K' dissolució sòlida
K, K_{eq}, K_1... constant d'equilibri de reacció
K constant de proporcionalitat
$K_a = (k_2 + k_3) / k_1$
$K_p = (k_2 + k_3) / k_4$
K_A constant de dissociació àcida
$K_A = \lambda n(1 - e^{-k_A t})$ constant de proporcionalitat
K_D constant de dissociació del sistema enzim-substrat
K_{H_2O} constant de dissociació de l'aigua
K_M, K_s constant de Michaelis
l longitud
L propietat física mesurada
m, n... ordres parcials de reacció
m, p pendent
M metall
M, N, P... constants d'integració
M_T massa total dins el reactor
n, n_i, n_A nombre de mols
n ordre de reacció
n_i, n_A ordre parcial de reacció
n_i^0, n_A^0 nombre inicial de mols
N_i interferència
N nombre de reactors en un sistema acoblat
N, N_0, N_1, N_2 quantitat de matèria
Ox forma oxidada
P productes de reacció
$P = \frac{N_0 - N}{N_0}$, desenvolupament de la reacció

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

q	calor transmesa
q	quantitat de càrrega elèctrica
Q_F	cabal volumètric
r	factor d'etapa determinant en una reacció d'elèctrode
R	reactant
R	grup funcional
R	constant dels gasos (8.31441(26)JK^{-1} mol^{-1})
R	resistència elèctrica
Red	forma reduïda
s	velocitat espacial
S	substrat
S	superfície
S	entropia
t	temps
t_i	temps d'inducció
t_m	temps de vida mitjana
t_r	temps de relaxació
$t_{½}$	temps de semi-reacció
T	temperatura
T_c	temperatura de sostre
T_g	temperatura de l'entorn
U	coeficient global de transferència de calor
v, v_A	velocitat específica de reacció
v_a	velocitat específica d'acabament
v_d	velocitat específica de desproporcionació
v_i	velocitat específica de propagació
$v_{màx}$, $v_{i,màx}$ —	velocitat específica màxima de reacció
v_r	velocitat de reacció
v_{tr}	velocitat específica de transferència
v_Θ	velocitat específica d'inhibició o retardament
ω	ordre de reacció de l'acabament en una polimerització
x	distància
x, y, z	concentració, al temps t, dels reactants
x_∞	concentració a l'equilibri ($t = \infty$)
X	espècie química
X	lloc actiu sobre la superfície del catalitzador
X_0	llocs actius totals sobre la superfície del catalitzador
X_i	avançament de la reacció
$X_{i,màx}$	avançament màxim possible per a la reacció
$\bar{X}_M$	grau de polimerització

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$Y = 2'303\ (\Delta \log [A] / k_C)$

z nombre d'electrons bescanviats en un procés electròdic

B. Expressions de funcions

f_c, f_T, g, $E(t)$, $F(t)$, ϕ

C. Símbols gràfics

Δ variació

$[\ ]$ concentració

$[\ ]_0$ concentració inicial

$[\ ]^*$ concentració a l'estat estacionari

$\bar{}$ valor mig

$\cdot$ electró desaparellat

D. Superíndexs i subíndexs

‡ estat activat o de transició

^{0} valor standard

$_0$ valor inicial

$_e$ de reacció electroquímica

$_f$ de formació

$_r$ de reacció

E. Símbols grecs

α angle

$\alpha = 2.303 / (k_C \Delta t)$

$\alpha = n_A^0 \Delta H / (M_T [\bar{P}])$

α_i coeficient de transferència

A portador en la polimerització en cadena

β factor de simetria electroquímic

$\beta = k_0 / k_C$

γ_a nombre d'electrons transferits abans de l'etapa determinant en una reacció electroquímica

γ_d nombre d'electrons transferits després de l'etapa determinant en una reacció electroquímica

γ_r nombre d'electrons transferits en l'etapa determinant d'una reacció electroquímica

$\delta = k_0 / k_C$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

δ	petita desviació de la concentració
Δ	part de l'agent de transferència que pot actuar de portador
ϵ	coeficient d'absorbància
ϵ	desviació fraccional de la reacció
η	sobrepotencial
η_c	sobrepotencial de cristal·lització
η_d	sobrepotencial de difusió
η_r	sobrepotencial de reacció
η_t	sobrepotencial de transferència de càrrega
H	partícula bescanviable del retardador o inhibidor (H Θ) o del dissolvent (HΣ)
ϑ	cobriment fraccional de la superfície del catalitzador
ϑ	compost intermetàl·lic
ϑ	temps d'estada al reactor
ϑ, ϕ, φ	constants d'integració
Θ	inhibidor o retardador
I	iniciador
λ	constant de proporcionalitat
λ	longitud cinètica mitjana de la cadena
M	monòmer
ν_i	coeficient estequiomètric
ξ, ξ_A	grau d'avançament de la reacció
Π	portador en la polimerització en cadena
f	radical lliure
P	radical lliure
Σ	part de la molècula de dissolvent que pot actuar de portador
τ	temps de relaxació
$\Delta\phi$	caiguda de potencial a través de la interfase electroquímica
$\Delta\phi_e$	diferència de potencial a l'equilibri electroquímic
χ	grup funcional
$\chi = k_1/k_2$	
χ	partícula bescanviable de l'agent de transferència ($\chi\Delta$)

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

1.

Introducció a la cinètica química

Heribert Barrera i Costa

1.1 *Objecte de la cinètica*

Quan en una reacció tenim dades termodinàmiques completes sobre reactants i productes i podem calcular ΔG, podem saber quines seran les concentracions d'equilibri, però no podem saber ni si la reacció té lloc, ni amb quina velocitat s'assoleix l'equilibri (si és que s'assoleix). És aquesta informació la que ens dóna o tracta de donar-nos la cinètica: d'una banda, a partir de dades experimentals, la cinètica estableix les equacions de velocitat i calcula les constants de velocitat i les energies d'activació; d'altra banda assaja també d'obtenir a priori, per càlcul, aquestes mateixes constants i energies. La cinètica té doncs per objecte determinar —experimentalment o teòricament— els factors de què depèn l'evolució dels sistemes químics en el temps, és a dir escatir, si la reacció es fa, a quina velocitat es farà per diferents condicions.

1.2 *Interès de la cinètica*

A part l'interès purament especulatiu, *per se*, de conèixer les velocitats de reacció, aquest coneixement és fonamental per al càlcul

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

dels reactors en els processos industrials. La cinètica té a més, però, un altre interès enorme: 1r. és a través de les equacions de velocitat que podem elucidar, o almenys fer hipòtesis sobre els mecanismes de reacció; 2n. és a partir dels mecanismes i de les constants de velocitat que podem treure conclusions sobre la reactivitat de les molècules i relacionar reactivitat i estructura.

Dit això aclarim tanmateix de seguida que, la major part de vegades, les hipòtesis que fem els químics sobre els mecanismes reposen sobre bases molt fràgils. Un mecanisme implica el coneixement detallat de les diferents etapes químiques intermediàries. Si exceptuem el mètode experimental dels feixos moleculars, tots els altres mètodes d'investigació donen només resultats estadístics referents a un gran nombre de molècules i per això només molt rarament podem considerar un mecanisme proposat com a definitiu.

Un exemple típic és el de les reaccions $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$. Com en totes les reaccions d'equilibri l'establiment de l'equilibri segueix una llei cinètica complexa. No obstant això, tant la síntesi de l'HI com la seva descomposició segueixen, independentment, una equació de segon ordre i durant anys i anys s'havien considerat exemples típics de reaccions bimoleculars de segon ordre. Això no obstant, Sullivan el 1967 (basant-se en el fet que la introducció d'àtoms d'I lliures, obtinguts fotoquímicament, en una mescla d'H_2 i I_2 a una temperatura a la qual el procés tèrmic és despreciable, desencadena la reacció) proposà un mecanisme més complicat

$$I_2 \rightarrow 2I \quad \text{ràpida} \qquad K = \frac{[I]^2}{[I_2]}$$

$$2I + H_2 \rightarrow 2HI \quad \text{lenta}$$

L'etapa trimolecular essent la més lenta, l'equació de la velocitat continua essent de segon ordre

$$\frac{d[HI]}{dt} = k[I]^2[H_2] = kK[I_2][H_2]$$

encara que el mecanisme no sigui el d'una reacció elemental bimolecular. Els arguments de Sullivan han estat rebatuts recentment i la qüestió del real mecanisme sembla que està encara oberta.

1.3 *Classificació dels sistemes reaccionants*

Els sistemes reaccionants que estudia la cinètica poden ésser sis-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

temes tancats o sistemes oberts. En els sistemes tancats no hi ha ni aportació ni pèrdua de matèria; en els oberts hi ha aportació o pèrdua o ambdues coses. Clàssicament la major part dels treballs experimentals han estat fets sobre sistemes tancats i a més isotèrmics (amb bescanvi de calor amb l'exterior o simplement operant en solució, i si la solució és diluïda equival gairebé a operar isotèrmicament). Industrialment els sistemes tancats corresponen a les reaccions per cuita (*batch reactions*) i els sistemes oberts a les reaccions contínues. No hi ha dubte que del punt de vista industrial són molt més interessants els sistemes oberts i això ha conduït que, cada vegada més, hom s'interessi a llur estudi, que va lligat també al cas de les reaccions molt ràpides o fortament exotèrmiques. Els sistemes oberts impliquen doncs experimentalment gradients de concentració (flux continu) i eventualment processos adiabàtics (flames, explosions, etcètera).

1.4 *Classificació de les reaccions*

D'entrada hom pot dividir les reaccions en:

- homogènies, que tenen lloc en una sola fase, gasosa o líquida, i
- heterogènies, que es produeixen en una interfase, per exemple a la superfície d'un sòlid.

No obstant això, notem que en les reaccions heterogènies el sòlid intervindrà d'una manera o altra en la reacció. Remarquem, a més, que les reaccions enzimàtiques són considerades heterogènies, no solament quan l'enzim està fixat sobre un suport —com es busca fer modernament— sinó àdhuc quan està en solució, perquè com que les dimensions de les molècules proteiques dels enzims són tals que la solució és col·loïdal, llur comportament cinètic és similar al dels sistemes heterogenis.

Del punt de vista cinètic, ens cal considerar, encara, un altre criteri de classificació. Les reaccions reals, tal com les definim per una equació estequiomètrica (que no sempre pot escriure's de manera simple: consideri's el cas de moltes reaccions orgàniques complicades o, sense anar tan lluny, la reacció $H_2S + SO_2$ en solució aquosa) són molt sovint el resultat de mecanismes bastant complicats. Resulta doncs convenient distingir entre les reaccions *elementals a escala molecular* i les reaccions *globals*, més complexes. Les reaccions elementals no fan intervenir, per definició, cap intermediari i corresponen sempre a un procés monomolecular (intervenció d'una sola molècula), bimolecular (intervenció de dues molècules) o més rarament trimolecular (intervenció de tres molècules). El mot molècula cal inter-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

pretar-lo aquí en un sentit ampli que inclou àtoms, ions i radicals.

Les reaccions globals són la suma de les etapes elementals, successives o paral·leles, a través de les quals hom passa dels reactants inicials als productes finals.

A partir d'aquesta distinció teòrica podem també distingir, des d'un punt de vista purament pragmàtic, entre les *reaccions simples* (elementals o no) i les *reaccions complexes* (que evidentment no seran mai elementals). Les reaccions simples són aquelles per a les quals pot trobar-se una expressió matemàtica de la velocitat que és relativament simple, és a dir són, com veurem, les que segueixen una llei cinètica de 1r. ordre, de 2n. ordre o de 3r. ordre. Les reaccions complexes necessiten tractaments matemàtics en principi més complicats i poden dividir-se en tres grups que són: les reaccions *reversibles*, les reaccions *competitives* i les reaccions *successives*.

1.5 *Factors que determinen la velocitat d'una reacció*

Hi ha sempre dos factors importants que, com veurem, són:

- la concentració de les molècules reaccionants,
- la temperatura

Poden intervenir també:

- catalitzadors o inhibidors,
- si la reacció és reversible o autocatalítica, la concentració dels productes formats,
- la llum i les radiacions ionitzants.

1.6 *Cinètica formal*

Entrant ja més a fons en aquesta introducció a la cinètica, començarem per un resum molt breu de la cinètica formal, és a dir, dels aspectes purament fenomenològics de la cinètica, sense entrar de moment en cap explicació dels fets. Insistirem en especial en la definició dels conceptes més bàsics que seran utilitzats tot al llarg del llibre.

Estrictament, hem de plantejar la cinètica de reacció a partir d'un balanç en el qual, a més de la reacció química, consideréssim el transport de massa. Aleshores, per a un conjunt de substàncies que es transformessin en un element de volum dV durant un temps dt, la va-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

riació de mols d'A ve donada pels mols d'A que entren en l'element de volum durant el temps dt sumats als mols d'A formats en dV durant el mateix temps, als quals cal restar els mols que surten de l'element de volum durant dt i els mols que desapareixen per reacció en dV durant dt

$$\begin{pmatrix}\Delta A\\ \text{en } dV\\ \text{i } dt\end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix}\text{mols}\\ \text{entrats}\\ \text{en } dV\\ \text{i } dt\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{mols}\\ \text{sortits}\\ \text{en } dV\\ \text{i } dt\end{pmatrix}}_{\text{transport de massa}} + \underbrace{\begin{pmatrix}\text{mols}\\ \text{formats}\\ \text{en } dV\\ \text{i } dt\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{mols}\\ \text{desapareguts}\\ \text{en } dV\\ \text{i } dt\end{pmatrix}}_{\text{reacció química}}$$

En un reactor de cuita, els dos primers termes del segon membre són nuls i la transformació queda reduïda a la reacció química, però en un reactor obert caldrà tenir-los en compte.

1.6.a Velocitat de reacció

Sigui una reacció química que expressarem simbòlicament per l'equació estequiomètrica

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \qquad (1.1)$$

on cada coeficient estequiomètric ν_i està afectat d'un signe que és — pels reactants (espècies que desapareixen) i + pels productes (espècies que apareixen).

Si el nombre de molècules d'A_i, en el sistema al temps t, és n_i, hom anomena *velocitat de reacció* al temps t a

$$v_r = \frac{1}{\nu_i}\frac{dn_i}{dt} \qquad (1.2)$$

Si el volum al temps t és V, hom anomena velocitat específica al temps t a

$$v = \frac{1}{V}\frac{1}{\nu_i}\frac{dn_i}{dt} \qquad (1.3)$$

Si el volum és constant en el temps, aleshores

$$v = \frac{1}{\nu_i}\frac{dC_i}{dt} \qquad (1.4)$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

ja que la concentració c_i és $c_i = \frac{n_i}{V}$

Aquestes definicions són unívoques i per tant preferibles a les definicions de la velocitat relatives a un reactant o a un producte, en les quals $v_i = dn_i/dt$ és a dir, no es fa intervenir el factor $1/\nu_i$.

1.6.b Avançament de la reacció

Una noció útil (però no indispensable) és l'*avançament* de la reacció en el temps. Aquest avançament es defineix per l'expressió

$$X_i = \frac{n_i - n_i^0}{\nu_i} \tag{1.5}$$

on n_i^0 és el nombre inicial de mols del reactant o producte i. L'avançament és independent d'i, per tant no cal posar el subíndex i a X.

Hom pot definir també el *grau d'avançament*, que és

$$\xi = \frac{X_i}{X_{i,\,màx}} \tag{1.6}$$

essent $X_{i,màx}$ l'avançament màxim possible per a i. Si i és un reactiu *limitant*, aleshores com que la reacció és irreversible i i s'exhaureix

$$X_{màx} = -\frac{n_i}{\nu_i} \tag{1.7}$$

Evidentment, el grau d'avançament varia entre 0 i 1, i és independent d'i. En lloc del grau d'avançament, hom pot considerar també un *percentatge d'avançament*.

Si la reacció és una reacció d'equilibri, el valor màxim que pot prendre X_i és $X_= < X_{màx}$. La relació $X/X_=$ és l'*eficàcia* de la reacció.

1.6.c Ordre de reacció i molecularitat

Des de fa molts anys, aproximadament des de principis de segle, va quedar establert que, com hem dit,

$$v = f(c_1, c_2, \ldots c_i, \mathrm{I}) \tag{1.8}$$

i que a més podia admetre's que aquesta relació pogués ser factoritzada

$$v = f_c(\ldots c_i \ldots) f_T(T) \tag{1.9}$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

i que en condicions adequades (volum constant) f_c només depèn de les concentracions i f_T només depèn de la temperatura.

És ben cert això? No del tot. En realitat des de la teoria de Lindemann de les reaccions unimoleculars (1922), que suposa —amb bon fonament— que una reacció unimolecular en fase gasosa és el resultat dels processos elementals

$$(1) \quad M + M \rightarrow M^{\ddagger} + M$$

$$(2) \quad M^{\ddagger} + M \rightarrow M + M$$

$$(3) \quad M^{\ddagger} \rightarrow N + O$$

en tot rigor se sap que no és exacte que temperatura i concentració puguin separar-se.

Com ho veurem en el següent capítol, la constant de velocitat depèn no solament de la temperatura, sinó també de la concentració, excepte en els casos límits i prop de l'equilibri químic. No obstant això, en molt casos i, especialment, en el cas de reaccions en solució, la separació pot justificar-se i en principi podem admetre-la.

L'experiència ha demostrat que per a moltes reaccions la dependència de la velocitat respecte de les concentracions podia escriure's

$$\frac{\partial v}{\partial c_i} = k' g(\ldots c_j \ldots) C_i^{n_i - 1}, \text{ per a } j \neq i \qquad (1.10)$$

essent g una funció de totes les concentracions excepte la d'i, i k' depenent només de la temperatura. D'aquí es dedueix que la velocitat és

$$v = k c_i^{n_i} \ldots \qquad (1.11)$$

és a dir, escrit d'una manera més clara,

$$v = k \prod_i c_i^{n_i} \qquad (1.12)$$

(k difereix de k' només pel factor d'integració).

Quan aquesta expressió es compleix, hom diu que la reacció admet un *ordre experimental* representat per la suma $\sum_i n_i$, cada coeficient n_i essent l'ordre parcial de la reacció respecte al reactiu i.

L'ordre experimental es manté en el temps per a les reaccions simples, però no forçosament per a les complexes, en les quals pot variar amb l'avançament de la reacció. L'ordre pot ser enter o fraccionari. En les reaccions homogènies varia generalment entre 0,5 i 4, però de vegades pot ser superior a 4.

L'ordre experimental no ha de confondre's amb la *molecularitat*. La molecularitat s'aplica només a les *reaccions elementals* i és la suma dels coeficients estequiomètrics dels reactants en la reacció elemen-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

tal. L'ordre de la reacció global i la molecularitat de la reacció elemental poden o no coincidir. Hem vist un exemple de no coincidència en la teoria de Lindemann de les reaccions unimoleculars.

k és la constant de velocitat, que té per equació de dimensions temps^{-1} concentració.

1.6.d Energia d'activació

Respecte a la temperatura se sap que

$$\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{E}{RT^2} \tag{1.13}$$

on E és l'anomenada *energia d'activació.*

Aquesta expressió integrada dóna, quan E és independent de la temperatura, l'equació empírica d'Arrhenius (1889), que lliga la constant de velocitat k amb la temperatura

$$k = Ae^{-E/RT} \tag{1.14}$$

A és l'anomenat *factor de freqüència.*

Noti's que l'equació diferencial deixa oberta la possibilitat de dependència d'E respecte a la temperatura.

La relació $\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{E}{RT^2}$ pot ser fins a cert punt suggerida per la termodinàmica, però només a la proximitat de l'equilibri i per a una reacció reversible. En efecte, quan tenim una reacció reversible $A + B \rightleftharpoons C + D$ hom pot escriure, com Guldberg i Waage (1864) –tot admetent que la reacció pot considerar-se com a elemental i per tant és biomolecular–, que

$$\vec{v} = \vec{k}[A][B] \tag{1.15}$$

$$\overleftarrow{v} = \overleftarrow{k}[C][D] \tag{1.16}$$

A l'equilibri $(t \to \infty) v = \vec{v} - \overleftarrow{v} = 0$, d'on $K = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}}$, essent K la constant d'equilibri. Si considerem l'equació de van't Hoff

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{1.17}$$

tenim

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$$\frac{\mathrm{d}\ln\vec{k}}{\mathrm{d}T} - \frac{\mathrm{d}\ln\overleftarrow{k}}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{\vec{E} - \overleftarrow{E}}{RT^2} \tag{1.18}$$

que suggereix

$$\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{E}{RT^2} \tag{1.19}$$

1.7 *Les reaccions simples*

Anteriorment hem dit què cal entendre per reaccions simples. Són les reaccions que admeten un ordre experimental i per a les quals per tant es compleix

$$v = k\prod_i c_i^{n_i} \tag{1.20}$$

Reaccions de primer ordre. Són les reaccions per a les quals $\sum_i n_i = 1$. Un procés típic de 1r. ordre ve donat per la reacció A → productes. Són reaccions de 1r. ordre les desintegracions radioactives (almenys en primera aproximació) i també nombroses reaccions químiques (piròlisis i isomeritzacions especialment). L'equació de la velocitat pot escriure's:

$$v = -\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{A}] \tag{1.21}$$

Si la concentració inicial és $[\mathrm{A}]_0$, integrant s'obté

$$[\mathrm{A}]_t = [\mathrm{A}]_0 \mathrm{e}^{-kt} \tag{1.22}$$

El període o temps de semi-reacció és

$$t_{½} = \frac{\ln 2}{k} \tag{1.23}$$

La vida mitjana d'una molècula A és

$$t_m = \frac{1}{[\mathrm{A}]_0}\int_0^\infty [\mathrm{A}]_t \,\mathrm{d}t \tag{1.24}$$

és a dir

$$t_m = \int_0^\infty \mathrm{e}^{-kt}\,\mathrm{d}t = -\frac{1}{k}(0-1) = \frac{1}{k}$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Una altra notació freqüent consisteix a anomenar la concentració inicial a, i x a la concentració consumida al temps t. Llavors, l'equació de velocitat s'escriu

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \tag{1.25}$$

i integrant

$$\ln \frac{a}{a - x} = kt$$

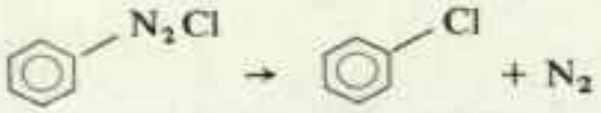
$$x = a(1 - e^{-kt}) \tag{1.26}$$

Exemples de reaccions de primer ordre:

a) en fase gasosa

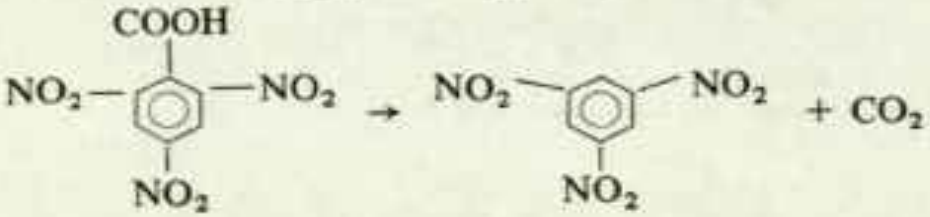
$$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$$
$$CH_3N_2CH_3 \rightarrow C_2H_6 + N_2$$
$$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2 + Cl_2$$

b) en fase líquida (dissolució)



$$(CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_3 \rightarrow 2CH_3COCH_3$$

$$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$$



Reaccions de segon ordre. Són les reaccions per a les quals $\sum_i n_i = 2$. L'esquema típic és A + B → productes

Si les concentracions inicials dels reactius són a i b, i x és la concentració consumida a l'instant t, llavors l'equació de la velocitat és

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x) \tag{1.27}$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

La integració es fa després d'haver separat les variables i haver descompost en fraccions racionals l'equació anterior, la qual esdevé

$$\frac{dx}{b-a}\left(\frac{1}{a-x}-\frac{1}{b-x}\right)=k\,dt \qquad (1.28)$$

Integrant

$$\frac{1}{b-a}\ln\frac{b-x}{a-x}=kt+\text{constant} \qquad (1.29)$$

és a dir, donant valor a la constant,

$$\frac{1}{b-a}\ln\frac{a(b-x)}{b(a-x)}=kt \qquad (1.30)$$

Si $a=b$, o si A = B, aquesta equació no fóra vàlida. Aleshores s'obté

$$\frac{x}{a(a-x)}=kt \qquad (1.31)$$

Exemples de reaccions de 2n. ordre

a) en fase gasosa

$$2HI \rightarrow H_2 + I_2$$
$$H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$$
$$2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2$$
$$2NOCl \rightarrow 2NO + Cl_2$$

b) en dissolució

$$3KClO \rightarrow 2KCl + KClO_3$$
$$NH_4^+ + CNO^- \rightarrow CO(NH_2)_2$$
$$C_2H_5ONa + CH_3I \rightarrow C_2H_5OCH_3 + NaI$$
$$(C_2H_5)_3N + C_2H_5Br \rightarrow (C_2H_5)_4N^+ + Br^-$$
$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$
$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

Reaccions de tercer ordre. Són les reaccions per a les quals $\sum_i n_i = 3$. Aquestes reaccions són poc freqüents i totes les conegudes

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

corresponen a l'esquema $2A + B \rightarrow$ productes

En fase gasosa, hom coneix només les recombinacions d'àtoms lliures, per exemple $2H + H_2 \rightarrow 2H_2$, i cinc reaccions en les quals intervenen òxids de nitrogen. En dissolució, són una mica més nombroses.

Exemples de reaccions de 3r. ordre:

a) en fase gasosa

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$
$$2NO + Cl_2 \rightarrow 2NOCl$$
$$2NO + Br_2 \rightarrow 2NOBr$$
$$2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$$

b) en dissolució

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

L'equació de la velocitat és

$$\frac{dx}{dt} = k(a-2x)^2(b-x) \qquad (1.32)$$

i la solució general és

$$kt = \frac{1}{(2b-a)^2}\left[\frac{(2b-a)2x}{a(a-2x)} + \ln\frac{b(a-2x)}{a(b-x)}\right] \qquad (1.33)$$

Si $a = 2b$, les equacions se simplifiquen. En aquest cas, tenim

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3 \qquad (1.34)$$

i integrant

$$kt = \frac{x(2a-x)}{2a^2(a-x)^2} \qquad (1.35)$$

En general, per a una reacció d'ordre n del tipus $nA \rightarrow$ productes o bé del tipus $A_1 + A_2 + A_3 \ldots + A_n \rightarrow$ productes

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

amb les concentracions $a_1 = a_2 = a_3 = \ldots = a_n$, s'obté l'equació integrada

$$kt = \frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right] \qquad (1.36)$$

1.8 *Determinació experimental de l'ordre d'una reacció simple*

Per determinar l'ordre, cal primer conèixer la velocitat a temperatura constant.

Determinació de la velocitat. Hom utilitza algun mètode que permeti seguir en el temps l'evolució de la concentració dels reactans o dels productes. Aquests mètodes són:

a) Anàlisi volumètrica o gravimètrica de mostres alíquotes extretes a intervals de temps determinats d'un mateix sistema reaccionant, per exemple en una hidròlisi d'esters.

b) Mesura de la pressió en sistemes gasosos que reaccionen a volum constant quan hi ha també variació del nombre de molècules. Per exemple, en la piròlisi $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$.

c) Mesura de la variació d'alguna propietat física relacionada amb la concentració del reactiu o dels productes, com

- l'índex de refracció, per exemple, en la polimerització de l'estirè
- el volum específic, per exemple, en la dissociació de la diacetona-alcohol
- la rotació específica, en la hidròlisi de la sacarosa
- la intensitat del color, com en $2HI + H_2O_2 \rightarrow I_2 + 2H_2O$
- la conductivitat específica, com en la saponificació d'un ester per un àlcali
- la viscositat, com en la polimerització en fase líquida
- la conductivitat tèrmica d'un gas, com en el cas de la dissociació d'NH_3 en N_2 i H_2 sobre fil de tungstè
- la calor alliberada, en reaccions exotèrmiques, especialment per anàlisi tèrmica diferencial; per exemple, en la descomposició de $C_6H_5N_2Cl$

A partir dels resultats obtinguts, es poden deduir expressions de la velocitat que permetin la determinació de l'ordre.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Determinació de l'ordre. Els mètodes emprats són els següents:

a) Mètode d'integració numèrica: hom substitueix en les equacions integrades que hem vist els valors d'x, a i b pels corresponents resultats experimentals i es calcula el valor de k. Quan s'obtinguin valors de k constants, l'ordre és el que correspon a l'equació aplicada.

b) Mètode d'integració gràfica: hom representa gràficament, per cada equació integrada, la funció d'x, que és lineal en funció del temps, i es veu en quin cas s'obté una recta. Aquest procediment permet assegurar-se que l'ordre roman constant en el temps. Ben entès, els resultats experimentals no són mai exactes i sempre queda un marge de subjectivitat en fer passar pels punts experimentals una recta mitjana.

c) Utilització del temps de semi-reacció: quan la reacció depèn d'un sol reactiu o quan hom utilitza quantitats inicials iguals de reactius, els temps de semi-reacció vénen donats per l'equació

$$t_{½} = \frac{1}{a^{n-1}} \left[\frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} \right] \tag{1.37}$$

llevat del cas d'una reacció de primer ordre. Hom pot fer una sèrie d'experiments amb concentracions inicials a', a'', a''', etcètera, i l'ordre de la reacció, llavors, es calcula per la fórmula

$$n = 1 + \frac{\log t''_{½}/t'_{½}}{\log a''/a'} \tag{1.38}$$

el mètode és aplicable a tota durada definida de la reacció (per exemple, a $t_{⅓}$ igual que a $t_{½}$) i permet determinar ordres parcials. El cas $n = 1$, el qual ha estat qualificat d'excepció, es distingeix fàcilment, ja que per a les reaccions de primer ordre $t_{½}$ no depèn de la concentració inicial i, per tant, tindrà el mateix valor per a totes les concentracions inicials experimentades.

c) Mètode de la tangent: sabem que la velocitat de reacció està lligada a la concentració d'un reactiu per la relació $v = \text{ct} \cdot c^n$. Si es fan doncs mesures de la velocitat per a dues concentracions diferents d'aquest reactiu, tota la resta quedant igual, tindrem

$$\log v_1 = \log \text{ct} + n \log c_1 \tag{1.39}$$

$$\log v_2 = \log \text{ct} + n \log c_2 \tag{1.40}$$

d'on

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$$n = \frac{\log v_1/v_2}{\log c_1/c_2} \qquad (1.41)$$

El mètode és sobretot interessant aplicat a les velocitats inicials, quan $t = 0$, i aleshores pot fins i tot aplicar-se a reaccions complexes (en una reacció reversible, per exemple, a $t = 0$ no hi ha cap influència dels productes). Ara bé, la mesura d'una velocitat instantània és molt delicada, car equival a determinar una derivada, és a dir, el pendent d'una tangent, i els resultats són sempre aproximats.

d) Mètode de l'aïllament (Ostwald): quan la reacció depèn de diversos reactius, es determinen els ordres parcials relatius a cada reactiu utilitzant els mètodes anteriors de la manera següent: el reactiu escollit s'utilitza com a limitant prenent-ne per excés de tots els altres. Aleshores, en efecte, l'ordre global de la reacció es redueix a l'ordre parcial respecte d'aquest reactiu (degenerescència), car si en alguna de les equacions anteriors $b \gg a$ (unes 20 vegades almenys), $b - x = b$ i per tant la velocitat de la reacció dependrà només del reactiu A.

1.9 *Reaccions complexes*

Un cert nombre de casos de reaccions complexes pot tractar-se per mètodes similars en llurs principis als de les reaccions simples, però molt més complicats matemàticament. Considerem només alguns exemples.

Reaccions reversibles. La reacció directa admet sovint un ordre inicial simple, però que no va més enllà del 10 % d'avançament aproximadament, car després els productes formats intervenen alentint la reacció directa. Més o menys lentament, s'estableix un equilibri químic i la reacció, cinèticament, no admet ordre en el temps. Hom pot considerar alguns casos simples matemàticament solubles:

a) Reacció directa i inversa de 1r. ordre

$$\mathrm{A} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{B}$$

L'equació de la velocitat és

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2(b - x) \qquad (1.42)$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

i pot integrar-se directament

$$(k_1 + k_2)t = \ln \frac{k_1 a + k_2 b}{k_1 a - k_2 b - x(k_1 + k_2)} \tag{1.43}$$

Els càlculs, però, són molt més simples si $b = 0$ i hom considera les condicions a l'equilibri: $t = \infty$, $v = 0$, $x \to x_\infty$. La velocitat és

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2 x \tag{1.44}$$

i

$$k_1(a - x_\infty) = k_2 x_\infty \tag{1.45}$$

d'on

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_1 \frac{a - x_\infty}{x_\infty} x = \frac{k_1 a(x_\infty - x)}{x_\infty} \tag{1.46}$$

Integrant i tenint en compte que

$$\frac{k_1 a}{x_\infty} = k_1 + k_2 \tag{1.47}$$

s'obté

$$(k_1 + k_2)t = \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x} \tag{1.48}$$

De les condicions a l'equilibri resulta

$$k_1(a - x_\infty) = k_2 x_\infty \tag{1.49}$$

és a dir

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{x_\infty}{a - x_\infty} = \frac{b_{eq}}{a_{eq}} = K_{eq} \tag{1.50}$$

Per tant, si hom coneix la constant d'equilibri K, com que l'estudi cinètic dóna $k_1 + k_2$, hom pot calcular les dues constants de velocitat.

La muta-rotació de la glucosa

$$\text{glucosa } \alpha \rightleftharpoons \text{glucosa } \beta$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

i l'enolització de les cetones

$$RCH_2{-}COCH_3 \rightleftharpoons R{-}CH{=}\overset{\overset{OH}{|}}{C}{-}CH_3$$

compleixen rigorosament aquestes equacions.

b) Reacció directa i inversa de 2n. ordre

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

L'equació de velocitat és

$$v = k_1(a-x)(b-x) - k_2(c+x)(d+x) \tag{1.51}$$

La integració és difícil. Utilitzant les condicions a l'equilibri i suposant $a = b$, i $c = 0$, s'arriba a la solució

$$k_1 t = \frac{x_\infty}{2a(a-x_\infty)} \ln \frac{x(a-2x_\infty) + ax_\infty}{a(x_\infty - x)} \tag{1.52}$$

$$k_2 t = k_1 \frac{(a-x_\infty)^2}{x_\infty^2} \tag{1.53}$$

Aquest cas pot ésser tractat, a títol d'exemple, d'una manera general que consisteix a linealitzar l'expressió de la velocitat a un "procés de relaxació" amb una constant de velocitat λ o un temps de relaxació τ .

$$v = k_1 ab - k_2 cd$$

$$0 = k_1 a_\infty b_\infty - k_2 c_\infty d_\infty \tag{1.54}$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{c_\infty d_\infty}{a_\infty b_\infty} \tag{1.55}$$

d'on, restant,

$$v = k_1(ab - a_\infty b_\infty) - k_2(cd + c_\infty d_\infty) \tag{1.56}$$

Posem, prop de l'equilibri, que

$$\begin{aligned} a &= a_\infty + \delta \\ b &= b_\infty + \delta \\ c &= c_\infty - \delta \\ d &= d_\infty - \delta \end{aligned} \tag{1.57}$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Evidentment $v = \frac{d\delta}{dt}$

de manera que

$$\frac{d\delta}{dt} = k_1 \left[(a_\infty + \delta)(b_\infty + \delta) - a_\infty b_\infty \right] - k_1 \frac{a_\infty b_\infty}{c_\infty d_\infty} \tag{1.58}$$
$$(c_\infty - \delta)(d_\infty - \delta) + c_\infty d_\infty$$

Si llavors menyspreem els termes en δ^2, queda

$$\frac{d\delta}{dt} = k_1 \delta (a_\infty + b_\infty) + k_1 \delta \frac{a_\infty b_\infty}{c_\infty d_\infty} (c_\infty + d_\infty) \tag{1.59}$$
$$= k_1 \delta a_\infty b_\infty \left[\frac{a_\infty + b_\infty}{a_\infty b_\infty} + \frac{c_\infty + d_\infty}{c_\infty d_\infty} \right]$$

o sigui

$$\frac{d\delta}{dt} = \lambda \delta = \frac{\delta}{\tau} \tag{1.60}$$

amb

$$\lambda = \frac{1}{2} = k_1 a_\infty b_\infty \sum_{i=1}^{4} \frac{1}{c_{i\infty}} \tag{1.61}$$

Per tant, si podem destorbar un sistema en equilibri, el procés de relaxació a l'equilibri dóna un mètode experimental de determinar les constants de velocitat.

Per a sistemes reaccionants s'obté, en lloc d'un temps de relaxació, un "espectre de relaxació".

Reaccions successives. Les reaccions successives tenen lloc per etapes amb formació de productes intermediaris. Les etapes poden ser reversibles o irreversibles i, en alguna etapa, pot haver-hi reaccions paral·leles.

El cas general és molt complicat matemàticament i per resoldre'l cal utilitzar la transformació de Laplace. El cas de dues etapes successives

$$A \overset{k_1}{\rightarrow} B \overset{k_2}{\rightarrow} C$$

pot ésser tractat directament. Si les condicions són

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

tenim per a la primera etapa

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) \tag{1.62}$$

d'on

$$x = a(1 - e^{-k_1 t}) \tag{1.63}$$

i per a la segona etapa

$$\frac{dy}{dt} + k_2 y = k_2 x = k_2 a(1 - e^{-k_1 t}) \tag{1.64}$$

Tenim, doncs, una equació diferencial de 1r. ordre amb segon membre, la solució de la qual pot obtenir-se afegint una solució particular de l'equació amb segon membre a la solució general de l'equació sense segon membre.

Solució particular: $y = M + Ne^{-k_1 t}$

Solució general: $y = Pe^{-k_2 t}$

on M, N i P són constants a determinar per identificació. Operant resulta

$$a_t = a_0 e^{-k_1 t} \tag{1.65}$$

$$b = \frac{a_0 k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \tag{1.66}$$

$$c = a_0 \left[1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}\right] \tag{1.67}$$

La concentració de B passa per un màxim obtingut escrivint $\frac{db}{dt} = 0$, que dóna

$$b_{màx} = a_0 \left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \tag{1.68}$$

a l'instant

$$t_{màx} = \frac{\ln k_1/k_2}{k_1 - k_2} \tag{1.69}$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

El màxim és tant més accentuat que la segona etapa és més lenta que la primera ($k_2 < k_1$) i correspon a un punt d'inflexió de la corba $C\left(\frac{d^2c}{dt} = 0\right)$ com hom pot veure en la figura 1.1.

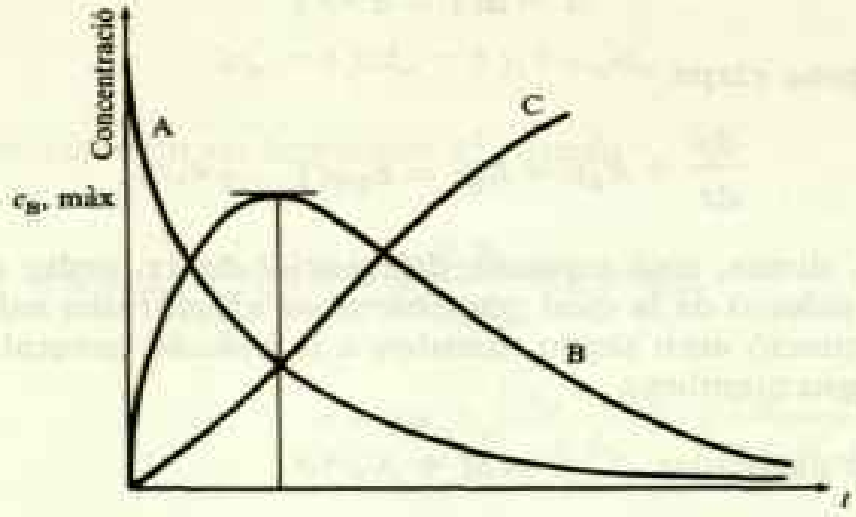


Figura 1.1 Variació de les concentracions d'A, B i C en funció del temps.

Si $k_1 \ll k_2$, l'intermediari B reacciona molt ràpidament i no podent-se acumular esdevé molt difícil de posar en evidència experimentalment, cosa que explica la confusió entre reaccions elementals i reaccions reals.

Reaccions paral·leles. Les reaccions paral·leles comprenen les reaccions bessones

$$A + B \begin{array}{l} \nearrow C \\ \searrow D \end{array}$$

i les reaccions competitives

$$A + \begin{array}{l} B \rightarrow D \\ C \rightarrow F \end{array}$$

El cas de les reaccions bessones és freqüent en química orgànica, per exemple

$$RCH_2CH_2Br + OH^- \begin{array}{l} \nearrow RCH_2CH_2OH + Br^- \text{ (substitució)} \\ \searrow RCH{=}CH_2 + Br^- + H_2O \text{ (eliminació)} \end{array}$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Si l'ordre global de les dues reaccions bessones és idèntic, el tractament queda facilitat. Així per exemple, si x és la quantitat d'A desapareguda i y i z les quantitats de C i D, respectivament, aparegudes,

$$v_C = \frac{dy}{dt} = k_1(a-x)^m(b-x)^n$$

$$v_D = \frac{dz}{dt} = k_2(a-x)^m(b-x)^n \qquad (1.70)$$

$$v_A = \frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} = (k_1 + k_2)(a-x)^m(b-x)^n$$

Si, per exemple, $m = 1$ i $n = 1$, el cas és equivalent al d'un sistema simple de 2n. ordre $(m + n)$

$$\frac{dx}{dt} = (k_1 + k_2)(a-x)(b-x) \qquad (1.71)$$

$$(k_1 + k_2)t = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \qquad (1.72)$$

A més, en qualsevol moment

$$\frac{dy}{dz} = \frac{k_1}{k_2} \rightarrow y = \frac{k_1}{k_2} z \qquad (1.73)$$

La proporció relativa dels dos productes, C i D, és independent del temps. Per a $t = \infty$, la proporció dels dos productes, determinada per anàlisi, dirà la relació de les dues constants de velocitat.

El cas de les reaccions bessones recalca la necessitat de comprovar, en qualsevol estudi cinètic, que la reacció estudiada és única, que no es forma cap subproducte. És a dir, cal comprovar que la velocitat d'aparició d'un producte és igual a la velocitat de desaparició del reactiu. Si la primera és inferior a la segona és que hi ha un procés paral·lel.

El cas de les reaccions competitives és molt important en la pràctica. Fins i tot en els casos més simples, les concentracions d'A, B i C en funció del temps s'expressen en funció de sèries infinites. No obstant això, eliminant el factor temps, és possible obtenir relacions aplicables analíticament que permetin jutjar la reactivitat relativa de dues substàncies respecte a un reactiu comú. El procediment no s'utilitza, però, excepte quan un dels dos sistemes és delicat per examinarlo independentment (per exemple, el cas d'una reacció massa ràpida). Així, si el sistema A + B = D és massa ràpid per al mètode experimental utilitzat, només cal afegir un reactiu competitiu C al reactiu B abans d'afegir la mescla a A. S'obté aleshores un sistema competitiu que permet calcular k_D si k_P és coneguda.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

1.10 *Les reaccions reals*

El mecanisme d'una reacció elemental implica un dels processos simples següents, a causa de la localització de l'energia de vibració i de la seva transformació en energia de translació:

1) ruptura o creació d'un únic enllaç
2) ruptura d'un enllaç amb formació concomitant d'un altre
3) ruptura i formació concomitant de dos enllaços (procés rar corresponent al cas de la reacció de 4 centres).

No obstant això, les reaccions entre entitats químiques estables són rarament simples i cal un rearranjament complicat dels enllaços per passar dels reactants als productes finals. Aquest rearranjament fa intervenir partícules intermediàries reactives o centres actius. Una reacció real és, doncs, una successió d'actes elementals, encara que sigui estequiomètricament simple. La forma de l'equació de velocitat depèn aleshores de les velocitats dels actes elementals; però n'hi ha prou que una etapa sigui netament més lenta que les altres per imposar la seva velocitat al sistema (etapa determinant).

Si ens limitem al cas de les reaccions en fase gasosa, hom distingeix dos mecanismes, a saber: seqüències obertes (*open systems*, Christiansen, 1941) i seqüències tancades (*closed systems*).

En les seqüències obertes les diferents etapes experimentals són descrites pel mateix ordre, dels reactants als productes.

En les seqüències obertes, en les diferents etapes experimentals un centre actiu és regenerat en una etapa transitòria i entra novament en reacció de manera que un cert nombre d'etapes pot reproduir-se cíclicament (baula) i que un sol centre actiu pot conduir a un gran nombre de molècules finals. Les seqüències tancades són les reaccions en cadena.

Ambdós grups de reaccions poden descriure's de manera bastant simple utilitzant un mètode de càlcul basat en el principi de l'estat estacionari.

BIBLIOGRAFIA

A. A. Frost, R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, 2a. ed., J. Wiley & Sons–Toppan Co., Tokio, 1961.

W. C. Gardiner Jr., *Rates and Mechanisms of Chemical Reactions*, 2a. ed., W. A. Benjamin, Menlo Park (Califòrnia), 1972.

K. J. Laidler, *Chemical Kinetics. Homogeneous Gas Reactions*, 2a. ed., McGraw-Hill, New York, 1965 (reimp., Pergamon P., Oxford, 1970). Trad. cast. de F. Gómez i P. Martínez, 2a. ed., Ed. Alhambra, Madrid, 1971.

K. J. Laidler, *Chemical Kinetics. Reactions in Solution*, Pergamon P., Oxford. Trad. cast. F. Gómez, 2a. ed., Ed. Alhambra, Madrid, 1972.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

2.

Conceptes i aproximacions útils en la cinètica de reaccions simples

Aureli Caamaño i Ros

2.1 *Reaccions simples: seqüències obertes i cícliques*

Tal com dèiem en el capítol anterior, una reacció simple és una reacció en la qual l'avançament pot ser descrit per un únic paràmetre. Determinades reaccions simples poden interpretar-se mitjançant un sol pas elemental, el qual aconsegueix que totes les molècules reactives reorganitzin simultàniament llurs àtoms i electrons en el moment del xoc, per donar origen als productes mitjançant l'estat de transició. Aquestes reaccions s'anomenen *concertades* i presenten una total correspondència entre molecularitat i ordre de reacció. Un exemple n'és la reacció de substitució:

$$R_3N + CH_3Br \rightarrow R_3NCH_3 + Br$$

Tanmateix, normalment es requereix una complicada reordenació d'àtoms per passar dels reactius als productes; per tant, cal que la reacció transcorri mitjançant una seqüència de passos elementals en els quals alguns dels reactius i productes no són substàncies estables sinó intermediaris altament reactius que es denominen *espècies actives*. Aquestes poden ser radicals lliures, ions lliures, ions solvatats, complexos en fase homogènia, complexos superficials o complexos enzimàtics.

Les seqüències de passos elementals poden ser obertes o cícli-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

ques. En una seqüència oberta les espècies actives formades en un pas no es reproducixen en cap altre pas. En una seqüència cíclica les espècies actives es reprodueixen de manera que el model cíclic de la reacció es repeteix i un gran nombre de molècules de productes poden obtenir-se a partir d'una única molècula de l'espècie activa. Alguns exemples els podem veure a la taula 2.1.

Una seqüència cíclica és la millor definició de catàlisi. Malgrat que totes les reaccions que presenten una seqüència cíclica poden ser denominades catalítiques, hi ha una diferència entre aquelles en les quals les espècies actives són fornides per una entitat separada anomenada *catalitzador*, el qual té un temps de vida molt gran, i aquelles en les quals les espècies actives són generades pel mateix sistema i poden sobreviure únicament durant un limitat nombre de cicles. A la primera categoria pertanyen les *reaccions catalitzades*, en el sentit estricte de la paraula; a la segona categoria les *reaccions en cadena*. Tanmateix, en moltes reaccions en cadena, la substància generadora de les espècies actives, denominada *iniciador*, pot ser també una substància addicionada. Llavors, un criteri millor el constitueix el fet que en una reacció catalitzada el catalitzador no es consumeix, mentre que en una reacció en cadena l'iniciador ha de ser destruït forçosament per fornir les espècies actives.

TAULA 2.1 *Seqüències de passos elementals i espècies actives.*

$NO + O_2 \rightleftharpoons NO_3$ $NO_3 + NO \rightleftharpoons 2NO_2$ $2NO + O_2 \rightleftharpoons 2NO_2$	Oberta	Molècules de triòxid de nitrogen en fase gasosa.
$H_2O + X \rightleftharpoons H_2 + XO$ $XO + CO \rightleftharpoons CO_2 + X$ $H_2O + CO \rightleftharpoons H_2 + CO_2$	Cíclica (Catàlisi)	Centres actius X en la superfície d'un catalitzador sòlid i complexos superficials XO.
$Br_2 \rightarrow 2Br\cdot$ $Br\cdot + H_2 \rightleftharpoons HBr + H\cdot$ $H\cdot + Br_2 \rightarrow HBr + Br\cdot$ $Br\cdot + Br\cdot \rightarrow Br_2$ $Br_2 + H_2 \rightarrow 2HBr$	Cíclica (reacció en cadena)	Radicals lliures: àtoms de brom Br· i d'hidrogen H· en fase gasosa.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

2.2 *L'aproximació de l'estat estacionari*

Considerem una reacció simple, ja exposada en el capítol primer, constituïda per una seqüència oberta de dos passos elementals irreversibles de primer ordre, com

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

en la qual k_1 i k_2 són les corresponents constants cinètiques i B és una espècie activa. Suposem que a $t = 0$

$$[A] = [A]_0, \quad [B] = 0, \quad [C] = 0$$

Definim les concentracions adimensionals

$$x = \frac{[A]}{[A]_0} \qquad y = \frac{[B]}{[A]_0} \qquad z = \frac{[C]}{[A]_0}$$

La velocitat de formació de cada una de les substàncies vindrà donada per les equacions:

$$\frac{dx}{dt} = -k_1 x \tag{2.1}$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1 x - k_2 y \tag{2.2}$$

$$\frac{dz}{dt} = k_2 y \tag{2.3}$$

La variació en el temps de les concentracions de cada una d'elles s'obtindrà integrant aquestes equacions (vegeu 1.62 a 1.67).

$$x = e^{-k_1 t} \tag{2.4}$$

$$y = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}] \tag{2.5}$$

$$z = 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} \tag{2.6}$$

La representació gràfica d'aquestes equacions es mostra en la figura 1.1.

Un balanç de matèria condueix a la igualtat:

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$$\frac{dx}{dt} + \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} = 0 \qquad (2.7)$$

o bé

$$x + y + z = 1 \qquad (2.8)$$

Les equacions (2.4, 2.5) i (2.6) es redueixen a

$$x = e^{-k_1 t} \qquad (2.9)$$

$$y = \frac{k_1}{k_2} e^{-k_1 t} \qquad \text{si } k_2 \gg k_1 \qquad (2.10)$$

$$z = 1 - e^{-k_1 t} \qquad (2.11)$$

Sumant la primera i l'última equació s'obté $x + z = 1$ que, si tenim en compte l'equació (2.8), significa que la concentració de l'espècie activa és molt petita en comparació amb les de les espècies estables.

Les equacions (2.9, 2.10 i 2.11), són les solucions de dues equacions diferencials i una equació algèbrica:

$$\frac{dx}{dt} = -k_1 x \qquad (2.12)$$

$$y = \frac{k_1}{k_2} x \qquad (2.13)$$

$$\frac{dz}{dt} = k_2 y = k_1 x \qquad (2.14)$$

d'on hom dedueix que

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{dz}{dt} \qquad (2.15)$$

és a dir, si tenim en compte l'equació 2.7

$$\frac{dy}{dt} = 0 \qquad (2.16)$$

Aquesta és l'expressió analítica de la denominada *aproximació de l'estat estacionari: La derivada respecte del temps de la concentració de les espècies actives és igual a zero.* Tanmateix aquesta equació no ha de ser integrada ja que conduiria a un resultat clarament erroni (y = ct) en contraposició amb el decreixement exponencial que prediu l'equació (2.10). El que és realment significatiu és que y no depèn

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

explícitament del temps, sinó implícitament d'acord amb l'equació (2.13).

Un enunciat equivalent de l'aproximació de l'estat estacionari es dedueix de l'equació (2.15). *En una seqüència de passos elementals mitjançant espècies actives com a intermediàries, les velocitats dels passos elementals són iguals.* Aquesta afirmació justifica que una reacció que transcorri per mitjà d'una sèrie de passos pugui denominar-se simple, ja que el seu avançament pot ésser descrit encara per un paràmetre únic.

Com a $t = 0$, $[B] = 0$, és evident que a l'inici de la reacció

$$\frac{dy}{dt} > 0$$

Com a conseqüència, caldrà esperar un cert temps, t_r, anomenat *temps de relaxació*, perquè les espècies actives aconsegueixin llur concentració en estat estacionari i sigui vàlida l'aproximació formulada.

Seria interessant de calcular l'error comès en utilitzar l'aproximació de l'estat estacionari en la seqüència que estem considerant. Definim una variable ϵ, que ens mesuri la desviació fraccional entre la vertadera concentració de B i el seu valor en l'aproximació de l'estat estacionari, que designarem $[B]^*$

$$[B] = [B]^* (1 + \epsilon) \tag{2.17}$$

Es d'esperar que ϵ varii en el temps. Derivant l'equació 2.17

$$\frac{d[B]}{dt} = [B]^* \frac{d\epsilon}{dt} + (1 + \epsilon) \frac{d[B]^*}{dt} \tag{2.18}$$

D'acord amb l'equació (1.2)

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = k_1[A] - k_2[B]^* (1 + \epsilon) \tag{2.19}$$

D'altra banda, $[B]^*$ varia implícitament en el temps segons la seva dependència amb [A]

$$[B]^* = \frac{k_1}{k_2} \frac{d[A]}{dt}$$

Substituint l'equació (2.1)

$$\frac{d[B]}{dt} = -\frac{k_1^2}{k_2} [A] \tag{2.20}$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Substituint les equacions (2.19) i (2.20) en (2.18), hom obté

$$\frac{d\epsilon}{dt} + (k_2 - k_1)\epsilon - k_1 = 0 \qquad (2.21)$$

La integració d'aquesta equació diferencial amb la condició límit que $\epsilon = 1$ per a $t = 0$ condueix a la següent expressió per a la variació d'ϵ amb el temps

$$\epsilon = \frac{k_1}{k_2 - k_1} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{(k_1 - k_2)t} \qquad (2.22)$$

Si definim les noves variables:

$$\chi = k_1/k_2 \qquad \text{i} \qquad \tau = k_2 t$$

l'equació (2.22) pot escriure's

$$\epsilon = \frac{1}{1 - \chi}[\chi - e^{(\chi - 1)\tau}] \qquad (2.23)$$

Ja que $\chi \ll 1$ pot menysprear-se davant l'u del denominador, i en el terme exponencial per a valors del temps suficientment grans

$$\epsilon = \chi \qquad (2.24)$$

és a dir, la variable ϵ, que ens mesura l'error comès en utilitzar l'aproximació de l'estat estacionari, és igual a la relació entre les constants de velocitat k_1/k_2. Per tant, l'aproximació serà tant més bona com més gran sigui k_2 respecte k_1, és a dir, com més reactiva sigui l'espècie activa.

Per a valors del temps petits, l'equació (2.13) esdevé

$$\epsilon = -e^{-\tau}$$

Un temps de relaxació es defineix com el temps requerit perquè una quantitat minvi una fracció $1/e$ del seu valor original. El temps de relaxació t_r vindrà definit per un valor de $\tau = 1$, per al qual

$$\epsilon = -1/e$$

i

$$[B] = [B]^*(1 - 1/e)$$

En conseqüència,

$$t_r = \frac{1}{k_2} \qquad (2.25)$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Així doncs, el temps de relaxació per a la seqüència simple proposada és igual a l'invers de la constant de velocitat k_2.

Dissortadament, no existeix una teoria general que permeti calcular l'error per a qualsevol seqüència de passos elementals.

L'aproximació de l'estat estacionari s'utilitza tant en el tractament cinètic de les seqüències obertes com en el de les cícliques. La gran simplificació que implica és la de permetre utilitzar equacions algèbriques en lloc d'equacions diferencials.

L'obtenció de l'equació de velocitat d'una reacció simple com la d'una reacció unimolecular ens pot servir d'exemple. La reacció unimolecular

$$AB \rightarrow P$$

en la qual una molècula AB en fase gasosa es transforma en un o diversos productes P, cal suposar que transcorre mitjançant una seqüència oberta de dos passos:

$$(1) \qquad AB + AB \underset{k_3}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AB^{\ddagger} + AB$$

$$(2) \qquad AB^{\ddagger} \overset{k_2}{\rightarrow} P$$

Hi ha un primer pas en el qual la molècula AB acumula l'energia requerida per a la reacció per col·lisió amb una altra molècula AB, i la converteix en una molècula activada $AB^{\ddagger}$; i un segon pas en què la molècula activada es transforma en els productes. El primer pas és reversible, ja que la molècula activada pot desactivar-se per col·lisió amb una altra molècula abans de transformar-se en P.

D'acord amb l'aproximació de l'estat estacionari,

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_1[AB]^2 - k_3[AB][AB^{\ddagger}] - k_2[AB^{\ddagger}] = 0$$

La suposició que $d[AB^{\ddagger}]/dt = 0$ és equivalent a considerar que $v_1 = v_2$, la qual cosa resulta evident si escrivim aquesta equació de la forma

$$k_1[AB]^2 - k_3[AB][AB^{\ddagger}] = k_2[AB^{\ddagger}]$$

D'aquesta equació hom dedueix que la concentració de l'espècie activa $AB^{\ddagger}$ en estat estacionari és

$$[AB^{\ddagger}] = \frac{k_1[AB]^2}{k_3[AB] + k_2}$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Substituint aquesta equació en l'expressió de v_1 o de v_2, hom obté finalment la següent equació de velocitat

$$v = \frac{k_1 k_2 [AB]^2}{k_3 [AB] + k_2} \qquad (2.26)$$

per a una reacció unimolecular.

2.3 *Simplificacions: els paràmetres determinants de la velocitat*

2.3.a El pas determinant de la velocitat

En una seqüència de passos elementals pot suposar-se que un dels passos és el determinant de la velocitat si és el més lent en els dos sentits de la reacció. Si així s'esdevé, tots els altres passos de la seqüència estaran en quasi-equilibri i el problema cinètic quedarà reduït a la consideració de la cinètica de l'esmentat pas elemental i de l'equilibri termodinàmic de tots els altres passos.

Considerem la reacció d'isomerització

$$A \rightleftharpoons B$$

que transcorre mitjançant la seqüència catalítica

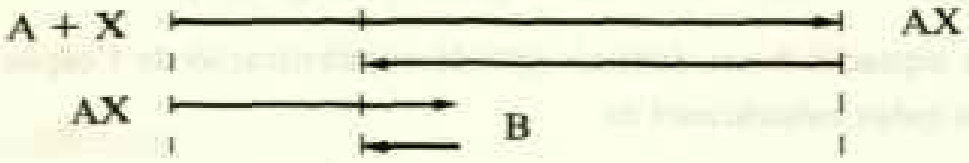
(1) $$A + X \rightleftharpoons AX$$

(2) $$AX \rightleftharpoons B + X$$

En estat estacionari

$$v_1 = \vec{v}_1 - \overleftarrow{v}_2 = v_2 = \vec{v}_2 - \overleftarrow{v}_2$$

Si el pas (2) és el determinant de la velocitat, la situació pot ser reperesentada de la següent manera



on la longitud de cada fletxa és proporcional a la corresponent velocitat.

Malgrat que v_1 i v_2 són iguals en estat estacionari, tant $\vec{v}_1$ com

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$\vec{v}_1$ són molt més grans que v_2. Per tant, el pas elemental (1) està molt més a prop de l'equilibri que el (2). En efecte, la quantitat

$$\frac{\vec{v}_1 - \overleftarrow{v}_1}{\vec{v}_1} = \frac{\vec{v}}{\vec{v}_1}$$

que és una mesura de la distància a la qual està el pas (1) de l'equilibri és molt més petita que la corresponent quantitat per al pas (2)

$$\frac{\vec{v}_2 - \overleftarrow{v}_2}{\vec{v}_2} = \frac{v}{\overleftarrow{v}_2}$$

ja que $\vec{v}_1 \gg \vec{v}_2$.

Així, l'afirmació que el pas (2) és el que determina la velocitat de la reacció implica que el pas (1) està en quasi-equilibri. Aquesta suposició permet deduir la concentració de l'espècie activa o la relació entre les concentracions a partir de la condició d'equilibri. Vegem-ho en l'exemple de la reacció unimolecular

(1) $$AB + AB \underset{k_3}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AB^{\ddagger} + AB$$

(2) $$AB^{\ddagger} \overset{k_2}{\rightarrow} P$$

Si el pas (2) és el determinant de la velocitat, podem escriure

$$k_1[AB]^2 = k_3[AB^{\ddagger}][AB]$$

o

$$K_1 = \frac{k_1}{k_3} = \frac{[AB^{\ddagger}][AB]}{[AB]^2}$$

d'on

$$[AB^{\ddagger}] = K_1[AB]$$

i substituint

$$v = k_2[AB^{\ddagger}] = k_2K_1[AB] \qquad (2.27)$$

Si comparem aquest resultat amb l'obtingut anteriorment (eq. 2.26), veiem que la mateixa equació l'hauríem trobada si, després d'aplicar l'aproximació de l'estat estacionari, haguéssim menyspreat k_2 davant k_3 ($k_2 \ll k_1$). Malgrat que en aquest cas el mètode exposat no suposa una gran simplificació del tractament cinètic, en reaccions amb un gran nombre de passos la possibilitat d'identificar-ne un com

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

el determinant de la velocitat redueix enormement el problema cinètic.

Com podem observar, únicament la constant de velocitat del pas determinant de la velocitat apareix en l'equació cinètica. Les altres constants apareixen únicament en una relació igual a la constant d'equilibri del pas en quasi-equilibri. Això significa una gran simplificació del problema cinètic, ja que en principi les constants d'equilibri són més fàcils de determinar que les constants de velocitat. I malgrat que no fos així, el nombre de constants a determinar en l'equació cinètica hauria estat reduït considerablement.

2.3.b Canvi del pas determinant de la velocitat

Mentre que l'aproximació de l'estat estacionari rarament constitueix un error i és una eina universal per al tractament cinètic de les seqüències de passos elementals, la suposició que un pas és el determinant de la velocitat ha de ser feta amb tota cura. Si aquest pas existeix, no hi ha garantia que continuï essent-ho quan canviïn les condicions en què transcorre la reacció. En efecte, la variació de la temperatura pot fer variar les velocitats relatives dels passos elementals en variar les constants de velocitat. El fet que els reactius estiguin més o menys concentrats (la qual cosa, si la reacció transcorre en fase gasosa, equival a una més gran o més petita pressió) modificarà les velocitats relatives dels passos de la seqüència, si un d'ells mostra una dependència més acusada que els altres respecte a la concentració dels reactius. La variació de la composició de la mescla en reacció influirà també en augmentar la velocitat de determinats passos elementals davant dels altres; per tant, el pas determinant de la reacció pot variar en el transcurs de la reacció.

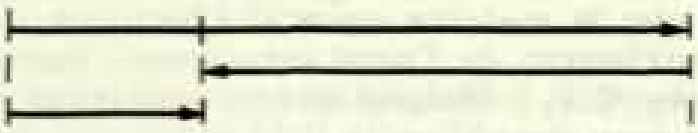
Vegem la influència de la pressió en el nostre exemple. Si la pressió és suficientment alta

$$k_3[\mathrm{AB}] \gg k_2$$

i el pas (2) és el determinant de la velocitat; en conseqüència l'equació de velocitat es redueix a l'equació (2.27)

$$v = k_2 k_1[\mathrm{AB}]$$

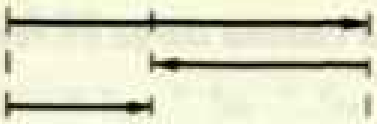
és a dir, la reacció unimolecular és de primer ordre.



Si la pressió disminueix, $\vec{v}_1$ i $\overleftarrow{v}_1$ disminueixen molt més ràpida-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

ment que $\vec{v}_2$, per ser aquelles proporcionals al quadrat de la pressió. En conseqüència, la suposició que el pas (1) és el determinant de la velocitat ja no és correcta, i cal utilitzar l'equació no simplificada.



A un pressió suficientment baixa, $v_2 \gg \vec{v}_1$, és a dir $k_2 \gg k_1[AB]$ i l'equació de velocitat es redueix a

$$v = k_1[AB]^2 \qquad (2.28)$$



La reacció unimolecular es converteix en una reacció de segon ordre, en aparent contradicció amb el que era d'esperar. És clar que la raó d'això és que la reacció AB → P no transcorre mitjançant un sol pas elemental.

L'interval de pressió en el qual ocorre la transició entre els dos comportaments depèn de les magnituds relatives de k_1 i k_2.

L'espècie determinant de la velocitat. Considerem la següent seqüència cíclica en què tots els passos són irreversibles

(1) $$A_1 + X_1 \xrightarrow{k_1} X_2 + B_1$$

(2) $$A_2 + X_2 \xrightarrow{k_2} X_1 + B_2$$

Evidentment no es pot parlar d'un pas determinant de la velocitat tal com ha estat definit, però pot existir una espècie activa que es trobi en una concentració molt més gran que les altres i en aquest sentit ser l'espècie activa determinant de la velocitat. Per exemple, si

$$[X_1] \gg [X_2]$$

tenint en compte que en l'estat estacionari

$$v_1 = v_2$$

perquè la concentració $[X_1] \gg [X_2]$, cal que $k_1[A_1] \ll k_2[A_2]$, és a dir, perquè una espècie activa sigui la més abundant ha de ser la menys reactiva, o bé la que es combina amb el reactiu que es troba en la més petita proporció.

El coneixement d'aquest fet facilita enormement el tractament

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

cinètic de les reaccions en cadena, com veurem en el capítol 7.

2.4 *L'aproximació de la cadena llarga en reaccions en cadena*

Considerem la reacció en cadena d'oxidació d'un hidrocarbur a hidroperòxid, segons la seqüència

(iniciació) $$\mathrm{In} \xrightarrow{k_d} 2\mathrm{X}^{\bullet}$$

$$\text{(i)}\quad \mathrm{X}^{\bullet} + \mathrm{RH} \xrightarrow{k_i} \mathrm{R}^{\bullet} + \mathrm{XH}$$

(propagació) $$(\mathrm{p}_1)\quad \mathrm{R}^{\bullet} + \mathrm{O}_2 \xrightarrow{k_1} \mathrm{ROO}^{\bullet}$$

$$(\mathrm{p}_2)\quad \mathrm{ROO}^{\bullet} + \mathrm{RH} \xrightarrow{k_2} \mathrm{ROOH} + \mathrm{R}^{\bullet}$$

i per a la qual són possibles tres passos d'acabament

(acabament) $$(a_1)\quad \mathrm{R}^{\bullet} + \mathrm{R}^{\bullet} \xrightarrow{k_{a_1}} \mathrm{P}$$

$$(a_2)\quad \mathrm{ROO}^{\bullet} + \mathrm{ROO}^{\bullet} \xrightarrow{k_{a_2}} \mathrm{P}$$

$$(a_3)\quad \mathrm{R}^{\bullet} + \mathrm{ROO}^{\bullet} \xrightarrow{k_{a_3}} \mathrm{P}$$

En l'estat estacionari

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{X}^{\bullet}]}{\mathrm{d}t} = 2v_d - v_i = 0$$

d'on deduïm

$$v_i = 2v_d \tag{2.29}$$

i

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{R}^{\bullet}]}{\mathrm{d}t} = v_i - v_{p_1} + v_{p_2} - 2v_{a_1} - v_{a_3} = 0 \tag{2.30}$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{ROO}^{\bullet}]}{\mathrm{d}t} = v_{p_1} - v_{p_2} - 2v_{a_2} - v_{a_3} \tag{2.31}$$

En sumar les equacions 2.30 i 2.31 obtenim

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$$v_i = 2(v_{a_1} + v_{a_2} + v_{a_3}) \qquad (2.32)$$

cosa que significa que els passos de propagació d'una reacció en cadena no produeixen ni destrueixen radicals lliures. També es pot escriure, tenint en compte l'eq. 2.29

$$v_d = v_{a_1} + v_{a_2} + v_{a_3}$$

La *longitud cinètica mitjana* de la cadena es defineix com la relació entre la velocitat de propagació i la velocitat de destrucció de les espècies actives

$$\lambda = \frac{v_p}{2v_a} = \frac{v_p}{2v_d} = \frac{v_p}{v_i} = \frac{\mathrm{d[ROOH]/d}t}{\mathrm{d[R^{\cdot}]/d}t} \qquad (2.33)$$

Aquesta variable dóna compte del nombre de molècules ROOH formades per cada radical R consumit, o sigui la mitjana del nombre de vegades que el radical R recorre la seqüència cíclica de propagació abans de ser destruït.

Si la velocitat de propagació és molt més gran que la velocitat d'acabament, $v_p \gg v_a$, és a dir, si la longitud de la cadena és molt llarga, podem menysprear en les equacions que descriuen la condició de l'estat estacionari les velocitats v_i i v_a davant de v_p, en conseqüència resulta

$$v_{p_1} = v_{p_2} \qquad (2.34)$$

és a dir, la velocitat dels dos passos de propagació és la mateixa. D'altra banda, la quantitat d'RH consumida en el pas d'iniciació és menyspreable en front de la consumida en el pas de propagació, per tant es pot suposar que la velocitat de la reacció v és igual a la velocitat de propagació v_p,

$$v \cong v_p \qquad (2.35)$$

La simplificació del problema d'acord amb aquesta hipòtesi rep el nom d'*aproximació de la cadena llarga*.

Les concentracions dels radicals lliures en estat estacionari poden ser expressades en funció de les concentracions dels reactius a partir de la igualtat 2.34

$$k_1[\mathrm{R^{\cdot}}][\mathrm{O_2}] = k_2[\mathrm{ROO^{\cdot}}][\mathrm{RH}]$$

$$\frac{[\mathrm{R^{\cdot}}]}{[\mathrm{ROO^{\cdot}}]} = \frac{k_2[\mathrm{RH}]}{k_1[\mathrm{O_2}]}$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

i la relació addicional

$$v_d = v_a = v_{a_1} + v_{a_2} + v_{a_3}$$

Observem que la reacció d'acabament indueix la destrucció de tots els tipus d'espècies actives presents en el sistema. Evidentment, el tractament cinètic se simplificaria si només un dels passos d'acabament ha de ternir-se en compte, donat que és el que expressa la velocitat de destrucció de l'espècie més abundant (l'espècie activa determinant de la velocitat). Llavors, la concentració d'aquesta espècie ve determinada directament per la relació $v_d = v_a$.

A la temperatura de treball, les constants de velocitat dels passos de propagació, k_1 i k_2 són tals que a una pressió d'oxigen suficientment baixa

$$k_2[\mathrm{RH}] \gg k_1[\mathrm{O_2}]$$

i, per tant, R és l'espècie activa determinant de la velocitat i a_1 el pas d'acabament predominant.

$$v_d = k_d[\mathrm{In}] = v_a \cong v_{a_1} = k_{a_1}[\mathrm{R}^\cdot]^2$$

$$[\mathrm{R}^\cdot] = \left(\frac{k_d}{k_{a_1}}\right)^{1/2} [\mathrm{In}]^{1/2}$$

Així que

$$v \cong v_p = k_1[\mathrm{R}^\cdot][\mathrm{O_2}] = k_1\left(\frac{k_d}{k_{a_1}}\right)^{1/2} [\mathrm{In}]^{1/2}[\mathrm{O_2}] \qquad (2.36)$$

Mentre que a alta pressió d'oxigen,

$$k_1[\mathrm{O_2}] \gg k_2[\mathrm{RH}]$$

Per tant, ROO és l'espècie activa determinant de la velocitat i a_2 el pas d'acabament predominant

$$v_d = k_d[\mathrm{In}] = v_a \cong v_{a_2} = k_{a_2}[\mathrm{ROO}^\cdot]^2$$

$$[\mathrm{ROO}^\cdot] = \left(\frac{k_d}{k_{a_2}}\right)^{1/2} [\mathrm{In}]^{1/2}$$

i

$$v = k_2[\mathrm{ROO}^\cdot][\mathrm{RH}] = k_2\left(\frac{k_d}{k_{a_2}}\right)[\mathrm{In}]^{1/2}[\mathrm{RH}] \qquad (2.37)$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Hom pot observar que a baixa pressió d'oxigen la velocitat esdevé independent d'[RH], mentre que a alta pressió d'oxigen la velocitat es fa independent d'$[O_2]$.

BIBLIOGRAFIA

M. Boudart, *Kinetics of Chemical Processes*, Prentice-Hall, New York, 1968. Trad. cast. de C. de Alonso, Ed. Alhambra, Madrid, 1974. Caps. 3 i 4.

G. M. Fleck, *Chemical Reactions Mechanisms*, Holt Finehart & Winston Inc., New York, 1971. Cap. 1.

G. R. Gavalas, *Chem. Eng. Sci.*, 1966, *21*, 133. Estudi de l'aproximació de la cadena llarga.

J. C. Giddings, H. K. Shin, *Trans. Faraday Soc.*, 1961, *57*, 468. Els autors calculen l'error comès en utilitzar l'aproximació de l'estat estacionari, proposada l'any 1920 per Bodenstein, en funció de la desviació fraccional *a* per diverses seqüències de passos.

N. N. Semenov, *Problems in Chemical Kinetics and Reactivity*, trad. angl. de J. E. S. Bradley, Pergamon P., Londres, 1958. Semenov va introduir el concepte d'espècie activa determinant de la velocitat. La representació gràfica del pas determinant de la velocitat es deu a Kenz i Tamaru.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

3.

Catàlisi

Jesús Puyuelo i Galiano

3.1 *Introducció als catalitzadors*

Un dels fenòmens més estudiats dins el camp de la cinètica química correspon a la catàlisi, tant des del punt de vista pràctic com de l'econòmic. Desenvoluparem breument el seu concepte, així com els diferents tipus de catàlisi.

El tipus de substàncies que, tot modificant la velocitat d'una reacció, romanen inalterables al final de la reacció són anomenades catalitzadors.

Si aquesta modificació de la velocitat de reacció té un caràcter regressiu el catalitzador s'anomena negatiu, si té un caràcter positiu s'anomena simplement catalitzador. Les velocitats de les reaccions catalitzades varien generalment en forma lineal respecte a la concentració de catalitzador, dintre sempre d'uns determinats marges. La figura 3.1 representa en el cas *a* la variació de la velocitat de reacció per a un procés molt lent, mentre que en el cas *b* el procés per ell mateix tindrà una certa velocitat però, en afegir el catalitzador, aquesta velocitat resultarà augmentada segons la concentració de catalitzador.

3.1.a Criteris d'un catalitzador

Els criteris que han de regir el concepte de catalitzador són:

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

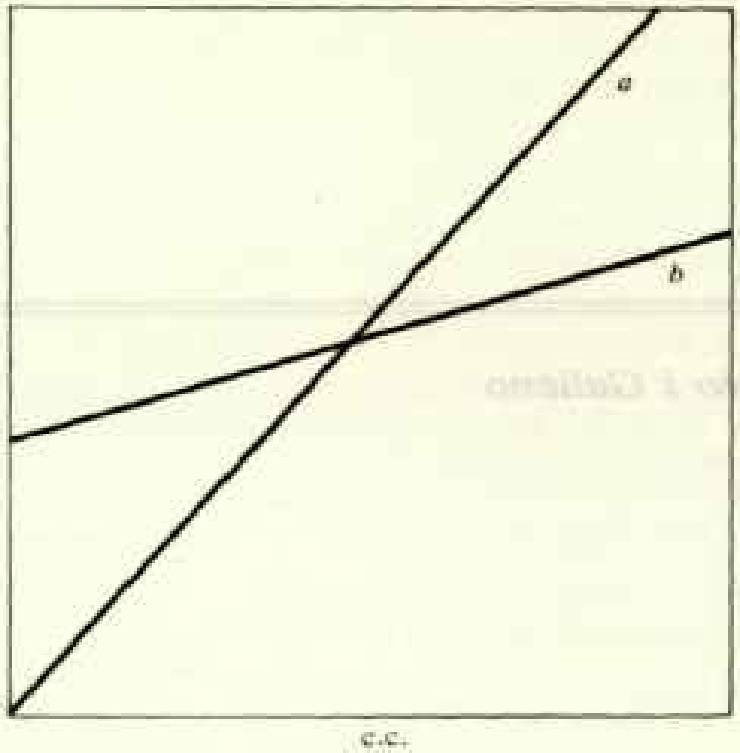


Figura 3.1 Variació de la velocitat de reacció en funció de la concentració de catalitzador.

a) El catalitzador roman químicament inalterat al final de la reacció.

b) Una petita quantitat de catalitzador és freqüentment suficient per efectuar una reacció de considerable extensió.

c) El catalitzador no altera la posició de l'equilibri en una reacció reversible. Aquest punt el desenvoluparem més endavant.

3.1.b Classificació

La catàlisi, és a dir el sistema reaccionant on intervé un catalitzador, es classifica segons si el catalitzador intervé en la mateixa fase que les substàncies que intervenen en la reacció, o bé si intervé en una fase diferent. Del primer cas en diem catàlisi homogènia i del segon cas catàlisi heterogènia. Un exemple de catàlisi homogènia seria una reacció portada en dissolució aquosa, on les sustàncies que intervenen en la reacció són solubles, que fos catalitzada per l'ió H_3O^+. Un exemple de catàlisi heterogènia seria qualsevol reacció d'hidrogenació d'un compost orgànic instaurat, on cal l'ús de Ni, Pt, etcètera com a catalitzadors.

3.1.c Breu punt de vista termodinàmic

Una propietat característica dels catalitzadors és que catalitzen

UAB
i Hemeroteca General
CEDOC

igualment la reacció en sentit directe i en sentit invers. Així en una reacció del tipus

$$A + B \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} C + D$$

en la qual pot intervenir un catalitzador qualsevol, la seva constant d'equilibri vé donada per

$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_2} = K$$

Com sigui que el catalitzador no intervé en el procés global de la reacció, no té cap efecte sobre l'extensió amb la qual té lloc la reacció i per tant no pot influir sobre K. Si en afegir un catalitzador augmenta la velocitat v_1 segons un cert factor, la constant de velocitat ha de créixer segons el mateix factor i hom dedueix que k_2 i v_2 augmentaran també segons el mateix factor.

Que qualsevol reacció tingui lloc significa que, en l'estat final, el sistema ha de tenir una entalpia lliure més baixa que en l'estat inicial; si aquesta condició és satisfeta, hi haurà la tendència a verificar el canvi.

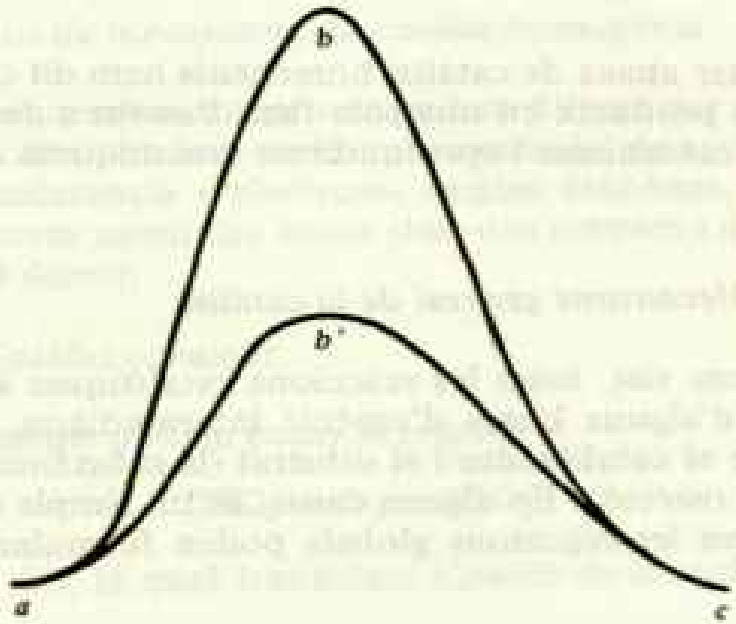


Figura 3.2 Diagrama d'entalpia lliure. Reacció no catalitzada (*abc*). Reacció catalitzada (*ab'c*).

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Ja que un dels criteris que ha de complir el catalitzador és que no pot canviar el punt final de l'equilibri, l'única cosa que fa és limitar-se a accelerar la velocitat d'aproximació a l'equilibri.

Perquè una substància actuï com a catalitzador positiu d'una reacció, o sigui que provoqui un augment de la velocitat de reacció, ha de conduir a un camí de reacció més favorable que el que s'obtindria en l'absència del catalitzador.

En la figura 3.2 hom mostra esquemàticament, emprant un diagrama d'entalpia lliure, la forma segons la qual això té lloc. En el cas de la reacció catalitzada, la barrera d'energia és més baixa que la reacció sense catalitzar, de manera que la velocitat és més gran en la reacció catalitzada. El descens d'entalpia lliure en la reacció catalitzada és degut d'ordinari al fet que els productes intermediaris tenen més entropia; aquests poden, per exemple, implicar l'associació d'un nombre de molècules més petit que les necessàries en la reacció no catalitzada. A més, es produeix amb freqüència una caiguda de l'energia total en els estats intermediaris, provocats per la formació de complexos intermediaris relativament estables.

Hem vist, en discutir la constant d'equilibri de la reacció, que el catalitzador no intervé en les substàncies que fixen el procés global, sinó que on realment intervé és en la seqüència de passos que donen lloc al procés global. El catalitzador actua com un centre actiu en una seqüència tancada, és a dir, en la qual els centres actius es regeneren, i per això el catalitzador al llarg de la reacció no és consumit.

3.2. *Catàlisi homogènia*

En parlar abans de catàlisi homogènia hem dit que és aquella on la reacció es produeix en una sola fase. Passem a desenvolupar breument el seu mecanisme i aprofundirem una miqueta més en la catàlisi àcid-base.

3.2.a Mecanisme general de la catàlisi

Com hem vist, totes les reaccions catalítiques semblen suposar la formació d'alguna classe d'espècie intermediària, formada per la reacció entre el catalitzador i el substrat (la substància que està experimentant la reacció). En alguns casos, és un simple complex d'addició i aleshores les reaccions globals poden formular-se de la forma següent:

$$C + S \rightleftharpoons X \qquad (3.1)$$

$$X \rightleftharpoons P + C \qquad (3.2)$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Acf, C és el catalitzador, S el substrat, X el complex d'addició i P el producte que es congria en la reacció, juntament amb l'eliminació del catalitzador. En altres casos, com en la catàlisi per àcids i bases, el complex no és un simple compost d'addició, sinó un producte intermedi que es forma juntament amb altres. Un esquema podria ésser

$$X \rightarrow P + C \qquad (3.3)$$

$$C + S \rightleftharpoons X + Y \qquad (3.4)$$

on Y és un altre producte intermedi capaç d'experimentar altres reaccions a continuació.

En relació amb l'estabilitat del complex intermedi X, existeixen dues importants possibilitats. En primer lloc, el complex pot ser de tal naturalesa que es reconverteixi en el catalitzador i en el substrat a la velocitat de la reacció (3.4), en la qual el catalitzador està entre els productes finals. Com que aquesta situació correspon al concepte d'Arrhenius d'una reacció química en la qual hi ha un equilibri entre els reactius i el complex activat, els complexos d'aquest tipus de catàlisi es denominen correntment *complexos d'Arrhenius*.

La segona possibilitat és que el complex intermedi reaccioni donant els productes finals amb una velocitat que no és petita comparada amb la velocitat de la reacció inversa (3). La concentració d'X roman, no obstant això, moderadament constant en el transcórrer de la reacció i pot aplicar-se el tractament d'estat estacionari. El complex d'aquest tipus es denomina freqüentment complex de van't Hoff.

3.2.b Tipus de mecanisme de catàlisi homogènia

Segons la naturalesa del procés podem diferenciar diversos tipus de mecanismes. Així, podem parlar, per exemple, de catàlisi covalent, catàlisi per transferència d'electrons, catàlisi àcid-base, etcètera. Per fixar idees posarem exemples breus dels dos primers i després ens estendrem amb el darrer.

3.2.b.1 Catàlisi covalent

Com a exemple podem posar la reacció

$$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$$

catalitzada pel NO, la qual transcorre a través de la seqüència de passos

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

$$NO_2 + SO_2 \rightarrow NO + SO_3$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Com veiem, es caracteritza per l'existència d'un intermediari reactiu-catalitzador enllaçat covalentment.

3.2.b.2 Catàlisi per transferència d'electrons

L'exemple el tenim en la reacció

$$2Ce^{4+} + Tl^{+1} \rightarrow 2Ce^{3+} + Tl^{3+}$$

aquesta reacció transcorre molt lentament, malgrat els valors favorables dels potencials d'oxidació, a causa que és necessària una col·lisió entre tres molècules, ja que el tal·li i el ceri en estats d'oxidació +2 no són prou estables per actuar com a intermediaris.

L'ió Mn^{+2} catalitza l'oxidació a través de la següent seqüència

$$Ce^{4+} + Mn^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Mn^{3+}$$
$$Mn^{3+} + Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+} + Mn^{4+}$$
$$Mn^{4+} + Tl^{+} \rightarrow Mn^{2+} + Tl^{3+}$$

Un exemple de catàlisi per radicals lliures és la descomposició tèrmica del peròxid d'hidrogen.

3.2.c Catàlisi àcid-base

Quan hi ha catàlisi per àcids i bases en solució aquosa, els efectes més importants són generalment els produïts directament per l'ió hidroni H_3O^+ o els ions hidròxid OH^- de la dissolució. De fet hi ha moltes reaccions en les quals aquests dos ions són els únics catalitzadors efectius; un exemple és la hidròlisi dels esters com l'acetat d'etil. En solucions prou àcides, aquestes reacions són catalitzades sols pels ions hidroni i l'expressió de la velocitat adopta aleshores la forma

$$v = k_{H^+}[H_3O^+][S]$$

El valor de k_{H^+}, la constant catalítica per a aquests ions, pot determinar-se mesurant les velocitats en dissolucions àcides a diverses concentracions d'H_3O^+ i S. De manera semblant, en dissolucions suficientment bàsiques, l'única espècie catalítica eficaç és l'ió hidroxil i en aquesta regió la velocitat vé donada per l'expressió

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$$v = k_{OH^-}[OH^-][S] \tag{3.5}$$

La constant catalítica k_{OH^-} pot obtenir-se de la mateixa forma que $k_{H_3O^+}$ treballant en la regió bàsica. En el cas general, en el qual la catàlisi poden efectuar-la simultàniament els ions hidrogen i hidròxid i on la reacció pot esdevenir a més a més espontàniament, la velocitat pot posar-se de la forma

$$v = k_0[S] + k_{H^+}[H_3O^+][S] + k_{OH^-}[OH^-][S]$$

Així, k_0 és la constant de velocitat per a una reacció no catalitzada. La constant de velocitat de primer ordre és $v/[S]$

$$k = k_0 + k_{H^+}[H_3O^+] + k_{OH^-}[OH^-]$$

o sigui que

$$k = k_0 + k_{H^+}[H_3O^+] + \frac{k_{OH^-}K_{H_2O}}{[H_3O^+]} \tag{3.6}$$

Si el treball es realitza en una dissolució àcida 0,1M el segon terme d'aquesta equació és $k_{H^+} \cdot 10^{-1}$, mentre que el tercer és $k_{OH^-} \cdot 10^{-13}$; així, tret que k_{OH^-} sigui almenys 10^9 vegades més gran que k_{H^+}, el tercer terme serà menyspreable comparat amb el segon. A concentracions àcides suficientment altes, el segon terme serà també més gran que el primer, de manera que

$$k = k_{H^+}[H_3O^+]$$

Prenent logaritmes

$$\begin{aligned} \log k &= \log k_{H^+} + \log [H_3O^+] \\ &= \log k_{H^+} - p\mathrm{H} \end{aligned} \tag{3.7}$$

En una solució suficientment àcida, una representació de $\log R$ davant el pH serà per tant una línia recta de pendent igual a -1. De forma semblant, en una dissolució suficientment bàsica,

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

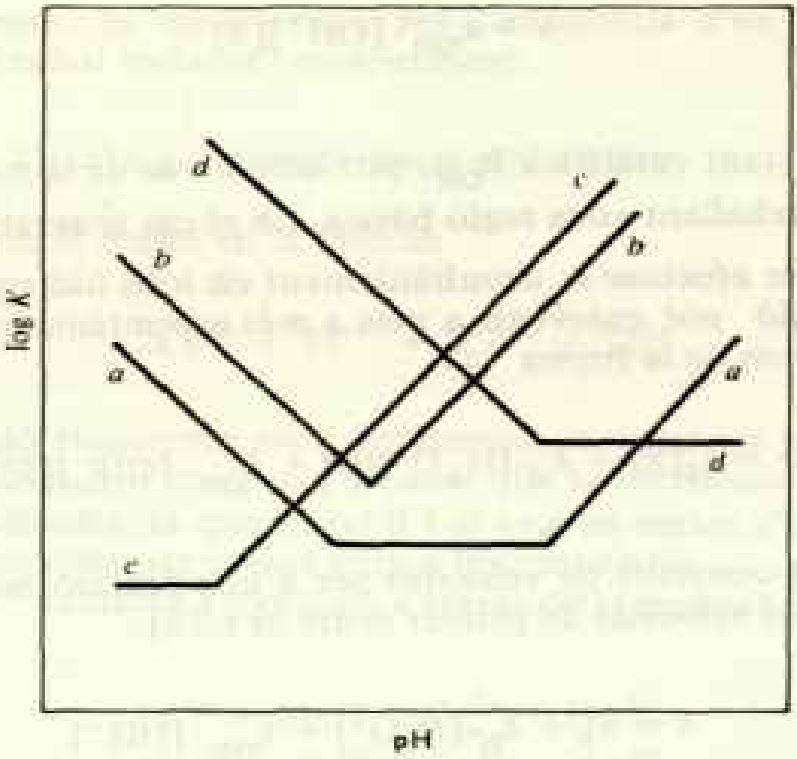


Figura 3.3 Diagrama d'Skrabal.

$$k = k_{OH^-} - K_{H_2O} / [H_3O^+]$$

per tant

$$\begin{aligned} \log k &= \log k_{OH^-} K_{H_2O} - \log [H_3O^+] \\ &= \log k_{OH^-} K_{H_2O} + pH \end{aligned} \qquad (3.8)$$

Per tant, una representació de log$K$ davant el pH és ara una línia de pendent igual a +1. A més, pot haver-hi una regió de pH intermedi on el primer terme de l'equació general sigui predominant: en aquesta regió no hi ha variació de k amb el pH. En la figura 3.3 es donen unes representacions esquemàtiques de log$K$ davant el pH que recorden un diagrama proposat per primera vegada per Skrabal. La corba *a* representa el cas en què no hi ha variació en la regió intermèdia del pH, però amb una dependència del pH en les regions àcida i bàsica. La corba *b* mostra el cas on no hi ha regió intermèdia, essent la reacció no catalitzada de poca importància. Les altres línies trencades mostren el comportament quan no hi ha catàlisi ni en la regió àcida ni en la bàsica.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

3.2.c.1 Catàlisi general i específica. Mecanisme protolític i prototròpic

A més dels efectes específics dels ions hidrogen i hidroxil, és possible amb freqüència detectar els efectes d'altres espècies àcides i bàsiques presents en la dissolució. Així en la dissolució on es realitza la reacció pot haver-hi la possibilitat d'altres substàncies que puguin manifestar-se com catalitzadors.

És possible, per exemple, que anions d'àcids produeixin grans efectes catalítics en reaccions químiques. La catàlisi produïda per altres espècies diferents dels ions hidrogen i hidroxil es denomina catàlisi àcida o bàsica general. Un exemple el tenim en la descomposició de la nitramida

$$H_2N\,NO_2 \rightarrow N_2O + H_2O$$

que és catalitzada per l'àcid acètic, però no pels ions hidrogen, sinó per la concentració dels ions acetat.

Quan la catàlisi és produïda únicament pels ions hidrogen i hidroxil, se'n diu catàlisi específica.

Hi ha molts tipus diferents de mecanismes en la catàlisi àcid-base; alguns vénen donats per catàlisi general i altres per l'específica. No podem donar aquí un tractament complet d'aquest tema, però n'exposarem els principis fonamentals. Es considerarà el cas de la catàlisi àcida en solucions aquoses. Les reaccions d'aquest tipus es realitzen normalment en dues etapes, la primera de les quals suposa una transferència protònica des del substrat S i la segona una transferència protònica des del substrat protonitzat, SH^+. La transferència protònica inicial pot partir d'un ió hidroni H_3O^+ o d'alguna altra espècie present en la dissolució; aquesta espècie està representada per BH^+. En la segona etapa la transferència protònica des d'SH^+ pot ésser a una molècula d'aigua o a una altra espècie bàsica present en la dissolució. Com es veurà, l'espècie que transfereix el protó al substrat en l'etapa inicial no és d'importància primordial pel que fa a les lleis cinètiques, però sí és de gran importància l'espècie a la qual BH^+ transfereix el protó en la segona etapa. Si la transferència és a una molècula de dissolvent, el procés és

$$SH^+ + H_2O \rightarrow S + H_3O^+$$

i hom diu que el mecanisme es protolític. Si pel contrari la transferència protònica en la segona etapa és a una molècula de solut

$$SH^+ + B \rightarrow P + BH^+$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

el mecanisme se'n diu prototròpic. En aquest darrer cas, com hom veurà més endavant, hi ha catàlisi general. Això no vol dir que en un mecanisme protolític la catàlisi pugui ésser específica o general segons les circumstàncies.

D'entrada estudiarem el mecanisme protolític. Els processos són

$$S + BH^+ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B + SH^+$$

$$SH^+ + H_2O \xrightarrow{k_3} P + H_3O^+$$

on P representa el producte o productes de la reacció. Cal considerar endemés l'equilibri d'ionització de l'espècie àcida BH^+.

$$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$$

La constant d'equilibri d'aquesta reacció es denomina k. L'aplicació del tractament de l'estat estacionari de les espècies SH^+ condueix a

$$k_1[S][BH^+] - k_2[B][SH^+] - k_3[SH^+] = 0$$

on hom suposa que la concentració d'aigua va inclosa en la constant de velocitat k_3. La concentració d'SH^+ és aleshores

$$[SH^+] = \frac{k_1[S][BH^+]}{k_2[B] + k_3}$$

Per tant, la velocitat de formació dels productes és

$$v = k_3[SH^+] = \frac{k_1 k_3[S][BH^+]}{k_2[B] + k_3} \qquad (3.9)$$

Ara, cal considerar dos casos especials d'aquesta equació, que depenen de les magnituds relatives de $k_2[B]$ i k_3.

Si

$$k_2[B] \gg k_3$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

l'espècie SH^+ està essencialment en equilibri (aquest és un complex d'Arrhenius). En aquest cas, l'equació es redueix a

$$v = \frac{k_1 k_3}{k_2} \frac{[S][BH^+]}{[B]}$$

La constant de dissociació àcida k ve donada per

$$K_A = \frac{[B][H_3O^+]}{[BH^+]}$$

i per tant

$$v = \frac{k_1 k_3}{k_2 K} [S][H_3O^+] \qquad (3.10)$$

Aquest mecanisme condueix a una catàlisi específica, malgrat el fet que la transferència inicial fos des de l'espècie solut BH^+.

Al contrari, si k_3 és molt més gran que $k_2[B]$

$$k_3 \gg k_2[B]$$

la qual cosa significa que el complex és de van't Hoff. L'equació cinètica és de la forma

$$v = k_1[S][BH^+] \qquad (3.11)$$

Per cada espècie present àcida en la dissolució hi haurà un terme d'aquest tipus, de manera que la catàlisi pot produir-se per diferents espècies i la catàlisi és de tipus general.

El mecanisme prototròpic, en el qual té lloc una transferència protònica des d'SH^+ a una espècie bàsica B present en la dissolució, pot formular-se com

$$S + BH^+ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B + SH^+$$

$$SH^+ + B \xrightarrow{k_3} P + BH^+$$

De nou, cal considerar l'equilibri

$$BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$$

L'equació en l'estat estacionari és

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$$k_1[S][BH^+] - k_2[B][SH^+] - k_3[B][SH^+] = 0$$

d'on

$$[SH^+] = \frac{k_1[S][BH^+]}{k_2[B] + k_3[B]}$$

La velocitat és ara

$$v = k_3[SH^+][B] = \frac{k_1 k_3[S][BH^+]}{k_2[B] + k_3[B]} = \frac{k_1 k_3[S][BH^+]}{k_2 + k_3}$$

Hi ha doncs catàlisi àcida general independentment si el complex és d'Arrhenius o de van't Hoff.

Els mecanismes de la catàlisi bàsica són similars. La reacció inicial implicarà ara la transferència d'un protó des del substrat, que es representarà per SH, a una espècie bàsica. En la segona etapa, l'espècie resultant rebrà un protó d'una molècula de dissolvent (mecanisme protolític) o d'una molècula de solut (mecanisme prototròpic). Les conclusions seran les mateixes que per a la catàlisi àcida.

3.3. *Catàlisi heterogènia*

En parlar de la classificació de la catàlisi hem vist que l'heterogènia era la catàlisi on el catalitzador funcionava en diferent fase que les substàncies que intervenen en la reacció. Per iniciar la temàtica començarem amb una classificació general de catalitzadors en termes de llur estructura en relació amb el tipus de mecanisme de reacció que generen.

3.3.a Classificació de sòlids

Una classificació útil de sòlids per a aquest propòsit és la següent:

Sòlids moleculars. Aquestes són substàncies, com l'argon o el CO_2 sòlids, que mantenen juntes les seves molècules per forces relativament febles, com les de van der Waals. Hom no espera que hi hagi atraccions significatives per reactants líquids o gasosos i d'aquesta forma no tenen cap importància com a catalitzadors.

Sòlids iònics. Són substàncies, com el NaCl, que tenen un reticle periòdic d'ions negatius i positius. Les superfícies i arestes

UAB Biblioteca de Ciències de la Comunicació i Hemeroteca General CEDOC

d'aquests sòlids són objecte d'intensos camps elèctrics i podem esperar que les reaccions iòniques i polars siguin facilitades per aquests sòlids.

Sòlids covalents. Aquestes són substàncies com el grafit, diamant i quars en les quals els àtoms són enllaçats a llurs immediats veïns per enllaços covalents formant un reticle macromolecular de característiques bidimensionals o tridimensionals. Els àtoms, en les superfícies i arestes d'aitals cristalls poden ésser químicament insaturats i poden d'aquesta manera actuar com a centres per iniciar radicals lliures o reaccions redox.

Metalls. Contenen un reticle de cations carregats positivament i un núvol d'electrons que els envolta compensant la càrrega global. La mobilitat dels electrons en metalls permet superfícies per actuar com a centres molt actius per a radicals lliures i reaccions iòniques.

Semiconductors. Són substàncies, com ZnO, ZnS i PbS, que no són bones conductores, però que tenen electrons que poden, a molt baixes energies d'activació, excitar-se tèrmicament per donar lloc a una conducció electrònica. Les superfícies i arestes d'aquests sòlids són bons centres per a reaccions de tipus redox i possiblement de radicals lliures.

En considerar la possible activitat d'un catalitzador és important remarcar que la sola existència de centres d'insaturació química en la superfície del sòlid no és suficient per garantir una activitat catalítica. Si aquests centres d'activitat són suficientment alts en entalpia lliure, tendiran a estabilitzar-se per si mateixos en formar enllaços químics permanents amb els reactants o amb substàncies estranyes. Perquè el comportament catalític sigui efectiu, els centres d'insaturació han d'ésser capaços de formar enllaços relativament febles amb els reactants.

Hem estat parlant de la superfície d'un catalitzador sòlid com el lloc de les reaccions catalítiques, això no significa evidentment que sempre sigui el cas. La majoria de sòlids cristal·lins són policristal·lins en llur estructura; les interfases entre microcristalls subministren una intensitat de llocs per a les reaccions catalítiques. Sòlids amorfs, com molts hidròxids i òxids metàl·lics, tenen molts porus, buits moleculars i superfícies irregulars on l'accessibilitat per a la reacció química dependrà intensament de la naturalesa dels reactants i les condicions de l'experiment.

Evidentment, hem d'assenyalar que el catalitzador complirà millor la seva funció quan la relació àrea exposada/volum sigui o tendeixi a ser alta, a fi que així hi hagi una més gran probabilitat de centres. Per això s'empren sòlids finament dividits o bé infinitament porosos.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

3.3.b Iniciació de cadenes en superfícies sòlides

En els primers estudis de la catàlisi heterogènia, hom va considerar que els sòlids atreien els gasos reaccionants i que, en trobar-se en les proximitats de la superfície del sòlid, hi havia un augment de concentració respecte a l'interior del clos del gas i per tant aquest augment era el causant de l'increment de la velocitat. Però més tard hom va veure que el que realment es realitzava era una adsorció de les molècules del gas sobre determinats llocs de la superfície del sòlid, formant pel·lícules de tipus monomolecular o bé de molt poques capes de molècules.

Cal diferenciar la funció del catalitzador segons la missió que compleix en la reacció. Si la superfície actua per iniciar o finalitzar radicals o ions que es difonen a la fase homogènia, on té lloc una reacció en cadena, aleshores la missió de la superfície es d'ésser la iniciadora o finalitzadora de la reacció sense intervenir en el procés intermedi que té lloc. Aquest comportament és característic de l'activitat del vidre o del quars en una gran quantitat de reaccions en cadena, particularment en oxidacions gasoses, com $H_2 + O_2$. Aquests sistemes es reconeixen pel fet que reaccionen a velocitats específiques, que són aproximadament independents de la relació superfície/volum, o sigui d'ordre zero respecte a la superfície del catalitzador. Aquest tipus de reacció l'hem de distingir de les reaccions que es realitzen plenament en la superfície. La velocitat de reacció és ara proporcional a la quantitat de superfície o a la quantitat de catalitzador. Dues subcategories de reacció s'han proposat. En la primera, totes les reaccions tenen lloc entre espècies adsorbides en la superfície. Aquestes són referides als mecanismes de Langmuir-Hinshelwood. En la segona, trobem les reaccions que tenen lloc en la superfície, per reacció entre una espècie adsorbida i una de la fase homogènia, i són referides als mecanismes de Rideal. Les distincions entre els dos tipus no són sempre clares.

3.3.c Reaccions efectuades en les superfícies sòlides. Quimisorció

Considerem el cas d'una reacció catalitzada que té lloc exclusivament en la superfície del catalitzador sòlid. La reacció global consta de le següents etapes:

1) Els reactants es difonen des d'una fase homogènia a la superfície del catalitzador.
2) Els reactants són adsorbits sobre la superfície del catalitzador.
3) La reacció química té lloc entre espècies adsorbides.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

4) Les molècules dels productes de reacció són desorbits de la superfície del catalitzador.
5) Els productes desorbits es difonen lluny de la superfície del catalitzador.

La difusió de molècules cap a una superfície i des d'ella serà normalment ràpida per a gasos i lenta per a líquids. Per a aquests últims, depèn de la mesura del porus del catalitzador i de l'accessibilitat perquè la velocitat global comenci a ésser controlada per difusió. Nosaltres limitarem la nostra atenció als processos catalítics, en els quals les velocitats són controlades per les etapes 2, 3 i 4. Dos models s'estableixen en funció de la naturalesa de la capa adsorbida. En un d'ells, hom considera que la capa adsorbida està pobrament enllaçada a la superfície i pot migrar de forma relativament lliure des d'un lloc de la superfície a l'altre. La capa mòbil pot esquematitzar-se com un gas bidimensional adsorbit en la superfície. Oposat en aquest aspecte, és el model d'una capa superficial fortament enllaçada, de manera que cada molècula adsorbida pot pensar-se que forma un enllaç de tipus químic amb algun àtom de la superfície del catalitzador. En aquesta capa localitzada, la migració de reactants pot tenir lloc lentament per difusió superficial o per evaporació i readsorció. La relativa lentitud d'aquest últim procés pot donar-li el control de la velocitat.

És interesant remarcar que, com l'adsorció serà exotèrmica per a la majoria de processos, les velocitats d'adsorció normalment seran superiors a les de desorció. Això no vol dir que les molècules del producte de la fase homogènia estaran normalment en equilibri en la capa adsorbida. Quan la capa adsorbida està pobrament o feblement enllaçada, el procés és del tipus d'una "adsorció física". Es caracteritza per assolir l'equilibri ràpidament i reversiblement amb la fase gasosa i perquè els calors d'adsorció mesurats són similars en ordre de magnitud als calors de liqüefacció del substrat. L'interval de temperatura en què aquesta adsorció té lloc es troba per sota la temperatura crítica del substrat i és generalment ampli en el veïnatge del seu punt d'ebullició. Les forces responsables de l'adsorció són probablement les mateixes que ho són de la liqüefacció, és a dir forces de tipus de van der Waals. El substrat pot formar capes multimoleculars sobre la superfície adsorbent a pressions suficientment pròximes a la pressió de vapor de la temperatura experimental. A la pressió de saturació, la superfície sòlida és simplement mullada pel líquid.

Hi ha un segon procés, dit de quimisorció, que experimentalment és prou distingible de l'adsorció física. És en general un procés molt més lent que l'adsorció física i quasi sempre presenta un augment de velocitat amb l'augment de temperatura. La quimisorció és normalment irreversible, el procés de desorció té lloc molt lentament i requereix temperatures molt altes. El motiu és que es desenvolupen calors més alts en la quemisorció; poden ésser de 42 a 420 kJ mol^{-1}, és a dir, dins l'interval de calors de la reacció química.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

3.3.d Isotermes de Langmuir i Freundlich

La formació d'una monocapa localitzada per adsorció de molècules de reactants A sobre llocs actius X pot esquematitzar-se per les reaccions químiques següents:

$$A + X \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AX$$

$$AX \rightleftharpoons BX \qquad\qquad BX \rightleftharpoons B + X$$

on AX representa la molècula adsorbida A com un compost químic. La constant d'equilibri per a la reacció es pot escriure com

$$k_1[A][X] = k_2[AX]$$

$$K = \frac{[AX]}{[A][X]}$$

Si representem la concentració inicial de llocs per adsorbir-se com

$$[X]_0 = [AX] + [X]$$

podem escriure l'equilibri en termes de la fracció de llocs coberts

$$\vartheta = \frac{[AX]}{[X]_0} = \frac{[AX]}{[X] + [AX]} = \frac{K[A][X]}{[X] + K[A][X]}$$

simplificant per

$$\vartheta = \frac{K[A]}{1 + K[A]}$$

i dividint per K s'arriba a

$$\vartheta = \frac{[A]}{K_2 + [A]} \tag{3.13}$$

Aquesta expressió es coneix com *isoterma de Langmuir*. La figura 3.4 representa l'expressió gràfica de la isoterma. Prediu que per a pressions suficientment altes

$$[A] \gg K_2 \rightarrow \vartheta = 1$$

la superfície començarà a ésser saturada per A

Mentre que per a baixes pressions

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$$[A] \ll K_2 \rightarrow \vartheta = \frac{[A]}{K-1}$$

el cobriment d'A serà proporcional a [A]. Aquests comportaments es mostren en la representació gràfica de la figura 3.1.

Tanmateix, encara que diversos sistemes mostren aquest tipus d'adsorció, és normal trobar-hi excepcions. A més a més, hi ha dificultats per trobar dades per a X_0 i K_2.

Langmuir i altres investigadors posteriors donen raons per esperar desviacions d'aquesta simple equació. Un argument és que cap superfície és homogènia, sinó que, al contrari, consisteix en regions de potència d'adsorció variant. El resultat de tal heterogeneïtat és que pot esperar-se que la isoterma consisteixi en una sèrie d'isotermes de Langmuir sobreposades, cada una en un nombre diferent de llocs ϑ i caracteritzada per diferents constants d'adsorció K.

Per a una superfície heterogènia com aquesta podem escriure

$$\vartheta = \frac{\Sigma \vartheta_i X_{0i}}{\Sigma X_{0i}} = \frac{[A]}{X_0} \sum_i \frac{X_{0i}}{[A] + K_i}$$

on ϑ_i és el cobriment fraccional de la superfície i d'X_{0i} (llocs totals) ($X_0 = \sum_i X_{0i}$). Aquesta equació representa una sumació d'equacions del tipus senzill d'isotermes, on X_{0i} i K_i són funcions conegudes d'i, algunes vegades són possibles equacions explícites de ϑ com a funció d'A.

La més simple consideració per a X_{0i} és la d'uniformitat. La uni-

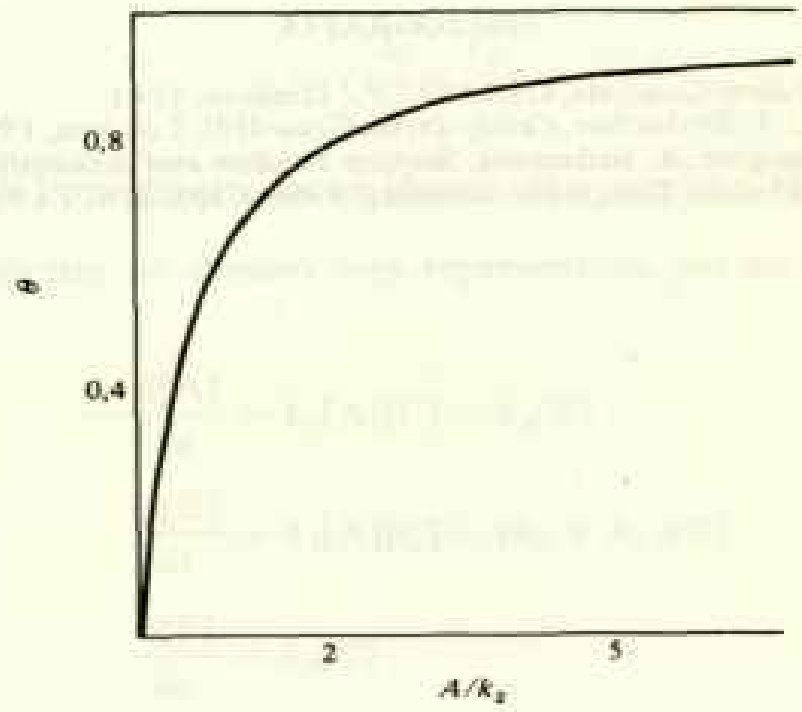


Figura 3.4 Representació de la isoterma de Langmuir.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

formitat de la superfície heterogènia contindrà igual nombre de llocs per a cada valor de K_i en un ampli interval finit de valors, o sigui, de $K_i = K_0$ a K_M. Aleshores l'equació es pot transformar en una integral.

Freundlich dóna una equació empírica que representa fidelment el comportament real. Relaciona ϑ amb A per una potència compresa entre $\vartheta < n < 1$

$$\vartheta = K[A]^n$$

La isoterma de Freundlich és capaç de representar les dades d'adsorció per a una gran quantitat de substàncies, per a un ampli interval de concentracions. En consideracions pràctiques, ha estat més simplement utilitzada que la de Langmuir. No obstant això, pateix el defecte de no mostrar cap efecte de saturació. L'adsorció augmenta indefinidament amb l'augment de la concentració de substrat.

La lliçó a aprendre dels estudis d'isotermes és que si la reacció té lloc a través de les molècules o espècies actives adsorbides sobre el catalitzador, no existeix una relació simple entre les concentracions sobre la superfície i la pressió d'espècies reactants en la fase gasosa. Això fa que la interpretació molecular de lleis de velocitat per reaccions controlades catalíticament estigui subjecta a considerables desconeixements en absència de dades d'isotermes precises.

BIBLIOGRAFIA

R. P. Bell, *Acid-Base Catalysis*, Oxford U. P., Londres, 1941.
M. L. Bender, L. J. Brubacher, *Catalysis*, McGraw-Hill, Londres, 1973.
R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans, *Surface Tension and Adsorption*, trad. angl. de D. H. Everett, Longmans, Londres, 1966. Caps. 2, 4, 7 i 9.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

4.

Biocatàlisi

Josep Maria Roqué i Margenat

4.1 *Introducció: Cinètica de reaccions catalitzades*

Pot ser que un catalitzador es combini amb un reactiu i posteriorment aquest es regeneri. En aquest cas podem escriure

$$A + C \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X \xrightarrow{k_3} P + C$$

on X s'ha de considerar com un intermedi o complex format per tots dos A i C.

La velocitat de reacció està representada per les equacions següents

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][C] - k_2[X]$$

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A][C] - (k_2 + k_3)[X] \qquad (4.1)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[C]$$

$$[C]_0 = [C] + [X] \qquad (4.2)$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

En general no es pot trobar la solució d'aquestes equacions i solament és possible una integració numèrica mitjançant un ordinador. Com a resultat s'obté la figura 4.1. Observem que els pendents de les corbes X i C respecte al temps són quasi zero per a tot el període excepte per a un temps molt curt abans d'establir-se l'estat estacionari.

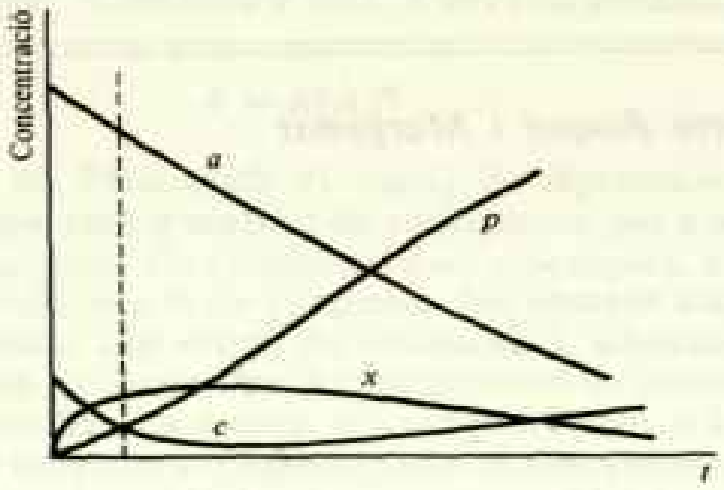


Figura 4.1 Variació de la concentració en el procés $A + C \rightleftharpoons X \rightarrow P + C$, on $k_1 \cong k_2 \cong k_3$.

Segons això deduïm que

$$\frac{d[X]}{dt} = 0 = k_1[A][C] - (k_2 + k_3)[X]$$

$$k_1[A][C] = (k_2 + k_3)[X]$$

$$[C] = \frac{(k_2 + k_3)[X]}{k_1[A]}$$

i substituint aquest valor de [C] a l'equació (4.2), resulta

$$[X] = \frac{k_1[A][C]_0}{k_1[A] + k_2 + k_3}$$

com que [X] és un valor petit, la velocitat de desaparició del substrat se suposa igual a la velocitat de la segona part de la reacció, d'on es dedueix que

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[X] = \frac{k_1 k_3[A][C]_0}{k_1[A] + k_2 + k_3} = \frac{k_3[C]_0[A]}{\frac{k_2 + k_3}{k_1} + [A]}$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

que es redueix a l'equació fonamental següent, que dóna el valor de la velocitat inicial

$$v = \frac{v_{màx}[A]}{K_a + [A]}$$

on

$$v_{màx} = k_3[C]_0 \qquad k_a = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

i gràficament dóna la corba *a* de la figura 4.1.

En el cas que $[A] = k_a$, aleshores $k_a = 0$ i $v = v_{màx}$, on $v_{màx}$ és la *velocitat màxima*. Per a qualssevol altres valors d'[A], la llei de la velocitat té la forma d'una hipèrbola rectangular, definida pels paràmetres $v_{màx}$ i k_a, tal com s'indica en la figura 4.2.

4.2 *Cinètica de reaccions catalitzades per enzims*

La variació de la velocitat de reacció amb la concentració del substrats ve donada per l'equació (4.3), l'equació de Michaelis-Menten, per a un gran nombre de reaccions catalitzades per enzims E, o bé gràficament per una hipèrbola. Tractant-se d'enzims, escrivim

$$v = \frac{v_{màx}[S]}{K_s + [S]} \tag{4.3}$$

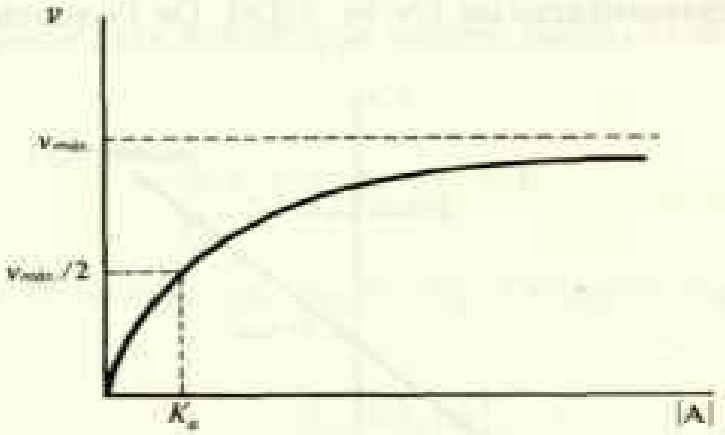


Figura 4.2 Gràfica per a la determinació de l'ordre respecte de la concentració, segons $v = \frac{V[A]}{K_a + [A]}$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Els dos paràmetres v i K_s són necessaris i suficients per definir la velocitat de reacció si es compleixen certes condicions.

Aquestes condicions són:

1) que intervingui un sol substrat,
2) que les velocitats inicials v_0 es mesurin a diferents concentracions $[S]_0$; aleshores es defineix extrapolant

$$v_0 = \left(-\frac{d[S]}{dt}\right)_{t=0} = \left(\frac{d[P]}{dt}\right)_{t=0}$$

3) que sempre $[S]_0 \gg [E]_0$ i la mateixa $[E]_0$ per a totes les mesures.
Si es compleix l'equació (4.3) sempre es podrà escriure en la forma

$$v_{0,[S]=[S]_0} = \frac{k_3[E][S]_0}{k_s + [S]_0} = k[E] \qquad (4.4)$$

per tant v_0 és proporcional a $[E]_0$, i aquest fet constitueix la base de totes les proves o determinacions, i
4) que totes les altres variables (temperatura, tampó) es mantinguin constants en totes les mesures.

És molt important doncs la determinació de $v_{màx}$ i K_s tant acurada com sigui possible. La representació gràfica de la hipèrbola que hem vist no és massa adequada. És millor un mètode de representació en forma lineal.

La forma doblement recíproca deguda a Lineweaver i Burk consisteix en la representació de $1/v$ vs. $1/[S]$. De l'equació (4.3) deduïm

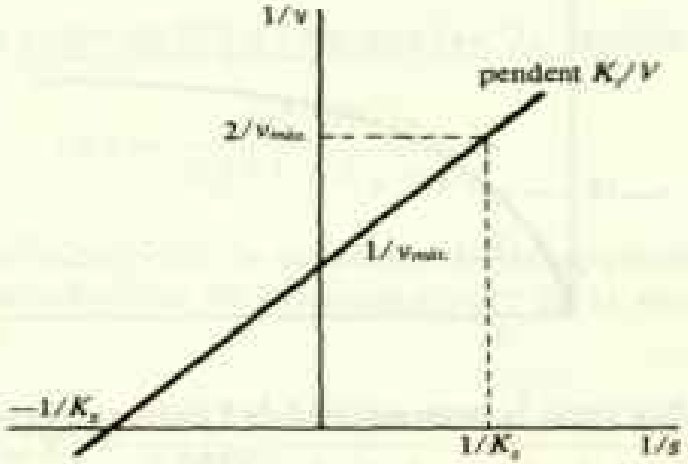


Figura 4.3 Representació de la forma de Lineweaver i Burk.

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

$$\frac{1}{v}=\frac{K_s}{v_{màx}}\frac{1}{[S]}+\frac{1}{V}$$

que ens dóna la gràfica de la figura 4.3.

El sentit físic de K_s depèn del mecanisme i aquest s'ha d'establir per altres mètodes. Numèricament es defineix en funció de V, tal com ja hem indicat

$$K_s=[S]_{v=v_{màx}/2}=[S]_{0,5}$$

o sigui que la constant de dissociació del complex enzim-substrat és igual a la concentració del substrat amb la qual s'assoleix la meitat de la velocitat màxima de reacció.

A continuació discutirem alguns mecanismes que donen la mateixa llei de velocitat de reacció (equacions 4.3 i 4.4).

4.3 *Reaccions amb un substrat*

Aquest és el cas on participa un sol substrat o bé, com és el cas més freqüent, quan el segon reactiu està present a gran escala, o sigui que cinèticament no té influència. Aquest és el cas de les reaccions catalitzades per hidrolases, moltes transferases en presència de grans quantitats d'acceptor, de moltes isomerases i de liases.

4.3.a Mecanisme de Michaelis-Menten

El mecanisme més senzill que podem trobar és el que ja havíem indicat

$$S + E \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X \xrightarrow{k_3} P + E$$

En el cas, poc freqüent, que $k_3 \ll k_2$, l'equació següent, que havíem deduït,

$$v=\frac{k_3[C]_0[A]}{\frac{k_2+k_1}{k_1}+[A]}$$

es redueix a la següent

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$$v_0 = \frac{k_3[S]_0[E]}{\frac{k_2}{k_1} + [S]_0} = \frac{v_{max}[S]_0}{\bar{K}_s + [S]_0}$$

on $\bar{K}_s = k_2/k_1$, o sigui la constant de dissociació (inversa de la constant d'equilibri) de la reacció

$$S + E \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X$$

En el cas que ara discutim, enraonat per primera vegada per Michaelis i Menten, $K_s = \bar{K}_s$, o sigui, la constant de Michaelis és igual a la constant de dissociació $\bar{K}_s$.

4.3.b Formació reversible d'un complex enzim-substrat

En aquest cas el mecanisme és

$$S + E \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X \underset{k_4}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} E + P$$

La velocitat de reacció vindrà donada per les equacions

$$\begin{aligned} -\frac{d[S]}{dt} &= k_1[S][E] - k_2[X] \\ -\frac{d[E]}{dt} &= -(k_2 + k_3)[X] + (k_1[S] + k_4[P])[E] \end{aligned} \qquad (4.5)$$

i a més

$$[E]_0 = [E] + [X] \qquad (4.6)$$

En l'estat estable

$$\frac{d[X]}{dt} \cong \frac{d[E]}{dt} \cong 0$$

per tant

$$[E](k_1[S] + k_4[P]) = (k_2 + k_3)[X]$$

Substituint aquest valor d'[E] en l'equació (4.6) obtenim

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$$[X] = \frac{(k_1[S] + k_4[P])[E]_0}{k_1[S] + k_4[P] + k_2 + k_3}$$

i substituint [X] en la mateixa equació (4.6)

$$[E] = \frac{(k_2 + k_3)[E]_0}{k_1[S] + k_4[P] + k_2 + k_3}$$

Substituint ara aquests valors d'[X] i d'[E] en l'equació (4.5) resulta

$$v = -\frac{d[S]}{dt} = \frac{(k_1k_3[S] - k_2k_4[P])[E]_0}{k_1[S] + k_4[P] + k_2 + k_3} \qquad (4.7)$$

Aquesta equació es redueix a la de Michaelis-Menten quan [P] = 0 i en aquest cas es refereix a la velocitat inicial v_1^0 de la reacció directa, i també quan [S] = 0 i aleshores es refereix a la velocitat inicial v_2^0 de la reacció inversa

$$(v_1)_{[P]=0} = \frac{k_1k_3[S][E]_0}{k_2 + k_3 + k_1[S]} = \frac{v_{màx,1}[S]}{K_s + [S]}$$

$$(v_2)_{[S]=0} = \frac{k_2k_4[P][E]_0}{k_2 + k_3 + k_4[P]} = \frac{v_{màx,2}[P]}{K_p + [P]}$$

Podem, doncs, en aquest cas calcular el valor de cada una de les constants de velocitat a partir dels paràmetres K_s, K_p, $v_{màx,1}$ i $v_{màx,2}$ determinats experimentalment, quan $[E]_0$ sigui conegut

$$k_1 = \frac{v_{màx,1} + v_{màx,2}}{K_s[E]_0}, \quad k_2 = \frac{v_{màx,2}}{[E]_0}, \quad k_3 = \frac{v_{màx,1}}{[E]_0}, \quad k_4 = \frac{v_{màx,1} + v_{màx,2}}{K_p[E]_0}$$

Ara podem transformar l'equació (4.7) en una altra forma més corrent. Fem

$$v_{màx,1} = \frac{N_1}{C_1}, \quad v_{màx,2} = \frac{N_2}{C_2}, \quad K_p = \frac{k_2 + k_3}{k_4} = \frac{C_0}{C_2}$$

a més, per definició, sabem que la constant d'equilibri

$$K_{eq} = \frac{k_1k_3}{k_2k_4}$$

per tant deduïm que

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$$K_s = \frac{C_0}{C_1} \quad , \quad K_{eq} = \frac{N_1}{N_2}$$

De les igualtats anteriors es dedueix que

$$\frac{K_{eq} K_s v_{màx,2}}{v_{màx,1}} = \frac{N_1 C_0 v_{màx,2}}{N_2 C_1 v_{màx,1}} = K_p$$

i per tant

$$K_{eq} = \frac{v_{màx,1} K_p}{v_{màx,2} K_s}$$

que es la *relació d'Haldane.*

Aquesta relació és molt important perquè estableix que els paràmetres cinètics, $v_{màx}$ i K_s, d'una reacció reversible catalitzada per enzims no són independents, sinó que estan limitats per les constants d'equilibri termodinàmic de la reacció total.

Un enzim catalitza una reacció reversible en les dues direccions i en moltes ocasions pot ser avantatjós per a un organisme assegurar que la reacció solament segueix una direcció determinada. Aquest objectiu es pot assolir, doncs, introduint passos amb un valor de $-\Delta G^0$ relativament gran, o sigui K_{eq} gran, a més de la condició que $K_s \ll K_p$.

4.4 *Inhibició enzimàtica*

Un inhibidor és una substància que disminueix la velocitat d'una reacció. L'estudi dels efectes dels inhibidors en reaccions enzimàtiques aïllades i en seqüències metabòliques han tingut una gran importància per saber la naturalesa dels substrats, el seu lloc d'unió en l'enzim i l'especificitat i mecanisme de la reacció. Per altra banda, la inhibició selectiva deguda a compostos naturals o sintètics (antimetabòlics) són la base d'una farmacologia i quimioteràpia racional.

4.4.a Reaccions amb un substrat

A mida que augmenta la concentració del producte, la majoria de reaccions enzimàtiques van més a poc a poc; això és degut a la *inhibició deguda al producte.*

De l'equació (4.7) de velocitat deduïm

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$$v = \frac{K_p v_{màx.1}[S] - K_s v_{màx.2}[P]}{K_s K_p + K_p[S] + K_s[P]} = v_1 - v_2$$

on v_1 representa la velocitat de reacció que es descriu llegint cap a la dreta i v_2 la velocitat de reacció corresponent a la direcció contrària. Aleshores podem escriure cada una de les velocitats separadament

$$v_1 = \frac{v_{màx.1}[S]}{K_s + [S] + [P]K_s/K_p}$$

$$\frac{1}{v_1} = \frac{K_s}{v_{màx.1}} \frac{1}{[S]}\left(1 + \frac{[P]}{K_p}\right) + \frac{1}{v_{màx.1}}$$

que és una expressió semblant a la que havíem deduït de l'equació de Michaelis-Menten, exceptuant el factor $(1 + [P]/K_p)$.

Trobem, doncs, unes equacions simètriques que estableixen que la reacció enzimàtica disminueix a mida que s'acosta a l'equilibri, no solament a causa de la reacció en direcció contrària sinó també perquè en augmentar [P], una més gran proporció d'enzim resta immobilitzada en forma de complex EP. Aquest efecte cinètic és una propietat intrínseca de tota catàlisi enzimàtica. En una representació gràfica dels recíprocs de v i [S] obtenim la figura 4.4. Observem que el pendent augmenta a causa del factor $(1 + [P]/K_p)$, però no el punt $1/v_{màx.1}$. Aquest comportament es troba sempre que un inhibidor s'assembla tant al substrat que pot unir-se a l'enzim pel mateix centre actiu. Esquemàticament podem escriure

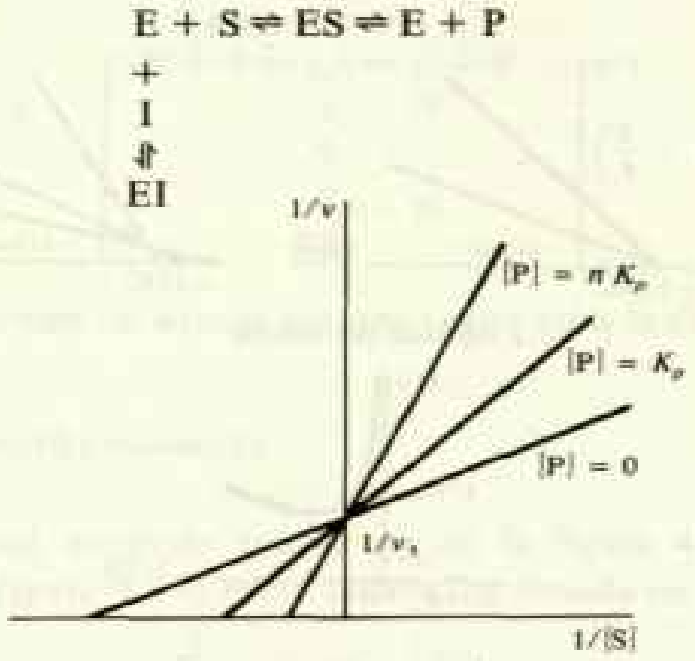


Figura 4.4 Inhibició causada pel producte.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

L'enzim solament existeix en dues formes, ES i EI; aquest complex EI o bé és incapaç de convertir-se en qualsevol producte (inhibidor en *via morta*, *dead-end*) o bé la velocitat de conversió és molt petita. D'aquest tipus d'inhibició se'n diu *competitiva*. Per a una representació gràfica vegeu la figura 4.5.

En la inhibició dita *acompetitiva*, els pendents de les rectes són iguals, però varien $1/v_{max}$ segons els factors $(1 + [I]/K_{ij})$, on [I] és la concentració de l'inhibidor i K_{ij} una constant. És un cas rar quan hi ha un sol substrat, però es dóna en casos més complicats.

L'inhibidor es pot unir a un lloc no ben bé idèntic al que s'uneix al substrat, com és el cas que s'indica a continuació

$$\begin{array}{ccccc} E & + & S & \rightleftharpoons & ES & \rightleftharpoons & E + P \\ & & & & \Updownarrow & & \\ & & & & ESI & & \end{array}$$

De manera que tenim complexos EI i ESI amb el resultat que la velocitat de reacció $S \rightarrow P$ minva, però no s'atura. Hom pot observar dos efectes: que K_s augmenti a causa del canvi d'afinitat de l'enzim per S,

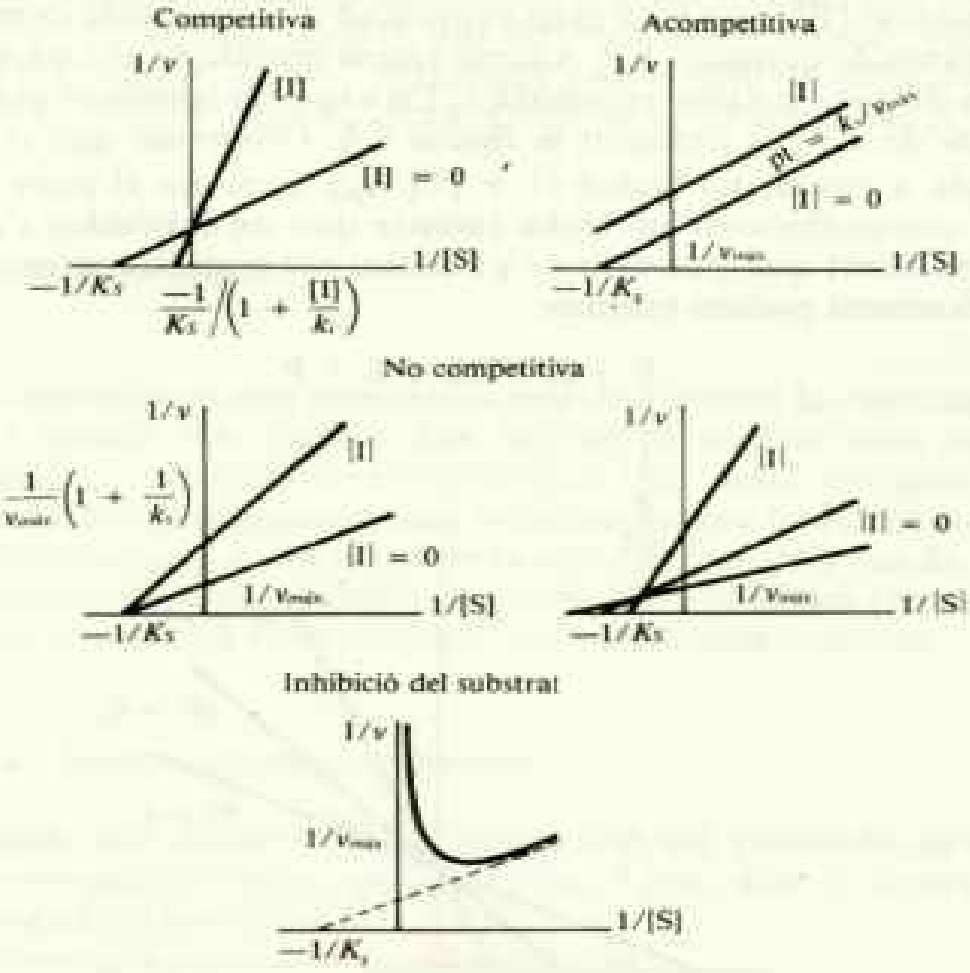


Figura 4.5 Comportament cinètic de diversos tipus d'inhibició.

UAB
Servei de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

o bé que $v_{màx}$ disminueixi a causa del canvi de velocitat catalítica. D'aquesta inhibició es poden considerar dos casos:

a) El complex ESI es converteix en productes a la mateixa velocitat que ES, però la presència d'I en l'enzim afecta la seva afinitat per S. Cinèticament aquest cas no es pot distingir de la inhibició competitiva si representem $1/v$ contra $1/[S]$, però sí que ho és si representem $1/v$ contra [I]. S'anomena inhibició *aparentment competitiva* i constitueix un exemple d'inhibició al-lostèrica.

b) La presència d'I en l'enzim afecta la seva afinitat per S, però ESI es converteix en producte a una velocitat inferior a la d'ES. Aquest és el cas d'inhibició *no competitiva*, o sigui el cas on hi ha variacions d'interseccions i de pendents segons els factors $(1 + [I]/K_{ii})$. Les línies es creuen en un punt a l'esquerra de l'origen (vegeu la figura 4.5). Quan aquest punt es troba sobre l'eix d'abscisses es tracta d'una inhibició *no competitiva pura* i s'interpreta per una total absència de la influència d'I sobre l'afinitat d'E per S, i és un cas molt rar. Esquemàticament el podem representar com fem a continuació

$$\begin{array}{ccc} E + S \rightleftharpoons ES & \rightleftharpoons & E + P \\ + & & + \\ I & & I \\ \Updownarrow & & \Updownarrow \\ EI & & ESI \end{array}$$

Finalment, direm que són conegudes inhibicions degudes a l'excés de substrat a causa del fet que s'uneix a un lloc secundari d'afinitat més petita. Esquemàticament representem aquest cas de la següent manera

$$\begin{array}{ccccc} E + S & \rightleftharpoons & ES & \rightleftharpoons & E + P \\ & & + & & \\ & & S & & \\ & & \Updownarrow & & \\ & & ES_2 & & \end{array}$$

Gràficament obtenim en aquest cas una corba com la de la figura 4.6.

4.5 *Alguns exemples numèrics*

Imaginem un exemple teòric on, en la figura 4.2, $v_{màx} = 60$. Aleshores, en la figura 4.3 la recta tallarà l'ordenada en el punt

$$\frac{1}{v_{màx}} = 1{,}66 \cdot 10^{-2}$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

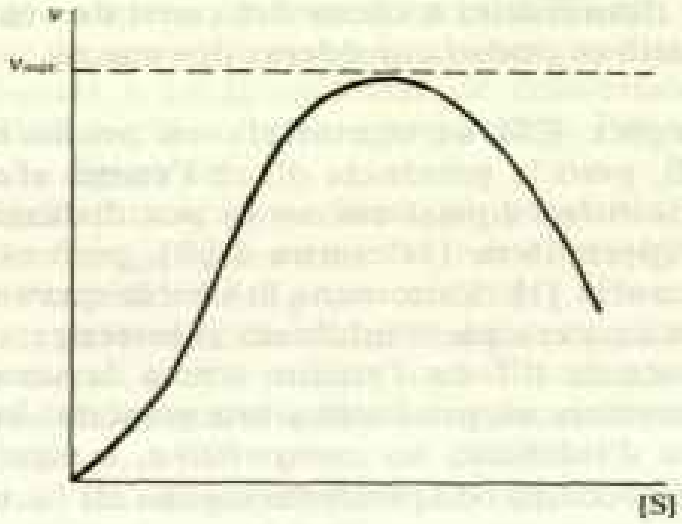


Figura 4.6 Inhibició deguda al substrat.

Un altre punt de la recta té les coordenadas $(1{,}0 \cdot 10^4 ; 6{,}0 \cdot 10^{-2})$. Com que el pendent d'aquesta recta val $K_s/v_{màx}$, podem calcular K_s

$$K_s = v_{màx} \operatorname{tg} \alpha = 60 \frac{6 \cdot 10^{-2} - 1{,}66 \cdot 10^{-2}}{10^4} = 2{,}6 \cdot 10^{-4}\ M$$

És sabut que l'activitat de l'enzim no influeix sobre el valor de K_s. Amb una quantitat doble d'enzim tindríem $v_{màx} = 120$, però el mateix valor de K_s.

Coneixent K_s sota condicions de reacció exactament definides, podem calcular la velocitat de reacció per l'equació (4.3) per a cada concentració de substrat, com a tant per cent de $v_{màx}$ (=100 %). Podem comprovar que la corba de la figura 4.1 s'acosta asintònicament al valor $v_{màx} = 60$; per a $[S] = 2{,}6 \cdot 10^{-3} M$

$$v = \frac{60 \cdot 2{,}6 \cdot 10^{-3}}{2{,}6 \cdot 10^{-4} + 2{,}6 \cdot 10^{-3}} = 54{,}5 \text{ (91 \% de } v_{màx})$$

Per a $[S] = 5{,}10^{-3} M$, $v = 57{,}0$ (95 % de $v_{màx}$)

I per a $[S] = 5{,}10^{-2} M$, $v = 59{,}7$ (99,5 % de $v_{màx}$)

En la pràctica, és suficient que la velocitat de reacció arribi pels volts d'un 90 % de $v_{màx}$, ja que l'ús de concentracions elevades de substrat pot ser incovenient, com ja hem vist (vegeu l'apartat 4.4)

En el nostre exemple, les dues primeres concentracions de substrat són 10 vegades i, aproximadament, 20 vegades més grans que K_s. A efectes pràctics, hom pot considerar la velocitat de reacció

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

independent de la concentració del substrat (reacció d'ordre zero) si aquest darrer és, almenys, 10 vegades més gran que K_s.

Posem un exemple. Fem la determinació de l'enzim amb [S] = $= 5{,}10^{-3}M$ i un volum total de la mostra de 3 ml; tenim doncs 15 μmols de substrat. L'activitat enzimàtica en aquestes condicions suposem que és $v = 0{,}190$ μmols min^{-1} i $v_{màx} = 0{,}200$ μmols min^{-1}. Després de 10 minuts d'incubació són

$0{,}190 \cdot 10 = 1{,}9$ μmols de substrat consumits, o bé
$15 - 1{,}9 = 13{,}1$ μmols que resten en dissolució

En altres paraules, la concentració de substrat ha minvat fins al valor $4{,}36 \cdot 10^{-3}M$. Per a aquesta concentració la velocitat serà

$v = 0{,}1887$ μmols min^{-1} o bé 99,3 % de la velocitat inicial.

La velocitat de reacció romandrà doncs, durant el temps de la mesura, pràcticament sense canvis.

Repetim l'experiment, ara amb [S] = $2{,}6 \cdot 10^{-4}M$ (=0,78 μmols en 3 ml de dissolució) i la mateixa activitat d'abans. En aquest cas

$$v = \frac{0{,}200 \cdot 2{,}6 \cdot 10^{-4}}{2{,}6 \cdot 10^{-4} + 2{,}6 \cdot 10^{-4}} = 0{,}100 \ \mu\text{mol min}^{-1}$$

Aquest valor és exactament el 50 % de $v_{màx}$; aquest és el resultat que ja esperàvem ja que havíem fet [S] = K_s.

Després d'un minut d'incubació queden encara 0,68 mols de substrat i la concentració ha disminuït fins al valor $2{,}26 \cdot 10^{-4}M$. A

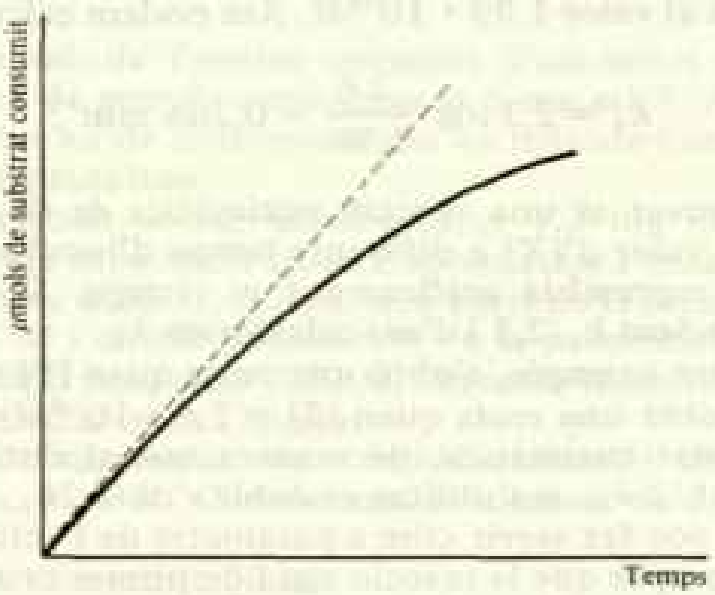


Figura 4.7 Variació en el temps de la concentració de substrat.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

aquesta concentració $v = 0{,}093\ \mu$mols/min. Continuem el mateix procés fins als deu minuts d'incubació i representem gràficament mols de substrat consumits *versus* temps (figura 4.7). Resulta una corba com a conseqüència de l'augment progressiu de la velocitat en condicions no òptimes.

Quan resulta un comportament no lineal, com és aquest cas, l'activitat d'un enzim es calcula mitjançant la tangent a la corba en l'origen de coordenades (línea de punts de la figura 4.7). Amb el valor del pendent d'aquesta línia i el valor de K_s podem calcular $v_{màx}$, com ja hem vist, o sigui l'activitat dels enzims.

En un tercer experiment mantindrem la concentració del substrat essencialment inferior a K_s (o sigui $[S] \ll K_s$). En aquestes condicions la velocitat de reacció és directament proporcional a la concentració del substrat. La reacció és de primer ordre, la qual es pot expressar en la forma següent

$$k_1 t = 2{,}3 \log \frac{[S]_0}{[S]_0 - [X]}$$

on k_1 és la constant de velocitat de la reacció de primer ordre; $[S]_0$ és la concentració inicial de substrat; [X] és la quantitat de substrat consumit després d'un temps t.

Utilitzem la mateixa quantitat d'enzims que en l'exemple anterior i $[S] = 2{,}6 \cdot 10^{-5} M$ $(1/10K_s)$ o bé 0,078 μmols en 3 ml de dissolució i pel primer minut calculem

$$v = \frac{0{,}200 \cdot 2{,}6 \cdot 10^{-5}}{2{,}6 \cdot 10^{-4} + 2{,}6 \cdot 10^{-5}} = 0{,}01818\ \mu\text{mol min}^{-1}$$

s'ha minvat fins al valor $1{,}99 \cdot 10^{-5} M$. Ara podem calcular k_1

$$k_1 = 2{,}3 \log \frac{2{,}6}{1{,}99} = 0{,}266\ \text{min}^{-1}$$

Per comprovar si una reacció enzimàtica és de primer ordre, es determina el valor d'[X] a diferents temps d'incubació i $\log([S]_0 / [S]_0 - [X])$ es representa gràficament *vs.* temps. Si ho és, s'obté una recta de pendent $k_1/2{,}3$ i d'ací calcularem k_1.

En el nostre exemple, s'obté una recta quan $[S] = 2{,}6 \cdot 10^{-5} M$. (en canvi no s'obté una recta quan $[S] = 2{,}6 \cdot 10^{-4} M$); k_1 és proporcional a l'activitat enzimàtica, de manera que si s'utilitza la meitat d'enzim s'obté $1/2\ k_1$; si s'utilitza el doble s'obté $2k_1$. Aquesta constant, doncs, es pot fer servir com a paràmetre de l'activitat enzimàtica; ben entès, sempre que la reacció sigui de primer ordre.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

4.6 *Determinació de l'activitat d'un enzim*

En l'apartat 4.2 havíem remarcat que era important que es complissin certes condicions en fer l'estudi cinètic d'un enzim, és a dir, per fer cadascuna de les determinacions d'activitat. A continuació ens proposem d'explicar aquestes condicions en un exemple concret.

L'enzim que escollim és l'adenosinatrifosfatasa sensible al sodi i al potasi [$(Na^+ + K^+)$—ATPasa; EC 3.6.1.] amb la qual havíem treballat fa temps. Aquesta fosforilasa té la facultat de trencar enllaços P—O de l'ATP i lliura àcid fosfòric i adenosinadifosfat (ADP). Per determinar l'activitat d'aquest enzim fem servir un mètode d'anàlisi de l'àcid fosfòric.

L'àcid fosfòric forma un complex insoluble amb hexamolibdat amònic i la resta de molibdat, que no ha reaccionat, es redueix amb un reductor orgànic (tartrat o àcid ascòrbic) per donar un color blau (blau de molibdè). La transmitància d'aquesta dissolució, mesurada en un espectrofotòmetre, és inversament proporcional a la quantitat de molibdat que no ha reaccionat amb l'àcid fosfòric i per tant directament proporcional a la quantitat d'aquest àcid lliurat per l'enzim. Cal establir doncs una corba de calibrat (figura 4.8; vegeu també el paràgraf 4.6.b).

4.6.a Condicions de treball

El mètode de determinació de l'activitat de $(Na^+ + K^+)$—ATPasa que descriurem representa una simplificació que hem introduït en un mètode antic (1925).

És necessari preparar les següents suspensions i dissolucions:

a) suspensió de l'enzim obtingut d'un teixit adequat, p. ex. còrtex de ronyó, concentració 5 mg ml^{-1}. Aquesta concentració s'ha de determinar per un mètode independent d'anàlisi de proteïnes,
b) desoxicolat sòdic, concentració 1,2 mg ml^{-1}, a pH 7,1. Aquesta substància ajuda a solubilitzar l'enzim,
c) histidina 0,06 *M*, 50 parts; 5 parts de la mescla de clorur sòdic 5 *M* i clorur potàssic *M*, en la proporció 1/1; i una part de sulfat magnèsic 0,02 *M*. Aquesta dissolució actua com a estabilitzador de l'enzim,
d) adenosinatrifosfat de tris(hidroximetil) aminometà (tris-ATP), 0,15 *M*. Constitueix el substrat de l'enzim que estudiem,
e) àcid tricloracètic 50 %.
f) reactiu per a fosfats: 1 ml d'àcid ascòrbic al 20 % i 6 ml d'hexamolibdat amònic al 0,84 % en àcid sulfúric 2 *N*,

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

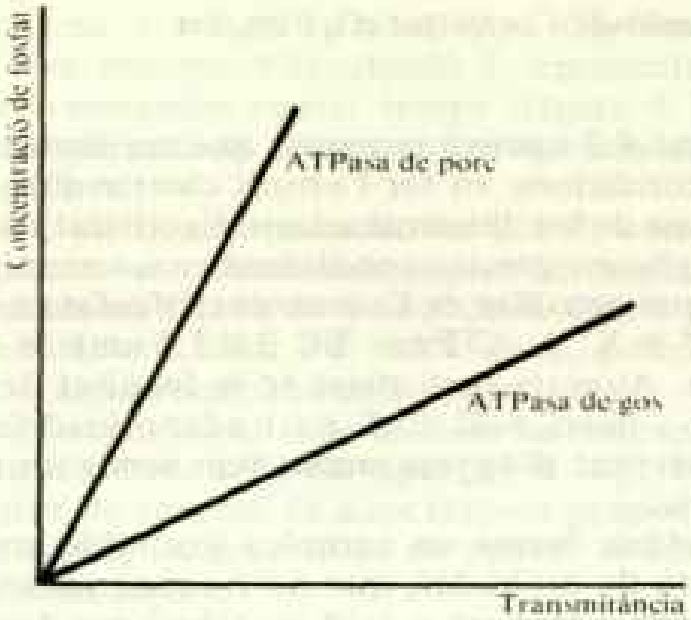


Figura 4.8 Influència de l'origen de la $(Na^+ + K^+)$-ATPasa sobre la proporcionalitat entre la concentració de fosfat i l'absorció de la llum en el mètode d'anàlisi descrit en el text.

g) oubaina (estrofantidina) 0,02 M. És un inhibidor de la $(Na^+ + K^+)$—ATPasa i el seu ús és necessari a causa de la presència d'altres fosforilasas que donarien lloc a resultats erronis.

Si volguéssim fer un estudi del tipus d'inhibició que té lloc usaríem diferents mostres amb diferents concentracions d'inhibidor i deixaríem fixes totes les altres condicions; finalment obtindríem representacions gràfiques com les de la figura 4.5.

Cada mostra d'enzim l'activitat de la qual volem determinar ha de contenir 0,1 ml d'*a* i 0,1 ml de *b* i per a cada mostra cal preparar les dissolucions indicades en la taula 4.1, de moment sense enzim.

El pH de la dissolució que conté l'enzim s'ajusta a 7,5, s'escalfa a 37 °C durant 10 minuts (o sigui, s'estabilitza en unes condicions determinades). S'hi afegeix l'enzim i es deixa a 37 °C durant 10 minuts més (té lloc la reacció). Si volguéssim fer un estudi cinètic tindríem preparades diverses mostres d'enzim amb diferents quantitats de tris-ATP, però ocupant el mateix volum total (afegint-hi menys aigua) i també les deixaríem reaccionar totes a 37 °C un temps determinat i diferent per a cada mostra; finalment obtindríem una gràfica com la de la figura 4.3.

Es refreda la mostra a 0 °C i s'hi afegeix 50 ml d'*e* (la reacció queda aturada). Se centrifuga 10 minuts per separar la proteïna que s'hagi desnaturalitzat. S'agafen 50 μl del sobrenedant, es dilueixen amb 450 μl d'aigua i s'hi afegeixen 0,5 ml d'*f*. S'escalfa a 60 °C du-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

rant 7 minuts (té lloc la complexació del molibdat i apareix un color blau). Es refreda a 0 °C (s'atura la reacció) i es medeix l'absorció de la llum a 830 nm en l'espectrofotòmetre.

4.6.b Influència de l'enzim en l'anàlisi del producte

En la taula 4.1, s'hi troben dues dissolucions de concentració coneguda de fosfat amb objecte d'indicar la influència de la concentració d'enzim en la determinació del fosfat.

Hem comprovat que hi ha una proporcionalitat directa, com era d'esperar, entre la concentració de fosfats i l'absorció de la llum de les dissolucions de blau de molibdè, llegides com a transmitància. Però aquesta proporcionalitat és diferent en cas que la suspensió de $(Na^+ + K^+)$–ATPasa procedeixi de còrtex de ronyó de gos o bé de porc (figura 4.8). Interpolant en aquestes rectes els valors llegits en l'espectrofotòmetre obtindrem en cada cas la quantitat de fosfat lliurat per l'enzim. Aquesta quantitat ens donarà l'activitat de l'enzim si sabem la quantitat de proteïna present en la mostra i tenim en compte el temps d'incubació, p. ex. expressarem l'activitat en μmols fosfat $(mg\ proteïna)^{-1}\ hr^{-1}$.

El que acabem d'exposar ens fa veure una vegada més que cal fixar detalladament les condicions de mesura i, a la vegada, determinar quantitativament els factors que hi influeixen a fi que els resultats reflecteixin únicament l'activitat enzimàtica desitjada.

Taula 4.1 Dissolucions recomanades per a la determinació de l'activitat de la $(Na^+ + K^+)$–ATPasa. Els volums són en μl i el volum total és 950 μl en totes.

Dissolució	Blanc	100 μl de Na_2HPO_4(4 mmol/1)		Mostres 1	2
c	560	560	560	560	560
d	–	–	–	20	20
g	–	–	–	–	50
aigua	390	240	190	170	120
a	–	50	100	200	200

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

BIBLIOGRAFIA

M. L. Bender, *Mechanisms of Homogeneous Catalysis from Protons to Proteins*, J. Wiley & Sons, New York, 1971.

W. P. Jencks, *Catalysis in Chemistry and Enzymology*, McGraw-Hill, New York, 1969.

K. J. Laidler, *The Chemical Kinetics of Enzyme Action*, Clarendon P., Oxford, 1958.

H. R. Mahler, E. H. Cordes, *Biological Chemistry*, 2a. ed., Harper & Row P., New York, 1971.

J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*, Academic P., New York, 1971.

J. Westley, *Enzymic Catalysts*, U. Chicago P., Chicago, 1969.

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

5.

Cinètica electroquímica

Armand Servent i Tarragona

5.1 *Introducció i objecte*

Si examinem el dispositiu de la figura 5.1, la lectura de l'amidador d'alta impedància quan el corrent és $I = 0$, indica el potencial d'elèctrode, E_e, respecte al potencial de l'elèctrode de referència, al qual assignem un valor arbitrari [per exemple, zero, si es tracta de l'elèctrode: $2H^+(1M) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(1\ atm)$].

L'elèctrode de referència ha d'ésser "no-polaritzable". Donarem una definició més rigorosa d'aquest concepte més tard. De moment, n'hi haurà prou a considerar que entenem per elèctrode no-polaritzable l'elèctrode que és capaç de tolerar el pas d'una certa quantitat de corrent elèctric sense modificar la caiguda de potencial en la interfase elèctrode-dissolució.

Per consideracions termodinàmiques, sabem que el potencial d'equilibri per a l'elèctrode de treball és governat per l'equació de Nernst:

$$E_e = E_e^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Red}]}{[\text{ox}]} \qquad (5.1)$$

Si realitzem la mesura del potencial de l'elèctrode en condicions tals que $I \neq 0$, llavors observarem que $E \neq E_e$ i en aquestes condicions el potencial no correspon a una situació d'equilibri, sinó a un procés irreversible; per tant ja no serà possible aplicar la termodinà-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

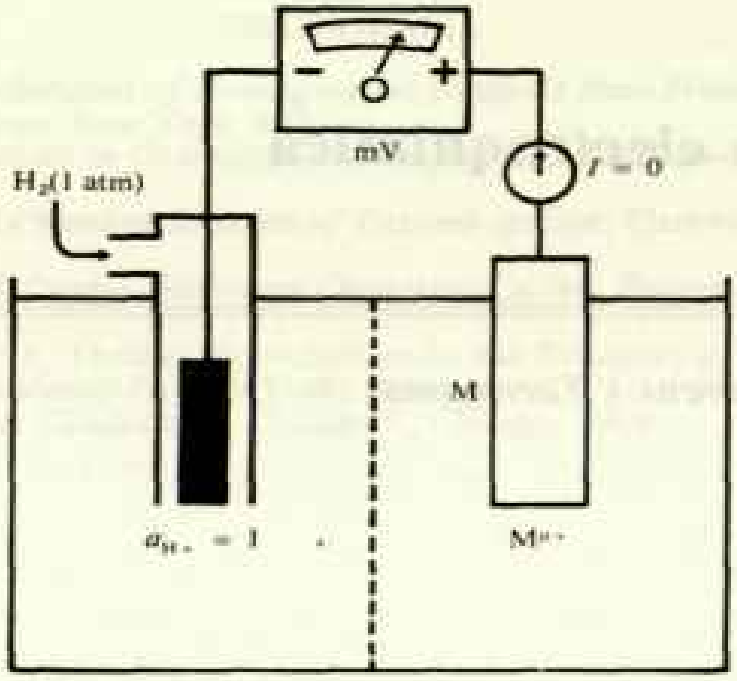


Figura 5.1 Esquema de cel·la electroquímica.

mica per avaluar el nou valor d'E.

Introduïm el terme de sobrepotencial com la diferència $E - E_e = \eta$. Experimentalment s'observa que si el procés que té lloc en l'elèctrode de treball és anòdic $\eta > 0$, i si és catòdic $\eta < 0$. El valor d'η és una mesura de la irreversibilitat del procés.

Com que el pas de corrent elèctric es deu a una transformació química que s'esdevé en l'elèctrode, per les lleis de Faraday la intensitat de corrent I és proporcional a la velocitat d'aquesta transformació química. En efecte, sigui el procés

$$M^{z+} + ze^- \rightleftharpoons M$$

la quantitat de càrrega transportada a través de la interfase és

$$q = zFn \tag{5.2}$$

on n es el nombre de mols d'M.

La intensitat de corrent és

$$I = \frac{dq}{dt} = zF\frac{dn}{dt}$$

En cinètica electroquímica s'utilitza més freqüentment la densitat de corrent i que la intensitat de corrent I; ambdues estan relacionades mitjançant l'equació $i = \frac{I}{A}$, on A és l'àrea de l'elèctrode a través del qual es realitza el procés.

Podem definir una reacció electroquímica com una reacció heterogènia entre components de dues fases conductores de manera que

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

almenys una de les etapes de la reacció global consisteixi en una transferència de càrrega a través de la interfase. Com que la caiguda de potencial a través de la interfase, $\Delta\phi$, regula la transferència, $\Delta\phi$ esdevé la variable característica de la cinètica electroquímica.

En la cinètica química ordinària, sabem que una reacció global només indica l'estequiometria del procés, però no explica el mecanisme pel qual transcorre el procés. El procés global té lloc per una seqüència de processos o etapes que poden ser de naturalesa química o física.

En cinètica electroquímica ja hem esmentat que almenys una de les etapes ha de consistir en una transferència de càrrega, les altres poden ser:

- Reaccions químiques anteriors i posteriors a la transferència de càrrega.
- Transport de reactants i productes per difusió.
- Incorporació d'ions a la xarxa cristal·lina quan hi ha dipòsit de metalls.
- altres processos

Per exemple

(1)

$Mn^{3+} + e^- \rightarrow Mn^{2+}$	reacció de transferència de càrrega
$Mn^{2+} + Mn^{4+} \rightarrow 2Mn^{3+}$	reacció química
$Mn^{4+} + e^- \rightarrow Mn^{3+}$	reacció global

(2)

$2CN^- \rightarrow (CN)_2^{2-}$	reacció química
$Cd + (CN)_2^{2-} \rightarrow Cd(CN)_2 + 2e^-$	reacció de transferència de càrrega
$Cd(CN)_2 + 2CN^- \rightarrow Cd(CN)_4^{2-}$	reacció química
$Cd + 4CN^- \rightarrow Cd(CN)_4^{2-} + 2e^-$	reacció global

També sabem que l'etapa més lenta és la que determina la velocitat del procés global.

Abans hem dit que el valor d'η és una mesura de la irreversibilitat del procés. A aquesta irreversibilitat poden contribuir més d'una de les etapes que constitueixen el procés, la qual cosa significa que aquests passos no podem considerar-los en quasi-equilibri. Si l'etapa de transferència de càrrega no està en equilibri, podem parlar d'un sobrepotencial de transferència. Si l'etapa de difusió tampoc no està en equilibri, haurem de parlar d'un sobrepotencial de difusió. Anàlogament haurem d'interpretar el significat dels sobrepotencials que corresponen als altres passos. En definitiva, en un procés electroquímic complex podem dir que

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$$\eta = \eta_t + \eta_d + \eta_r + \eta_c + \ldots$$

η_t és el sobrepotencial de transferència de càrrega
η_d és el sobrepotencial de difusió
η_r és el sobrepotencial de les reaccions químiques que tenen lloc abans o després de la transferència de càrrega
η_c és el sobrepotencial de cristal·lització.

Cal fer una investigació de la cinètica electroquímica per trobar les diferents contribucions al sobrepotencial per efecte dels diversos processos.

Simplificant la visió de la cinètica electroquímica, suposarem que l'etapa determinant és, precisament, la que correspon a la transferència de càrrega, és a dir, aquesta serà l'única etapa responsable de la irreversibilitat del procés. Per tant, les contribucions de les altres etapes al sobrepotençial seran nul·les i $\eta = \eta_t$.

L'objecte d'aquest capítol és trobar la forma de la relació funcional $i = f(\eta)$ en règim estacionari, és a dir, per a valors d'i i d'η que no variïn amb el temps.

5.2 *La interfase*

Com que la reacció de transferències té lloc a través de la interfase elèctrode-dissolució i com que l'estructura d'aquesta interfase influeix en la cinètica, estudiarem succintament la seva gènesi i les seves característiques.

L'ordenació dels ions que es troben a les proximitats de la interfase és el resultat d'un compromís entre les forces que actuen sobre els ions degudes a cada una de les fases. En el cantó de la dissolució hi ha una acumulació d'ions d'un signe determinat i una ordenació preferent dels dipols del dissolvent, de manera que en el costat de la fase metàl·lica de l'elèctrode es crea per inducció una càrrega igual i de signe contrari contribuint en conjunt a la formació d'allò que hom anomena doble capa elèctrica.

Una altra manera de formar aquesta doble capa pot ésser mitjançant la transferència d'ions de la xarxa cristal·lina a la dissolució, quedant aquesta amb un excés de càrrega positiva i l'elèctrode amb un excés de càrrega negativa.

Finalment, un elèctrode pot ser carregat exteriorment i per inducció formar-se la doble capa.

Passem a considerar els models que s'han proposat per a la doble capa:

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

- El model més simplificat de doble capa és el de Helmholtz, que suposa la formació de dos plànols rígids de càrregues de signe contrari, de manera anàloga a un condensador (figura 5.2). La figura 5.3 mostra la variació de potencial en aquest model.
- El model de Gouy-Chapman suposa que les càrregues situades en el cantó de la dissolució no es troben en un plànol, sinó que a causa de l'agitació tèrmica, formen una capa difusa (figura 5.4). La figura 5.5 mostra la variació de potencial en aquest model.
- El model d'Stern és una síntesi dels dos anteriors i suposa que part de la càrrega en el cantó de la dissolució és en un pla i la resta dispersada vers el si de la dissolució (figura 5.6) La figura 5.7 mostra la variació de potencial en aquest model.

5.3 *Deducció de la relació $i = f(\eta)$ per a una reacció redox simple. Equació de Butler-Volmer*

Per a una reacció química ordinària

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} D \tag{5.4}$$

$$v_1 = k_1[A]$$

$$v_2 = k_2[D]$$

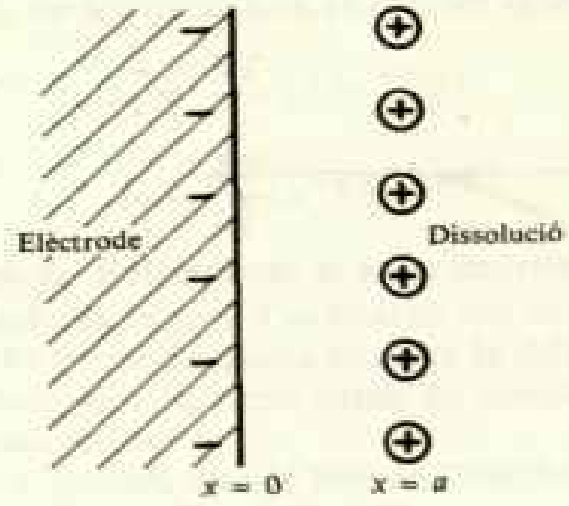


Figura 5.2 Model de doble capa de Helmholtz.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

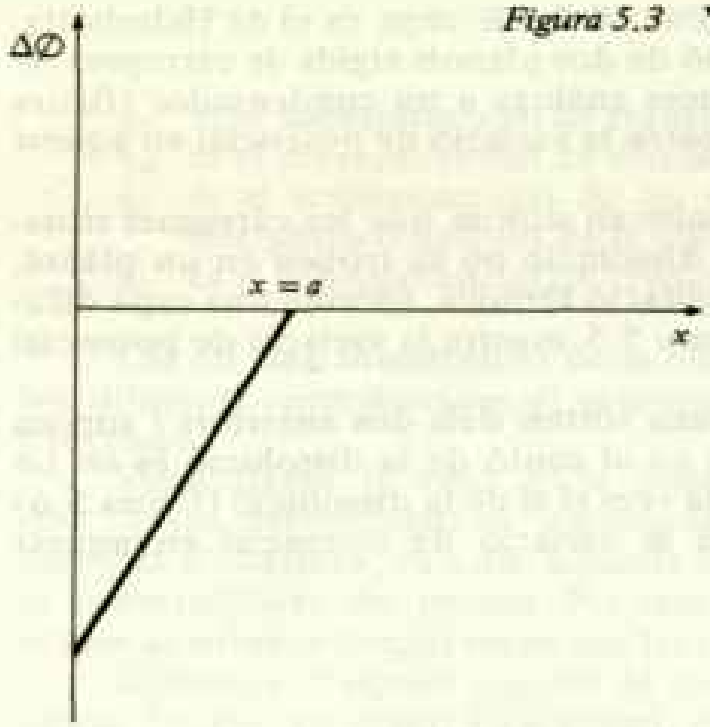


Figura 5.3 Variació del potencial en el model de Helmholtz.

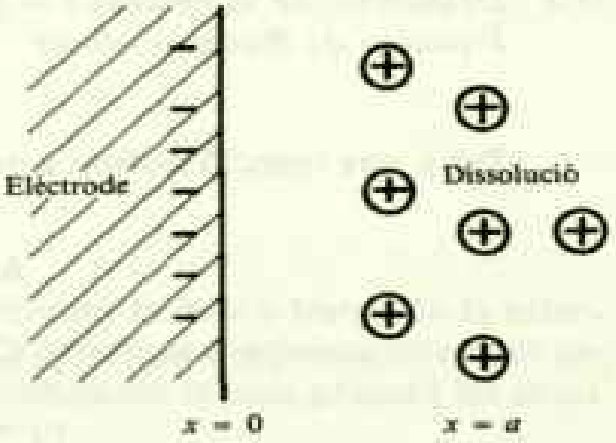


Figura 5.4 Model de doble capa de Gouy-Chapman.

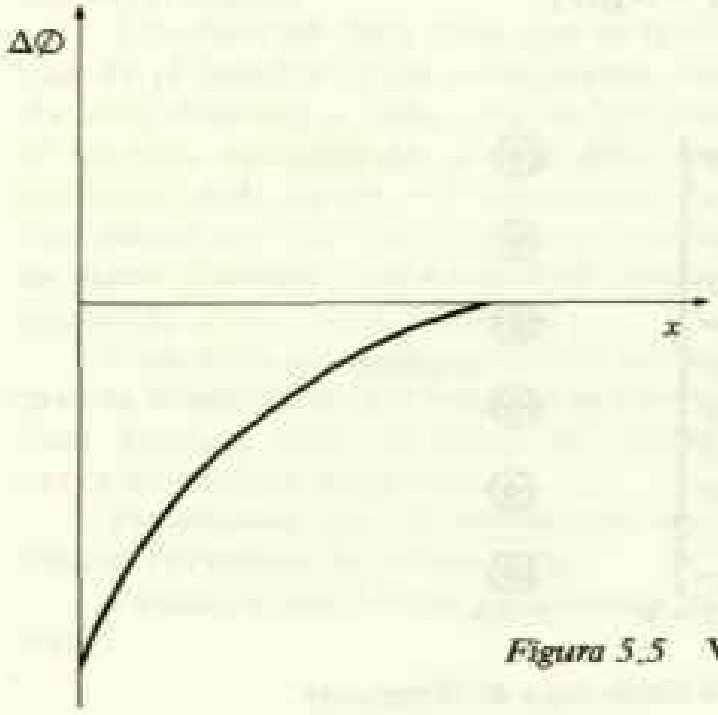


Figura 5.5 Variació del potencial en el model de Gouy-Chapman.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

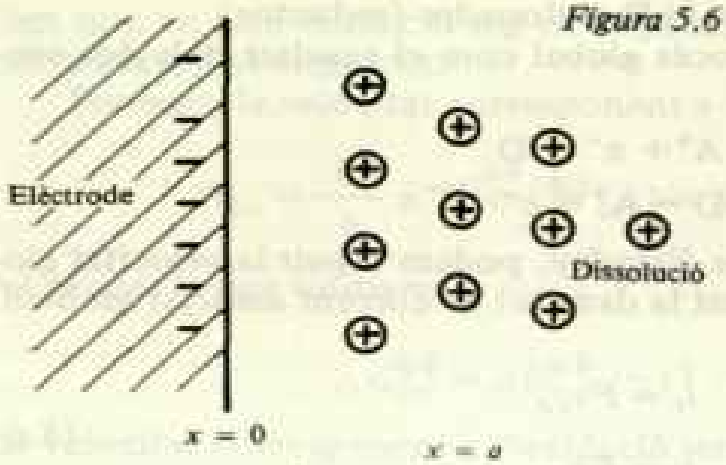


Figura 5.6 Model de la doble capa d'Stern.

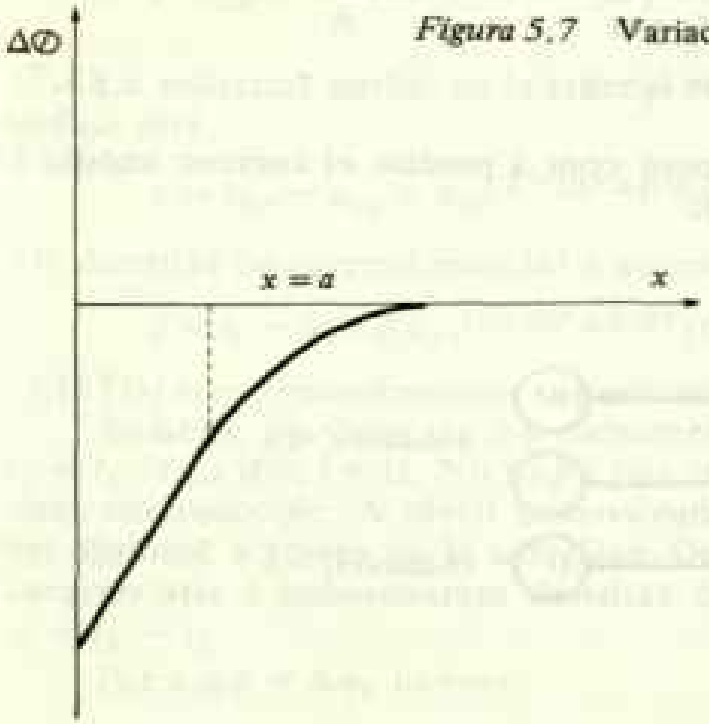


Figura 5.7 Variació del potencial en el model d'Stern.

De la teoria de les velocitats absolutes sabem que

$$k_1 = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G_1^{\circ\ddagger}/RT}$$

$$k_2 = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G_2^{\circ\ddagger}/RT}$$

on k és la constant de Boltzmann, h és la constant de Planck, $\Delta G_1^{\circ\ddagger}$ i $\Delta G_2^{\circ\ddagger}$ són les entalpies lliures d'activació del complex de transició. El nostre propòsit és veure de quina manera la diferència de potencial $\Delta\phi$ a través de la interfase influeix sobre les constants de velocitat en una reacció electroquímica.

Suposem que el procés que té lloc en l'elèctrode sigui

$$A^+ + e^- \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} D$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

on A^+ és l'acceptador (oxidant) i D el donador (reductor).

Es pot considerar el procés global com el resultat dels dos processos:

$$A^+ + e^- \rightarrow D$$
$$D \rightarrow A^+ + e^-$$

D'acord amb les lleis de Faraday, podem seguir la velocitat global d'aquest procés mitjançant la densitat de corrent associat amb ell. En aquest cas, ja que $z = 1$

$$i_1 = Fv_{1,e}$$
$$i_2 = Fv_{2,e} \qquad (5.6)$$

El subíndex e indica que es tracta d'una reacció electroquímica. La densitat de corrent ve donada per

$$i = i_2 - |i_1| \qquad (5.7)$$

on, per conveni de signes, prenem com a positiu el corrent anòdic i com a negatiu el corrent catòdic

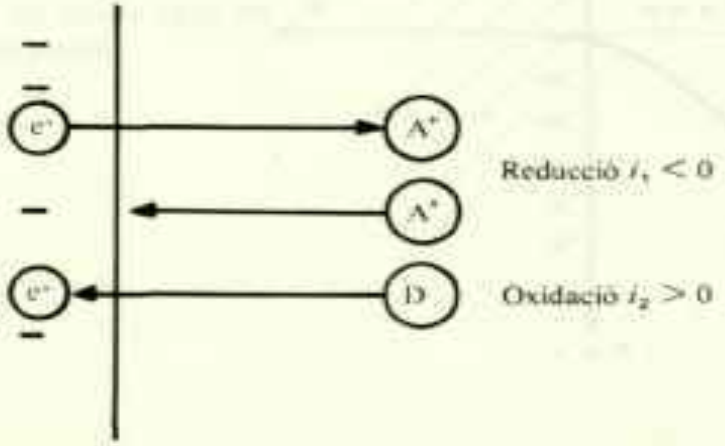


Figura 5.8 Conveni de signes en la reducció i l'oxidació.

La hipòtesi bàsica que hom estableix és considerar que l'energia elèctrica associada a $\Delta\phi$ modifica l'entalpia lliure purament química del complex activitat, de manera que una fracció de l'energia elèctrica afavoreix el procés en un sentit, mentre que l'altra fracció dificulta el procés invers.

Suposem que el procés de reducció consisteixi a portar l'espècie acceptadora A des de la dissolució fins a la superfície de l'elèctrode, llavors:

$$\Delta G_{1,e}^{0\ddagger} = \Delta G_1^{0\ddagger} + \beta F \Delta\phi \qquad (5.8)$$

β és l'anomenat factor de simetria, $0 < \beta < 1$ (generalment $\beta = 1/2$).

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Com que en una reducció $\Delta\phi$ és negatiu, l'entalpia lliure d'activació minva afavorint el procés.

Per tant, la velocitat corresponent a la reducció serà

$$v_{1,e} = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^{0\ddagger}_{1,e}/RT}[A] = k_1 e^{-\beta F\Delta\phi/RT}[A] \qquad (5.9)$$

Pel procés invers tindrem

$$\Delta G^{0\ddagger}_{2,e} = \Delta G^{0\ddagger}_{1} - (1-\beta)F\Delta\phi \qquad (5.10)$$

i la velocitat corresponent a l'oxidació serà

$$v_{2,e} = \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^{0\ddagger}_{2,e}/RT}[D] = k_2 e^{(1-\beta)F\Delta\phi/RT}[D] \qquad (5.11)$$

La velocitat global de la reacció electroquímica a través de la interfase serà

$$v = v_{2,e} - v_{1,e} = k_2 e^{(1-\beta)F\Delta\phi/RT}[D] - k_1 e^{-\beta F\Delta\phi/RT}[A] \qquad (5.12)$$

i la densitat de corrent associat a aquesta velocitat és

$$i = i_2 - i_1 = Fk_2 e^{(1-\beta)F\Delta\phi/RT}[D] - Fk_1 e^{-\beta F\Delta\phi/RT}[A] \qquad (5.13)$$

[A] i [D] són concentracions superficials, expressades en mol cm^{-2}.

Existeix un valor de $\Delta\phi$ característic de la interfase per al qual $i_2 = i_1$, és a dir, $i = 0$. No hi ha pas transformació des d'un punt de vista macroscòpic. A nivell microscòpic, en canvi, existeix un equilibri dinàmic a través de la interfase. Designarem per $\Delta\phi_e$ aquest valor característic i anomenarem densitat de corrent d'intercanvi al valor $i_0 = i_2 = i_1$.

Per a $\Delta\phi = \Delta\phi_e$ llavors:

$$Fk_1 e^{-\beta F\Delta\phi_e/RT}[A] = Fk_2 e^{(1-\beta)F\Delta\phi_e/RT}[D] = i_0 \qquad (5.14)$$

De manera que:

$$\frac{k_1}{k_2}\frac{[A]}{[D]} = e^{F\Delta\phi_e/RT} \qquad (5.15)$$

per tant

$$\Delta\phi_e = \frac{RT}{F}\ln\frac{k_1}{k_2} - \frac{RT}{F}\ln\frac{[D]}{[A]} \qquad (5.16)$$

Equació que recorda la de Nernst, que fou deduïda a partir de consideracions termodinàmiques i que ara hem deduït a partir d'un tractament cinètic, que relaciona i amb $\Delta\phi$, en el cas particular que $i = 0$, és a dir, quan la interfase és en equilibri.

Ara cal atendre al valor de $\Delta\phi$. Anteriorment hem dit que $\Delta\phi$ és

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

la diferència de potencial a través de la interfase estudiada. Tanmateix, ¿és possible assolir aquest valor experimentalment? La resposta és negativa, car sabem que tot intent de mesurar la diferència de potencial a través d'una interfase comporta la introducció de noves interfases i per tant l'única cosa que hom pot determinar experimentalment és la suma de les caigudes de potencial a través de totes les interfases del sistema estudiat. El problema consisteix que s'ha deduït una relació entre i (que es pot determinar experimentalment) i $\Delta\phi$ (que no es pot determinar experimentalment). ¿Es pot superar aquesta dificultat?, és a dir, ¿és possible relacionar i amb un paràmetre determinable experimentalment, tal com η? En aquest cas la resposta és afirmativa, car el dispositiu experimental per determinar η és el de la figura 5.9.

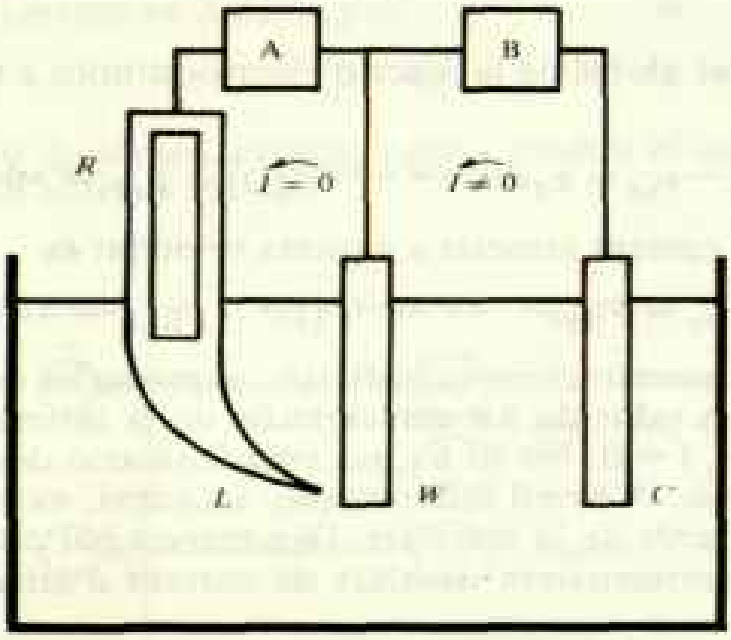


Figura 5.9 Esquema experimental per a la determinació d'n.

En aquest dispositiu, el corrent circula entre l'elèctrode de treball i el contra-elèctrode, de manera que el potencial de l'elèctrode de referència roman inalterable. Per trobar η, hom realitza dues lectures de l'elèctrode de treball:

1) Quan $i = 0$, es determina el potencial d'equilibri E_e, format per la suma de les caigudes de potencial en les interfases següents:

$$E_e = \Delta\phi_e + \Delta\phi_{referència,\ equilibri} + \Delta\phi_{contacte}$$

2) Es determina el valor d'E per a un valor determinat d'i

$$E = \Delta\phi + \Delta\phi_{referència,\ equilibri} + \Delta\phi_{contacte} - IR$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$\Delta\phi_{referència,equilibri}$ i $\Delta\phi_{contacte}$ romanen inalterables en passar el corrent. IR correspon a la caiguda òhmica en la dissolució entre l'electròde de treball i el de referència; interessa minimitzar-la, la qual cosa aconseguim servint-nos de dissolucions molt conductores i d'un capil·lar de Luggin, que disminueix la distància que separa l'elèctrode de treball del de referència. De manera que quan $IR \to 0$

$$\eta = E - E_e = \Delta\phi - \Delta\phi_e \tag{5.17}$$

Per a l'equació (5.10) fent $\Delta\phi = \eta + \Delta\phi_e$ obtenim

$$i = \left[Fk_2 e^{(1-\beta)F\Delta\phi_e/RT}[\mathrm{D}]\right] e^{(1-\beta)F\eta/RT} - \left[Fk_1 e^{-\beta F\Delta\phi_e/RT}[\mathrm{A}]\right] e^{-\beta F\eta/RT} \tag{5.18}$$

Però els termes entre claudàtors corresponen al valor i_0, per tant

$$i = i_0 \left[e^{(1-\beta)F\eta/RT} - e^{-\beta F\eta/RT}\right] \tag{5.19}$$

Aquesta és l'equació de Butler-Volmer, d'importància fonamental en la cinètica electroquímica. En les figures 5.10 i 5.11 representem gràficament l'equació de Butler-Volmer per a dos valors de β.

De l'equació (5.19) podem obtenir dues aproximacions importants.

1) Aproximació exponencial
2) Aproximació lineal

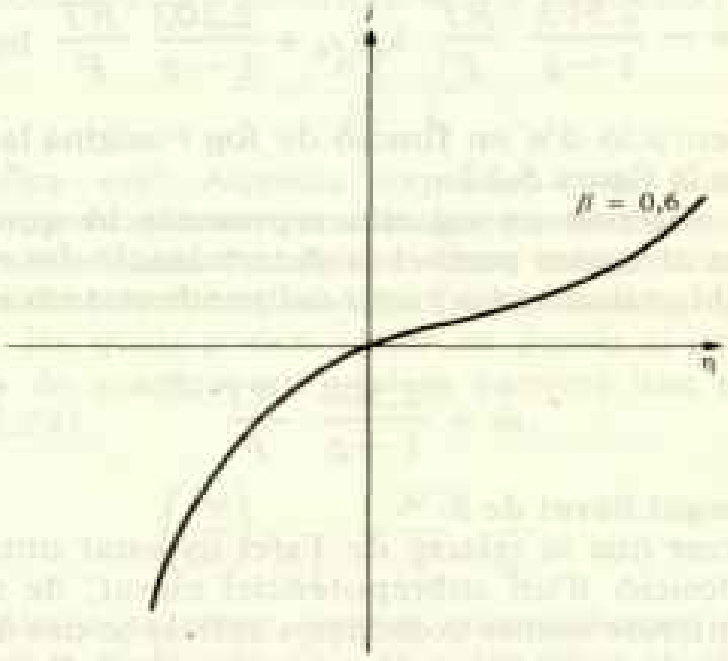


Figura 5.10 Representació gràfica de l'equació de Butler-Volmer ($\beta = 0{,}6$).

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

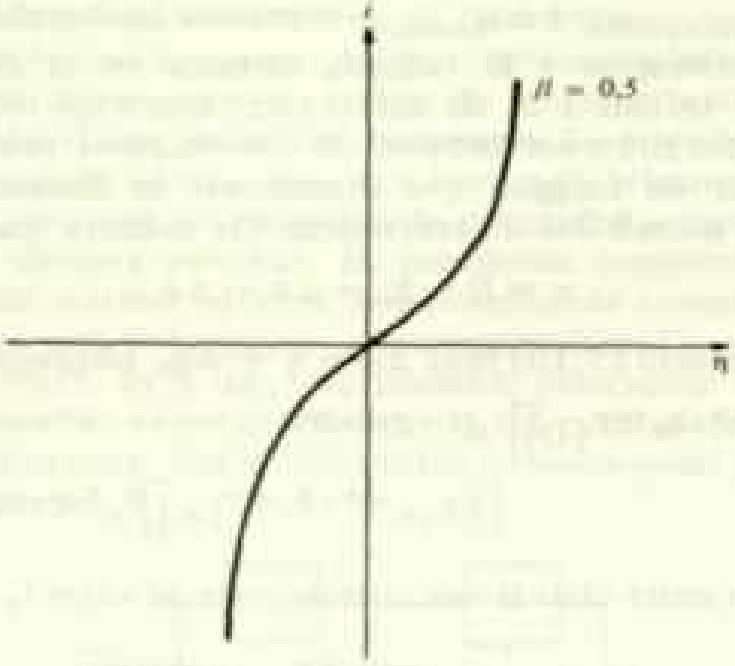


Figura 5.11 Representació gràfica de l'equació de Butler-Volmer ($\beta = 0{,}5$).

En l'aproximació exponencial, es considera que per a valors elevats d'$|\eta|$ un dels termes de l'equació (5.19) pot menysprear-se davant l'altra. Per exemple, a sobrepotencials anòdics elevats, $\eta \gg 0$, el terme $\exp(-\beta F\eta/RT) \to 0$, per tant

$$i \cong i_0 e^{(1-\beta)F\eta/RT} \tag{5.20}$$

si prenem logaritmes i resolem l'equació per a η, tenim

$$\eta = -\frac{2{,}303}{1-\beta}\frac{RT}{F}\log i_0 + \frac{2{,}303}{1-\beta}\frac{RT}{F}\log i \tag{5.21}$$

La representació d'η en funció de log i origina la línia de Tafel, representada en la figura 5.12.

Hom pot observar en aquesta representació que la intersecció amb l'eix de les abscisses permet la determinació del valor d'i_0. Així mateix és possible calcular β a partir del pendent de la ratlla recta, car el pendent és

$$m = \frac{2{,}303}{1-\beta}\frac{RT}{F} \tag{5.22}$$

on tot serà conegut llevat de β.

Cal remarcar que la relació de Tafel ha estat obtinguda mitjançant la superposició d'un sobrepotencial elevat, de manera que la relació lineal anterior només comença a aplicar-se des d'$\eta > 0{,}1$ volts; la regió corbada de la gràfica correspon als valors d'η per als quals no es pot menysprear cap terme en l'equació de Butler-Volmer.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

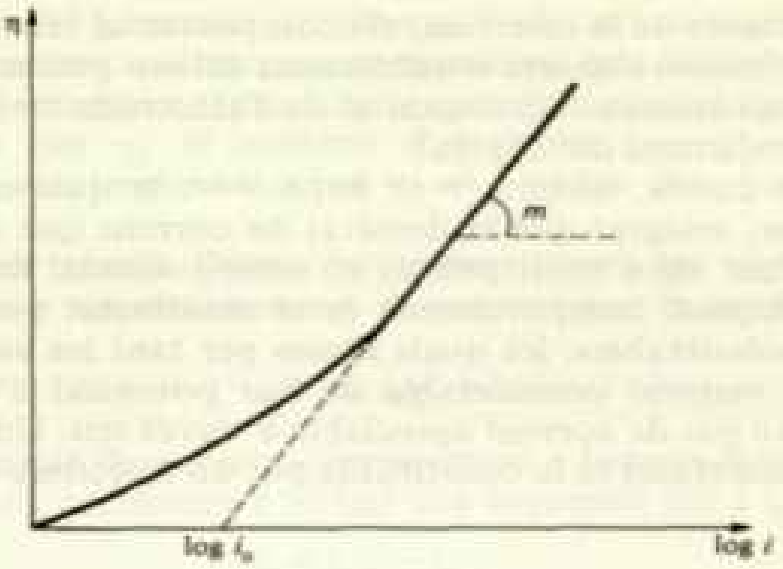


Figura 5.12 Representació de la línia de Tafel.

En l'anomenada aproximació lineal els valors d'η són petits, de manera que podem desenvolupar en sèrie de Mac-Laurin cada terme de l'equació (5.19) i, si ens quedem amb els dos primers termes del desenvolupament, obtenim

$$i = i_0 \left[1 + \frac{(1-\beta)F\eta}{RT} - 1 + \frac{\beta F\eta}{RT} \right] = i_0 \frac{F\eta}{RT} \qquad (5.23)$$

Veiem que quan el potencial a través de la interfase s'aparta poc del potencial d'equilibri, és a dir, quan és petit, la interfase manifesta gairebé un comportament òhmic.

Ara ja estem en condicions de donar una definició més rigorosa d'interfase no-polaritzable i polaritzable. De l'equació (5.20) deduïm

$$\frac{\eta}{i} = \frac{RT}{F} \frac{1}{i_0} \qquad (5.24)$$

Què significa η/i? Aquesta expressió —si recordem la llei d'Ohm— proporciona una mesura de la resistència que la interfase presenta a la transferència de càrrega. Com veiem, l'expressió (5.24) depèn fonamentalment del valor d'i_0. D'altra banda, i_0 depèn de les concentracions, les quals poden variar en passar el corrent (reacció electroquímica) de manera que podem escriure una expressió més exacta que la (5.24)

$$\left(\frac{\partial \eta}{\partial i} \right)_{c_i, T} = \frac{RT}{F} \frac{1}{i_0} \qquad (5.25)$$

Ara procedim a extreure algunes conseqüències de l'expressió (5.25). Per a valors molt alts d'i_0, és a dir, quan $i_0 \to \infty$, $\partial\eta/\partial i \to 0$, la qual cosa físicament significa que tot i circular una densitat de

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

corrent i a través de la interfase, el sobrepotencial tendeix a zero, és a dir, la interfase no s'aparta sensiblement del seu potencial d'equilibri. Aquest comportament correspon al de l'elèctrode de referència, descrit al començament del capítol.

D'altra banda, quan $i_0 \to 0$; $\partial\eta/\partial i \to \infty$, la qual cosa físicament significa que, malgrat que la densitat de corrent que circuli a través de la interfase sigui molt petita, el sobrepotencial tendeix a valors molt alts. Aquest comportament és el manifestat per les interfases fàcilment polaritzables, les quals serien per tant les escaients per soportar una variació considerable de llur potencial d'equilibri sense produir-se un pas de corrent apreciable a través seu. Un exemple típic d'aquestes interfases és la constituïda per un elèctrode de mercuri.

5.4. *Reacció electroquímica amb intervenció d'n electrons. Nombre estequiomètric. Equació de Butler-Volmer generalitzada*

En aquest apartat farem ús d'una de les tècniques més útils en cinètica i de la qual ja s'ha parlat detalladament en el capítol 2. Només com a recordatori direm que, quan una reacció transcorre per una sèrie d'etapes elementals i s'ha assolit l'estat estacionari, la velocitat del procés és determinada per la velocitat de l'etapa més lenta, denominada també pas determinant de la velocitat. Seguidament passarem a aplicar-ho al cas d'una reacció electroquímica, l'expressió global de la qual és

$$A + ne^- \rightleftharpoons Z$$

Suposem que un mecanisme simplificat sigui el corresponent a la seqüència de reaccions següents

$$A + e^- \rightleftharpoons B$$
$$B + e^- \rightleftharpoons C$$
$$\cdots\cdots\cdots$$
$$P + e^- \rightleftharpoons R$$
$$R + e^- \overset{k_{r,1}}{\rightleftharpoons} S \qquad \text{(pas determinant de la velocitat)}$$
$$S + e^- \overset{k_{r,2}}{\rightleftharpoons} T$$
$$\cdots\cdots\cdots$$
$$Y + e^- \rightleftharpoons Z$$

Assenyalem que en totes les reaccions de transferència únicament intervé un electró, ja que en un tractament més aprofundit de

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

la transferència del portador de càrrega (l'electró en aquest cas), basat en consideracions quàntiques, es manifesta que la probabilitat que en una etapa elemental es transfereixi més d'un electró és molt baixa.

Designem per γ_a el nombre d'electrons que s'han transferit abans de l'etapa determinant i per γ_d el nombre dels que es transfereixen després.

Una vegada assolit l'estat estacionari, totes les reaccions anteriors procedeixen simultàniament, de manera que la densitat total de corrent serà

$$i = n i_r \tag{5.4.1}$$

on i_r és la densitat de corrent corresponent a l'etapa determinant. El problema, doncs, consisteix a trobar una expressió per a i_r

$$i_r = i_{r,2} - i_{r,1} \tag{5.26}$$

on

$$i_{r,2} = Fk_{r,2}\, e^{(1-\beta)F\Delta\phi/RT}[S] \tag{5.27}$$

$$i_{r,1} = Fk_{r,1}\, e^{-\beta F\Delta\phi/RT}[R]$$

Si les altres etapes estan en quasi-equilibri, podem fer $i_{a,2} \cong i_{a,2}$, $i_{b,1} \cong i_{b,2}$, etc., de manera que

$$Fk_{a,1}[A]e^{-\beta F\Delta\phi/RT} \cong Fk_{a,2}[B]e^{(1-\beta)F\Delta\phi/RT} \tag{5.28}$$

i llavors

$$[B] = K_1[A]e^{-F\Delta\phi/RT} \tag{5.29}$$

on K_1 és la constant d'equilibri per a l'etapa 1

$$K_1 = \frac{k_{a,1}}{k_{a,2}} \tag{5.30}$$

Anàlogament

$$[C] = K_2[B]e^{-F\Delta\phi/RT} = K_2K_1[A]e^{-2F\Delta\phi/RT}$$

i així successivament per a les altres concentracions, fins a trobar finalment l'expressió

$$[R] = Fk_{r,1}\left[\prod_{j=1}^{\gamma_a} K_j\right][A]e^{-\gamma_a F\Delta\phi/RT} \tag{5.31}$$

si substituïm en l'equació (5.27) obtenim

$$i_{r,1} = Fk_{r,1}\left[\prod_{j=1}^{\gamma_a} K_j\right][A]e^{-(\gamma_a+\beta)F\Delta\phi/RT} \tag{5.32}$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Per al procés invers, és a dir

$$S \rightarrow R + e^-$$

i per un raonament anàleg a l'anterior

$$i_{r,2} = Fk_{r,2}\left[\prod_{j=n-\gamma_a-1}^{\gamma} K_j\right][Z]e^{(\gamma_d+1-\beta)F\Delta\phi/RT} \qquad (5.33)$$

Per a un determinat potencial d'equilibri $i_r = 0$ la qual cosa implica

$$i_{r,1} = i_{r,2} = i_{0,r}$$

per tant

$$i_{0,r} = Fk_{r,2}\left[\prod_{j=n-\gamma_a-1}^{n} K_j\right][Z]e^{(\gamma_d+1-\beta)F\Delta\phi_e/RT}$$

$$= Fk_{r,1}\left[\prod_{j=1}^{\gamma_a} K_j\right][A]e^{-(\gamma_a+\beta)F\Delta\phi_e/RT}$$

que és anàleg al cas d'una reacció amb transferència d'un sol electró.

Si recordem que $\eta = \Delta\phi - \Delta\phi_e$, l'equació de Butler-Volmer per a una reacció de diverses etapes de transferència de càrrega serà

$$i = n(i_{r,2} - i_r) = i_0\left[e^{(n-\gamma_a-\beta)F\eta/RT} - e^{-(\gamma_a+\beta)F\eta/RT}\right] \qquad (5.34)$$

on hem escrit

$$n - \gamma_a - 1 = \gamma_d$$
$$i_0 = n\,i_{0,r}$$

El tractament anterior és vàlid també per a altres seqüències de reaccions diferents de la considerada. Dues seqüències que es presenten freqüentment són:

1) Hi ha etapes purament químiques, és a dir, sense transferència de càrrega, abans i després de l'etapa de transferència de càrrega determinant de la velocitat.
2) L'etapa determinant pot ser una reacció purament química precedida i seguida d'etapes de transferència de càrrega. En aquest darrer cas el nombre d'electrons transferits després de l'etapa determinant serà $n - \gamma_a$. L'equació de Butler-Volmer en aquest cas serà

$$i = i_0\left[e^{(n-\gamma_a)Fn/RT} - e^{-\gamma_a Fn/RT}\right] \qquad (5.35)$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Observem que no hi ha el factor β ja que el potencial no influeix en la velocitat de l'etapa determinant.

Les equacions (5.34) i (5.35) poden ser resumides en una sola expressió

$$i = i_0 \left[e^{(n - \gamma_a - \beta r) F\eta / RT} - e^{-(\gamma_a + \beta r) F\eta / RT} \right] \qquad (5.36)$$

on hem introduït un factor r amb els valors:

$r = 0$ si l'etapa determinant és purament química
$r = 1$ si l'etapa determinant és de transferència de càrrega.

En la deducció de l'equació (5.34) cal assenyalar un fet molt important; en efecte, veiem que existeix una correspondència biunívoca entre la reacció global i l'etapa determinant de la velocitat, és a dir, la reacció global té lloc cada vegada que l'etapa determinant s'ha esdevingut també una vegada.

Cal dir, però, que hi ha situacions en les quals perquè la reacció global ocorri una vegada cal que l'etapa determinant hagi ocorregut més d'una vegada. La reacció de descàrrega d'ions H^+ per formar H_2 es un exemple típic i ben estudiat d'aquesta situació.

Sigui la reacció

$$M(e) + H_3O^+ \rightarrow M(H) + H_2O$$

on M(e) representa l'elèctrode portador dels electrons i M(H) hidrogen atòmic adsorbit; suposem que aquesta és l'etapa determinant. Com per al despreniment d'H_2 calen dos àtoms d'H

$$2M(H) \rightarrow 2M + H_2$$

llavors perquè la reacció global

$$2M(e) + 2H_3O^+ \rightarrow 2M + H_2$$

ocorri una vegada, l'etapa determinant ha d'ocórrer dues vegades. Aleshores direm que el nombre estequiomètric d'aquest esquema de reacció és 2.

En general, el nombre estequiomètric ν, indica que hi ha una correspondència ν a 1 entre el nombre de vegades que té lloc l'etapa determinant i la reacció global.

Si la reacció global: $A + ne^- \rightleftharpoons Z$, esdevé segons el mecanisme

$A + e^- \rightleftharpoons B$

$B + e^- \rightleftharpoons C$

$P + e^- \rightleftharpoons R$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$\nu(R + re^- \rightleftharpoons S)$ (r indica si l'etapa determinant és purament química o de transferència)

$\nu S + e^- \rightleftharpoons T$

$Y + e^- \rightleftharpoons Z$

és a dir, l'etapa determinant es repeteix ν vegades, l'equació de Butler-Volmer generalitzada, que no demostrarem, és

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[\left(\frac{\gamma_d}{\nu} + r - r\beta\right) F\eta/RT\right] - \exp\left[-\left(\frac{\gamma_a}{\nu} + r\beta\right) F\eta/RT\right]\right\} \tag{5.37}$$

on tots els símbols tenen els significats usuals. Si introduïm els coeficients de transferència α_2 i α_1, definits com

$$\alpha_2 = \frac{n - \gamma_a}{\nu} + r\beta$$

$$\alpha_1 = \frac{\gamma_a}{\nu} + r\beta$$

hom veu que $\alpha_2 + \alpha_1 = \frac{n}{\nu}$, i l'equació (5.37) queda en la forma

$$i = i_0 \left\{ \exp[\alpha_2 F\eta/RT] - \exp[-\alpha_1 F\eta/RT] \right\} \tag{5.38}$$

Aquesta és l'equació de Butler-Volmer generalitzada.

BIBLIOGRAFIA

J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Vol. II, Macdonald & Co., Londres, 1970, Trad. cast. de J. Beltrán, Ed. Reverté, Barcelona, 1980.

J. O'M. Bockris, *J. Chem. Ed.*, 1973, *50*, Symmetry Factor and Transfer Coefficient.

B. E. Conway, J. O'M. Bockris, E. Yeager, R. E. White, S. U. M. Khan, *Kinetics and Mechanisms of Electrode Processes*, Vol. VII de Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Plenum P., New York, 1983.

J. M. Costa, *Fundamentos de electródica*, Ed. Alhambra, Madrid, 1981.

W. Forker, *Cinética Electroquímica*, Eudeba, 1971.

K. J. Laidler, *J. Chem. Ed.*, 1970, *47*, The Kinetics of Electrode Processes.

J. Koryta, J. Dvořák, V. Boháčková, *Electrochemistry*, trad. angl., Methuen & Co.– Science P., Londres, 1970.

K. J. Vetter, *Electrochemical Kinetics*, Academic P., New York, 1967.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

6.

Instrumentació analítica

Enric Casassas i Simó

6.1 *Introducció*

Per al desenvolupament de la gran diversitat de mètodes d'anàlisi que són necessaris per resoldre els diferents tipus de problemes amb què s'enfronten actualment la química i les ciències afins, ha calgut recórrer a totes aquelles propietats dels sistemes, químiques, químico-físiques o estrictament físiques, el valor de les quals té alguna relació amb la composició. Una d'aquestes propietats és la velocitat de reacció, la qual depèn, entre d'altres factors, de la concentració d'un o de diversos reactants, o de la d'un catalitzador. Els mètodes d'anàlisi basats en la mesura de paràmetres relacionats amb la velocitat d'una reacció química són denominats *mètodes cinètics d'anàlisi.*

Aquests mètodes que són aplicats als sistemes durant el transcurs de la reacció d'interès analític, a diferència de la resta dels mètodes d'anàlisi, que no ho són fins que el sistema ha assolit un estat d'equilibri i que, per tant, hom designa d'un mode general com a *mètodes termodinàmics* o *d'equilibri.*

El fet d'ésser aplicats a sistemes dinàmics confereix als mètodes cinètics unes característiques especials. D'una banda, no exigeixen la mesura del valor absolut del paràmetre elegit per seguir la reacció (per exemple, l'absorbància, el potencial d'un elèctrode, la fluorescència) sinó només la mesura exacta de la variació d'aquest paràmetre al llarg del temps. Amb això, els mètodes cinètics resulten exempts

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

de moltes interferències que contribueixen a aquell valor absolut del paràmetre (com, per exemple, la terbolesa de la solució, els potencials d'unió líquida, la presència d'altres substàncies fluorescents i, àdhuc, la brutícia de les parets de les cel·les d'anàlisi) però que no intervenen en la reacció i que, per tant, no modifiquen la rapidesa de variació del paràmetre.

D'altra banda, l'estat dinàmic del sistema que hom mesura sotmet el mètode d'anàlisi a unes exigències molt rígides no solament en relació amb la precisió i la sensibilitat dels aparells de mesura sinó també i molt especialment en relació amb el control de les condicions experimentals, com és discutit posteriorment, exigències que no han pogut ser satisfetes fins a la introducció de la instrumentació moderna.

Amb aquestes característiques, els mètodes cinètics han trobat una sèrie d'aplicacions analítiques, principalment en dos camps: a) el de la determinació de quantitats molt petites (traces) de substàncies que poden presentar activitat catalítica, i b) el de l'anàlisi de mescles de substàncies molt anàlogues químicament sense separacions prèvies, aprofitant les diferències en llur reactivitat envers un reactiu comú.

Els mètodes cinètics són emprats en la química analítica ja fa alguns decennis; això no obstant, llur generalització ha estat relativament lenta i llur aplicació a l'anàlisi pràctica no s'ha produït fins recentment. Actualment, han assolit ja una difusió i una importància indiscutibles, reflectida en els diversos llibres especialitzats (*) i treballs monogràfics (**) publicats que en tracten, i també en el fet que alguns llibres de text hi dediquin ja capítols sencers (***).

Algunes de les raons que han estat causa de l'esmentada lenta acceptació general dels mètodes cinètics poden ser, entre d'altres, la dificultat experimental de mesurar amb exactitud i precisió el temps i els senyals que depenen del temps (avui resolta completament) i la supervivència de l'actitud atàvica dels químics que els fa considerar suspectes les mesures preses sobre sistemes dinàmics; la suposició errònia que els mètodes cinètics obliguen a sotmetre les mesures a un tractament matemàtic "massa" complicat; la creença que el camp d'aplicació d'aquests mètodes és confinat a l'anàlisi per procediments catalítics d'uns ions dels metalls de transició i d'alguns anions...

En aquest capítol, l'estudi dels mètodes cinètics d'anàlisi serà orientat amb la intenció de donar una idea real de l'amplitud de llur camp d'aplicació, la simplicitat dels tractaments matemàtics necessaris i les possibilitats que ofereixen els nous instruments, els ordinadors i els dispositius d'automatització existents.

La introducció dels mètodes cinètics ha ampliat considerablement les possibilitats de la química analítica, no solament per haver permès l'extensió ja esmentada dels camps de l'anàlisi de traces i del de l'anàlisi de mescles de constituents anàlegs, sinó també pel fet que, a causa de les característiques especials d'aquests mètodes ha permès

UAB Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General CEDOC

d'utilitzar analíticament moltes reaccions químiques que tradicionalment no ho podien ésser per no complir les condicions que els mètodes d'equilibri exigeixen: les d'ésser reaccions *ràpides, quantitatives* i *estequiomètriques*. De fet, existeixen alguns d'aquests mètodes termodinàmics basats en reaccions que són lentes o que no arriben a assolir una situació d'equilibri corresponent a un grau d'avançament suficientment pròxim a la unitat: hom ha de treballar en aquests casos forçant les condicions, per exemple, augmentant la temperatura, o bé treballant amb un excés de reactiu (que fa augmentar la velocitat de reacció i desplaça l'equilibri vers una posició més favorable) i valorant per retrocés l'excés de reactiu després del lapse de temps adequat. Però aleshores cal, més que mai, que la reacció sigui estequiomètrica, és a dir, que transcorri segons un mecanisme net, donant un producte de reacció únic i ben definit, sense reaccions secundàries, laterals o consecutives que desviïn el seu curs. En alguns casos aïllats hom pot fer correccions (principalment basades en un assaig en blanc) o impedir d'alguna manera les reaccions paràsites que són causa de la no-estequiometria, però gairebé sempre aquests artificis tenen una repercussió desfavorable sobre l'actitud i la precisió de l'anàlisi.

En canvi, els mètodes cinètics d'anàlisi es poden basar, sense dificultats, en reaccions lentes o no quantitatives perquè per mesurar la velocitat de la reacció és suficient que reaccioni només una fracció de la substància, fracció que pot ésser molt petita si els mètodes de mesura són prou sensibles. Poden basar-se també en reaccions no estequiomètriques, amb possibilitats de reaccions secundàries o consecutives, i també en reaccions reversibles amb posicions molt desfavorables de l'equilibri, si allò que hom mesura és la velocitat *inicial* de la reacció, o la velocitat a les proximitats del moment inicial, quan la reacció del component principal a determinar transcorre encara d'acord amb una estequiometria definida ja que els productes de la reacció no s'han format en quantitat suficient per fer apreciable l'efecte de la reacció inversa o de les reaccions paràsites possibles.

No totes les reaccions, però, són susceptibles d'utilització com a base d'un mètode cinètic d'anàlisi. Han d'ésser prou lentes perquè la seva vida mitjana superi el temps necessari per obtenir la barreja homogènia dels reactants i permeti realitzar les lectures amb una exactitud acceptable. Amb els mitjans normals dels laboratoris, com els agitadors magnètics, que exigeixen alguns segons per fer homogènia la mescla, cal que les reaccions tinguin un temps mitjà de vida no inferior als 10 segons. Han començat a ésser objecte d'aplicació analítica les tècniques especials existents per a l'estudi de reaccions més ràpides, com els mètodes anomenats de "mescla ràpida" (a flux continu, a flux accelerat, a flux deturat), o els de relaxació (periòdics, com els d'absorció sònica o de camp elèctric, o no periòdics, com els de fotòlisi de *flash*), o d'altres. Aquests mètodes diversos d'investigació cinètica permeten l'aplicació analítica de reaccions químiques amb els

IEC Biblioteca de Comunicació Corporativa General CEDOC

temps de semi-reacció molt diferents que, expressats en segons, són els següents: mètodes convencionals: $10^{1}-10^{4}$; mètodes de flux: $10^{-3}-10^{1}$; RMN: $10^{-5}-10^{0}$; mètodes electroquímics: $10^{-6}-10^{0}$; fotòlisi de flash: $10^{-7}-10^{0}$; RPE: $10^{-9}-10^{-4}$; mètodes de relaxació: $10^{-9}-10^{-1}$.

D'altra banda, les reaccions no han d'ésser excessivament lentes si el mètode d'anàlisi ha de posseir algun valor pràctic. Així, les reaccions amb vides mitjanes d'algunes hores no resulten ja interessants per a l'anàlisi de rutina, ja que les mesures exigeixen un temps excessiu o, si hom vol fer-les en un temps breu, instruments de mesura extremadament sensibles, donades les petitíssimes variacions de concentració produïdes en aquest temps breu. Hom sol prendre arbitràriament com a límit màxim d'interès pràctic (en l'anàlisi de rutina) el d'un temps de vida mitjana d'unes dues hores.

Hom pot adaptar la velocitat d'algunes reaccions més ràpides o més lentes que els límits indicats mitjançant diverses tècniques o artificis, com són els següents: a) per modificació de la temperatura, b) per modificació de la concentració dels reactants, o c) per variació de la natura dels solvents o de la força iònica de la solució estudiada.

La velocitat d'una reacció donada és una funció més o menys complicada de les concentracions dels reactants i, a més, és afectada profundament per la presència de catalitzadors. Com a regla general, en molts casos de catàlisi homogènia, l'efecte del catalitzador és proporcional a la seva concentració, almenys en els moments inicials de la reacció. Una aplicació òbvia dels mètodes cinètics d'anàlisi és, doncs, la determinació de substàncies en quantitats de traces a partir de llur acció com a catalitzadors d'una reacció donada que rep el nom de reacció indicadora. És en aquest camp, potser, on els mètodes cinètics han adquirit més importància: han assolit una posició preponderant dins l'anàlisi de traces per llur eficàcia i, sobretot, pels límits de detecció extrema que permeten assolir a causa del gran *poder d'amplificació química* dels catalitzadors, que fa que sigui a voltes extraordinàriament petita la concentració de catalitzador necessària per fer reaccionar una quantitat apreciable de substància. Així, existeixen, d'una banda, algunes reaccions de reconeixement qualitatiu basades en reaccions catalítiques que compten entre les més sensibles conegudes i, d'altra banda, alguns mètodes catalítics quantitatius amb els quals, tal com serà descrit posteriorment, hom aconsegueix determinar concentracions de l'ordre de 10^{-5} μg/ml a 10^{-6} μg/ml. Només els mètodes d'activació per neutrons i alguns d'espectrometria d'emissió o de fluorescència assoleixen una sensibilitat comparable, mentre que la de la majoria dels mètodes absorciomètrics és molt més reduïda.

A més dels mètodes basats en la mesura de l'efecte catalític primari, existeixen altres mètodes cinètics de determinació de substàncies que modifiquen l'activitat d'un catalitzador: els anomenats activadors (i promotors) i els inhibidors.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Aquests mètodes es basen en la mesura de la variació de la velocitat d'una reacció catalitzada. Molts d'ells serveixen per l'anàlisi de substàncies orgàniques i d'anions inorgànics, que ordinàriament no tenen activitat catalítica, amb els baixos límits de detecció o determinació i amb la gran sensibilitat dels mètodes catalítics.

Un dels problemes més difícils amb què topa l'analista és el de resoldre mescles complexes de constituents estretament relacionats químicament, com poden ser, per exemple, els membres de determinades sèries homòlogues de compostos orgànics. Per a l'anàlisi d'aquestes mescles mitjançant mètodes d'equilibri hom ha de recórrer o bé a la separació dels constituents o bé a l'emmascarament químic de tots ells, menys d'aquell que hom ha d'analitzar, enfront de l'acció del reactiu analític. Un emmascarament efectiu consisteix a desplaçar fortament els equilibris de les reaccions dels composts interferents amb un o amb diversos reactius emmascarants, mentre que la reacció d'aquests amb l'ió o el compost problema es manté desplaçada en sentit contrari. La situació dels equilibris depèn de propietats termodinàmiques de les substàncies que varien gradualment i comparativament poc al llarg d'una sèrie homòloga o d'una família d'ions, raó per la qual moltes vegades resulta impossible d'aconseguir l'emmascarament en el grau necessari. Anàlogament, els paràmetres responsables de les separacions (els coeficients d'extracció líquid-líquid, els coeficients de distribució cromatogràfics, la solubilitat dels precipitats, etcètera) són dependents directament o indirectament de les esmentades propietats termodinàmiques. En canvi, els mètodes cinètics d'anàlisi fan ús d'un paràmetre, la velocitat de reacció, que depèn d'un grup de propietats moleculars diferent del de les esmentades propietats termodinàmiques, i que pot donar lloc a tipus de comportaments molt diferents. Així, ha resultat que el problema de l'anàlisi de moltes mescles que són difícils de separar —i àdhuc impossibles de separar, malgrat la potència d'alguns dels mètodes de separació desenvolupats darrerament, com els cromatogràfics— ha pogut ser resolt amb elegància mitjançant els mètodes cinètics. Només cal que existeixi una petita diferència molecular entre dues substàncies molt semblants i de propietats químiques pràcticament idèntiques, per tal que existeixi alguna diferència entre llurs velocitats de reacció amb un reactiu comú. Els mètodes que permeten determinar els constituents d'una mescla a partir precisament de la mesura d'aquestes diferències de velocitat són anomenats *mètodes cinètics diferencials*. Són d'un valor únic, per exemple, en l'anàlisi de polímers i d'elastòmers, ja que són els únics mètodes que permeten la determinació separada de grups funcionals iguals units a posicions diferents d'una mateixa macromolècula, cas en el qual la separació és evidentment impossible.

Ara bé, per tal que sigui possible l'anàlisi seqüencial per mètodes cinètics de dos o de tres constituents d'una mescla, sense separació prèvia, cal que les constants de velocitat de les reaccions d'aquests constituents amb el reactiu comú siguin suficientment diferents. Si

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

les reaccions són de primer ordre, les constants han de diferir, en general, per un factor de 10, encara que en alguns casos, com veurem després, és possible treure partit de reaccions amb constants de velocitat encara més pròximes àdhuc (fins a valors del quocient de les constants iguals a 2).

Una característica desfavorable, ja esmentada abans, dels mètodes cinètics d'anàlisi ve determinada pel fet que, essent realitzades les mesures en un sistema dinàmic, la qualitat dels resultats depèn de la precisió en la determinació del temps i depèn a més de tots aquells factors que influeixen sobre la velocitat de transformació del sistema. Si hom vol obtenir resultats reproduïbles cal controlar rigorosament els múltiples factors dels quals depèn la velocitat de reacció: la *temperatura*, la *presència d'impureses* (en el problema i en els reactius), la *composició global* del sistema, el *pH*, la *força iònica*, la *natura dels solvents*, entre d'altres. És precisament la dificultat d'aquest control qui ha motivat en el passat que la precisió i l'exactitud dels resultats obtinguts per aquests mètodes moltes vegades no fossin gens satisfactòries. Actualment, això ha deixat d'ésser un problema important gràcies a la introducció i generalització de les tècniques modernes del control o de la instrumentació. Els ordinadors petits de laboratori comencen a permetre l'ús de procediments cinètics totalment automatitzats en el treball de rutina. Els aparells d'anàlisi automàtica en flux continu ja existents en el comerç s'adapten perfectament també als procediments cinètics d'anàlisi. Tractarem a continuació dels procediments experimentals de determinació, amb finalitats analítiques, de la velocitat de les reaccions químiques, o de llur grau d'avançament. Veurem que, malgrat tot, són procediments que exigeixen una instrumentació relativament senzilla i que no solament són fàcils d'automatitzar, sinó també d'incloure en els mateixos processos continus de producció industrial amb finalitats de control analític directe.

6.2 *Procediments experimentals*

Existeixen diversos tipus de procediments experimentals de determinació de la velocitat d'una reacció, amb finalitats analítiques. Alguns d'aquests procediments són aplicables d'un mode general. Els resultats de les mesures, però, han d'ésser sotmesos a tractaments matemàtics diferents segons l'ordre de la reacció, segons siguin presents o no catalitzadors, activadors o inhibidors, i segons quina sigui la raó de les concentracions de la substància problema i el reactiu.

Discutim a continuació alguns d'aquests procediments experimentals i d'aquests tractaments matemàtics. La discussió vindrà completada més endavant, en la secció que tractarà dels mètodes cinètics diferencials.

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

6.2.a *Reaccions no catalitzades*

6.2.a.1 *Procediment directe.* Les equacions de la cinètica química que fan possible el càlcul de la concentració inicial de la substància problema, a partir del coneixement de la velocitat de reacció, són diferents segons quin sigui l'ordre de la reacció estudiada. Com hem vist a 1.7, si una substància A reacciona amb un reactiu R i dóna un producte P segons la reacció de primer ordre: $A \rightarrow P$, o en presència d'un excés prou gran d'R, segons la reacció de pseudo-primer ordre: $A + R \rightarrow P$, la velocitat de reacció ve donada per:

$$v = -\mathrm{d}[A]_t/\mathrm{d}t = k_A[A]_t \qquad (6.1)$$

on el subíndex t indica que les concentracions són les presents després d'un temps de reacció t.

La integració d'aquesta equació entre el temps $t = 0$ i un temps t qualsevol dóna:

$$\ln[A]_t = \ln[A]_0 - k_A t \qquad (6.2)$$

o, passant aquest resultat a la forma exponencial:

$$[A]_0 = [A]_t \exp(k_A t) \qquad (6.3)$$

Si no hi ha l'esmentat excés de reactiu R, la reacció $A + R \rightarrow P$ és de segon ordre, i la seva velocitat és:

$$v = -\mathrm{d}[A]_t/\mathrm{d}t = k'_A[A]_t[R]_t \qquad (6.4)$$

que, integrada anàlogament, dóna:

$$\left[1/([R]_0 - [A]_0)\right] \ln([A]_0[R]_t/[A]_t[R]_0) = k'_A t \qquad (6.5)$$

mentre que si la reacció de segon ordre és de la forma $2A \rightarrow P$, l'expressió de la velocitat és:

$$v = -\mathrm{d}[A]_t/\mathrm{d}t = k''_A[A]_t^2 \qquad (6.6)$$

i la forma integrada corresponent és:

$$(1/[A]_t) - (1/[A]_0) = k''_A t \qquad (6.7)$$

Són obtingudes expressions anàlogues, corresponentment més complicades, per a les reaccions d'ordres superiors.

En la pràctica, hom mesura la variació de la concentració del reactant A al llarg del temps, o, millor, la variació d'alguna propietat que depengui d'aquella concentració i que sigui fàcil de mesurar en funció del temps. A voltes, resulta més còmode mesurar una propietat que sigui funció de la concentració del producte format P; hom pot procedir indistintament ja que $[A]_t$ i $[P]_t$ estan relacionats sempre per una expressió senzilla que depèn de l'estequiometria de la reacció. Si, per exemple, de la reacció d'un mol d'A es formen p mols

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

de P, es compleix que: $[P]_t = ([A]_0 - [A]_t)p = c - p[A]_t$, essent c una constant.

Segons les equacions diferencials anteriors, (6.1, 6.4 o 6.6), la representació gràfica d'$[A]_t$ (o la de $[P]_t$, si fa el cas) en funció de t és una corba el pendent de la qual a cada punt és igual a la velocitat de reacció en el moment t considerat. Hom aconsegueix la major simplicitat dels càlculs i de les representacions gràfiques quan la reacció estudiada és de primer ordre. Quan cal basar l'anàlisi en reaccions d'ordre superior al primer, hom sol adaptar les condicions experimentals, si és possible, per tal de reduir la reacció a un comportament de primer ordre (és a dir, per tal de convertir-la en una reacció de pseudoprimer ordre respecte del constituent mesurat).

Si allò que interessa trobar és el valor de la constant de velocitat k_A (valor que, en moltes reaccions catalítiques, és directament proporcional a la concentració de catalitzador), cal procedir a la representació gràfica de les expressions integrades anteriors, (6.2, 6.5 o 6.7). En les reaccions de primer ordre, per exemple, hom representa $\log [A]_t$ en funció de t: resulta una recta de pendent igual a la constant buscada, canviada de signe. Tanmateix, seria més exacte procedir per ajustament matemàtic dels punts de la corba exponencial.

La presa de les mesures necessàries per procedir al tractament descrit es pot realitzar, per exemple, seguint el procediment clàssic ben conegut de les pràctiques docents habituals de l'assignatura de Química Física: hom pren mostres del recinte de reacció després d'intervals de temps definits; en les mostres preses hom interromp la reacció bruscament mitjançant algun dels artificis usuals (per congelació de l'estat assolit refredant ràpidament, per canvi de solvent, per addició d'un excés d'algun reactant interferent o del reactiu valorant, etc.), i hom procedeix després a la determinació final del total de producte format o del total de reactant original romanent; a partir dels successius resultats en funció del temps hom determina la velocitat de la reacció. Hom opera altres vegades amb més simplicitat realitzant lectures a temps definits d'una propietat física del sistema en reacció (mesures manomètriques si la reacció és entre gasos, lectures d'activitat òptica o índex de refracció o altres per a reaccions en solució).

Aquest procediment, tal com acaba d'ésser descrit, és llarg i laboriós i, pròpiament, no té interès per a l'anàlisi moderna. Però, en canvi, aprofitant els avantatges de l'anàlisi instrumental pot ser agilitzat notablement. Així, si hom adopta com a recinte de reacció la cella d'un espectrofotòmetre o un vas de conductivitat o una cel·la polarogràfica, les lectures de la concentració (o d'un paràmetre que sigui funció de la concentració) poden ser fetes fàcilment a intervals fixats i, àdhuc, de manera contínua. Si hom procedeix, a més, al registre gràfic en funció del temps de la variació de la propietat químicofísica característica de la substància que hom estudia, és obtinguda

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

fàcilment una corba el pendent de la qual a cada valor del temps és igual a la velocitat de reacció en aquell moment. Amb aparells registradors adaptats per donar directament la primera derivada de la funció d'entrada, hom obté encara més directament els successius valors de la velocitat al llarg del temps.

Ara bé, hom no ha d'oblidar que el problema plantejat és el de trobar la concentració inicial de la substància objecte de l'anàlisi. Amb els procediments directes descrits hom obté molta més informació que l'estrictament necessària per fer l'anàlisi quantitativa. En realitat, per a l'anàlisi d'un sol constituent ha d'ésser suficient una sola dada cinètica, per a la de dos constituents ho han de ser dues dades cinètiques, o bé el coneixement de la quantitat inicial total i una dada cinètica. Això vol dir que, amb finalitats analítiques, la tècnica experimental pot ser simplificada en gran mesura en relació amb la dels procediments directes descrits, que conserven tot llur valor en la solució dels problemes químico-físics de determinació de constants de velocitat i d'aclariments de mecanismes de reacció.

Amb finalitats analítiques hom sol emprar algun dels procediments descrits a continuació.

6.2.a.2 *Procediments derivatius basats en la velocitat inicial.* Per determinar únicament la velocitat inicial d'una reacció química hom pot posar en una forma més útil les equacions cinètiques anteriors, 6.1, 6.4 o 6.6, fent $[A]_t = [A]_0 - x$, i tenint en compte que el grau d'avançament de la reacció serà petit si el temps roman pròxim a zero. Per exemple, per a una reacció de primer ordre hom tindrà:

$$v_i = dx/dt = k_A([A]_0 - x) \cong k_A[A]_0 \qquad (6.8)$$

expressió que per integració dóna:

$$x \cong k_A[A]_0 t \qquad (6.9)$$

L'expressió general de la velocitat inicial, per a una reacció qualsevol, seria:

$$v_i = dx/dt = k\Pi[A_i]_0^{n_i} \qquad (6.10)$$

on A_i representa cadascun dels reactants en joc i n_i és l'ordre de reacció respecte del reactant i. Per aplicar aquesta equació 6.10) a la determinació de la concentració inicial del reactant problema, sigui aquest A_j, cal introduir en el recinte de reacció tots els altres en un excés suficientment gran per poder suposar llur concentració constant durant el període de mesura. Amb aquests factors constants, l'equació anterior esdevé:

$$v_i = dx/dt = k'[A_j]_0^{n_j} \qquad (6.11)$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

La situació més avantatjosa es troba a la pràctica quan la reacció és de primer ordre respecte al component A_j, cas en què són aplicables les equacions (6.8 i 6.9). No obstant això, també són útils les reaccions de segon i de tercer ordre. És interessant ajustar les condicions experimentals, especialment l'interval de temps de mesura, per tal que l'ordre de reacció es mantingui en el pseudo-primer ordre i no arribi a ésser alterat per complicacions del mecanisme degudes a reaccions inversa, col·laterals o secundàries.

Els mètodes emprats per a la determinació de la velocitat inicial d'una reacció es poden classificar en dos grups: els de punt únic i els de dos punts. El mètode de punt únic per excel·lència és el de determinació de la derivada a l'instant inicial de la funció que relaciona la concentració d'A_j amb el temps. Per mesurar aquesta concentració hom pot seguir instrumentalment el valor de qualsevol propietat física L que depengui d'ella. En els mètodes de dos punts hom manté constant un dels dos valors: ΔL (mètodes a temps variable) o Δt (mètodes a temps prefixat) i mesura experimentalment la variació de l'altre; hom troba la velocitat com a raó de $\Delta L/\Delta t$.

a) *Mètode de punt únic.* Hom mesura directament la derivada respecte del temps del senyal mesurat, immediatament després de barrejar els reactants ($t \cong 0$) o a un temps especificat finit després de barrejar-los, però abans no hagi variat apreciablement la concentració dels reactants. El senyal mesurat pot ésser el d'una propietat física de la substància problema, que es desviarà molt poc del seu valor inicial durant el període de mesura, o el d'una propietat de la substància producte de la reacció, que augmentarà molt poc a partir de zero durant aquell període. Ambdós casos imposen exigències diferents però estrictes sobre la reproductibilitat i la sensibilitat dels instruments de mesura.

La proporcionalitat entre v_i (que és la derivada en el punt inicial de la corba cinètica dibuixada amb les lectures del paràmetre L en funció del temps) i la concentració inicial de la substància problema és vàlida tant si la corba cinètica és lineal com si no ho és. En aquest cas, de corba no lineal, cal fer la mesura sempre a un temps donat constant després de l'inici de la reacció, per tal d'assegurar la constància del factor de proporcionalitat.

b) *Mètodes de dos punts*

Mètode a temps variables. En aquest mètode hom mesura el temps Δt necessari perquè tingui lloc un canvi prefixat ΔL del paràmetre que hom segueix. És denominat a voltes, per tant, mètode a grau de reacció prefixat o a grau d'avançament prefixat. Basat en la mesura d'un temps, rep també el nom de mètode cronomètric.

Fent a l'equació (6.11) la velocitat inicial de la reacció igual

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

aproximadament a la raó $\Delta L/\Delta t$, i prenent en aquest tipus de mètode un ΔL constant, resulta:

$$1/\Delta t = k''[A_j]_0^{n_j} \qquad (6.12)$$

expressió que posa de manifest que la concentració inicial (si la reacció és de primer ordre) o la seva potència n_j-èssima, (si no ho és) és inversament proporcional a l'interval de temps mesurat.

Com indica la figura 6.1, quan creix la concentració inicial de substància problema ($c_2 > c_1$ a la figura) creix el pendent de la corba cinètica ($\alpha_2 > \alpha_1$) i l'interval de temps mesurat decreix, de manera que hom assoleix un límit màxim de la concentració a partir del qual el mètode perd tota sensibilitat a ulteriors variacions de la concentració si no són emprats mecanismes insòlits de mesura de temps.

Cal remarcar que la figura 6.1 representa el cas usual en què el valor de ΔL no és determinat a partir del valor inicial d'L, sinó a partir d'un valor posterior en un cert interval de temps després de l'inici de la reacció. És aquest, en efecte, el cas usual ja que, havent d'ésser obtinguda la mescla eficient dels reactants, resulta generalment molt difícil de precisar exactament l'instant inicial de la reacció i de fer-hi les lectures. Cal demostrar, doncs que els valors de ΔL i Δt presos després d'un temps t_1 d'iniciada la reacció valen també per al càlcul de la concentració inicial. Farem la demostració per a una reacció de primer ordre.

Segons l'equació (6.3), els valors de la concentració després dels temps t_1 i t_2 vénen donats respectivament per $[A]_0 \exp(-k_A t_1)$ i per $[A]_0 \exp(-k_A t_2)$. El valor de $\Delta[A]$, proporcional a ΔL, serà doncs:

$$\Delta[A] = [A]_{t_2} - [A]_{t_1} = [A]_0 (e^{-k_A t_2} - e^{-k_A t_1}) \qquad (6.13)$$

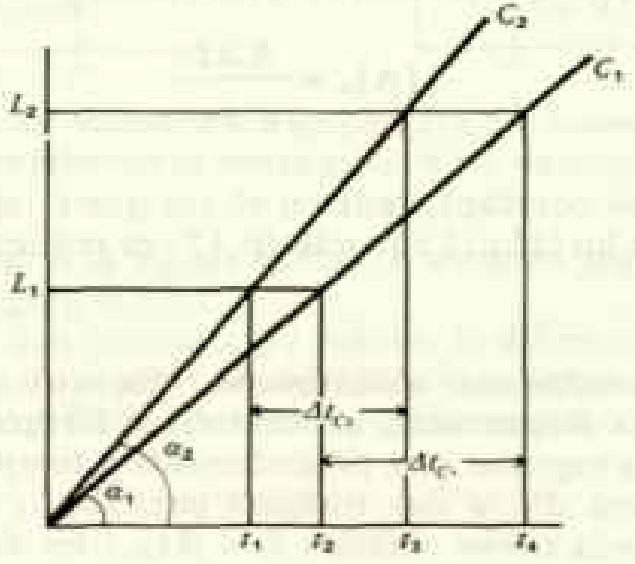


Figura 6.1 Principi del mètode a temps variable.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

i la concentració inicial vindrà donada per:

$$[A]_0 = \frac{K\Delta L}{e^{-k_A t_2} - e^{-k_A t_1}} \qquad (6.14)$$

Desenvolupant en sèrie segons McLaurin les dues exponencials que figuren en el denominador, i negligint els termes de grau superior al primer (cosa factible sempre que $k_A t_2$ i $k_A t_1$ siguin prou petits), resulta:

$$[A]_0 = \frac{K\Delta L}{k_A(t_2 - t_1)} = K'' \frac{1}{\Delta t} \qquad (6.15)$$

expressió vàlida, amb l'aproximació indicada, sigui quin sigui el valor de t_1, diferent o no de zero.

Mètode a temps prefixat. En aquest tipus de mètode hom mesura la variació del paràmetre L durant un interval de temps Δt prefixat, pròxim a l'inici de la reacció encara que no necessàriament comptat a partir de l'instant inicial. A partir de l'equació 6.11, i amb la mateixa aproximació anterior de fer $v_i \cong \Delta L/\Delta t$, i prenent ara Δt = constant, resulta:

$$\Delta L = k'''[A_f]_0^n \qquad (6.16)$$

expressió que indica, per a una reacció de primer ordre, la proporcionalitat directa que existeix entre la concentració inicial i la variació ΔL que hom mesura. La figura 6.2 aclareix el principi del mètode.

Hom demostra fàcilment, com en el cas anterior, que no és necessari començar a comptar el temps a partir de l'instant inicial precís per tal que es compleixi la proporcionalitat indicada. En efecte, hom pot posar l'equació (6.14) en la forma:

$$[A]_0 = \frac{K\Delta L}{e^{-k\Delta t}} \qquad (6.17)$$

Si $\Delta t = t_2 - t_1$ és constant, tant en el cas que t_1 sigui igual a t_0 com en el cas que no ho sigui, l'equació (6.17) es redueix directament a la 6.16.

6.2.a.3 *Procediments d'integració.* És molt emprat, ja que té alguns avantatges importants, un mètode d'integració que pot ésser considerat un cas especial dels procediments a temps prefixat. En lloc de fer les mesures d'L a dos instants precisos t_1 i t_2, hom integra dues porcions de la corba cinètica $L = f(t)$, i les dues àrees obtingudes es resten. Les dues integrals es fan sobre dos intervals de temps iguals, Δt, que poden ésser l'un a continuació de l'altre, sense interup-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

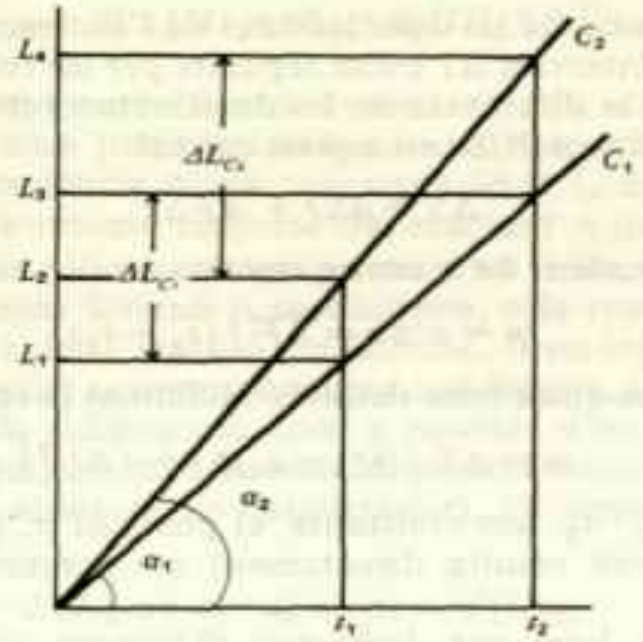


Figura 6.2 Principi del mètode a temps prefixat.

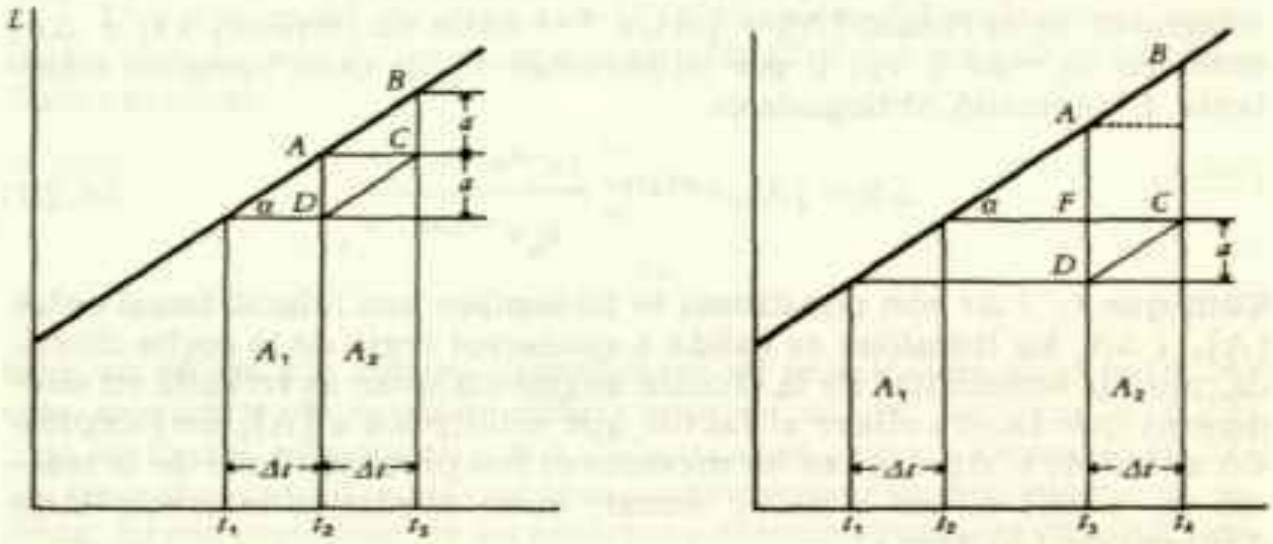


Figura 6.3 Principi del mètode d'integració: (a) a dos intervals de temps consecutius; (b) a dos intervals de temps separats per un temps mort t_3-t_2.

ció (cas representat a la figura 6.3.a), o separats per un cert període, $t_3 - t_2$ (cas de la figura 6.3.b).

En el cas de dos intervals Δt seguits, la diferència entre les dues integrals és igual a la superfície $ABCD$ (veure figura 6.3.a) que designarem per $\Delta S = a\Delta t$. El pendent de la corba cinètica és:

$$p = \operatorname{tg}\alpha = a/\Delta t = \Delta S/(\Delta t)^2 \qquad (6.18)$$

i com que Δt és constant, el pendent de la corba cinètica, igual a la velocitat de reacció, resulta proporcional a l'increment d'àrea mesu-

UAB Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General CEDOC

rat, o a la diferència de les dues lectures de l'accessori integrador.

Si els dos intervals Δt estan separats per un temps $t_3 - t_2$ (vegeu la figura 6.3.b), la diferència de les dues lectures de l'integrador, ΔS, igual a la superfície $ABCD$, en aquest cas val:

$$\Delta S = a\Delta t + \overline{AF}\Delta t ,$$

mentre que el pendent de la corba cinètica és:

$$p = a/\Delta t = \overline{AF} / (t_3 - t_2) ,$$

expressions de les quals hom dedueix fàcilment la següent relació:

$$p = \Delta S / [(t_3 - t_2)\Delta t + (\Delta t)^2] . \qquad (6.19)$$

Com que Δt i $t_3 - t_2$ són constants, el pendent p, igual a la velocitat de reacció, també resulta directament proporcional a l'increment d'àrea mesurat.

En realitat, hom pot demostrar fàcilment, per a reaccions de primer ordre, que la concentració inicial és directament proporcional a l'increment d'àrea ΔS mesurat. En efecte, en el cas d'operar en dos intervals Δt seguits, hom pot obtenir analíticament el valor de ΔS per integració de la funció $[A]_t = [A]_0 e^{-k_A t}$ entre els límits t_1 i $t_1 + \Delta t$ i entre els $t_1 - \Delta t$ i t_1, i, per substracció de les dues integrals resultants. L'expressió obtinguda és:

$$\Delta S = [A]_0 e^{-k_A t_1} \frac{(e^{-k_A t} - 1)^2}{k_A e^{-k_A \Delta t}} \qquad (6.20)$$

Com que t_1 i Δt són constants, hi ha sempre una relació lineal entre $[A]_0$ i ΔS. La linealitat és vàlida a qualsevol regió de la corba cinètica, però la sensibilitat de la tècnica augmenta quan es treballa en condicions que facin créixer el factor que multiplica a $[A]_0$ en l'expressió anterior, o sigui, quan les mesures es fan prop de l'inici de la reacció (t_1 petit) o, per a un t_1 donat, quan es prenen intervals llargs d'integració (Δt gran).

6.2.b Reaccions catalitzades

Sigui $A + X \xrightarrow{C} P$ la reacció catalitzada el curs de la qual hom segueix per tal de determinar la concentració de la substància C amb activitat catalítica. A és el reactant del qual hom mesura la variació de concentració al llarg del temps, X representa els altres reactants presents en excés i P els productes de la reacció. Aquesta reacció rep el nom de *reacció indicadora* (de C). Una expressió general de la seva velocitat, que té en compte les contribucions independents de la reacció no catalitzada i de la catalitzada a la velocitat global total, és la següent:

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$$v = -\mathrm{d}[\mathrm{A}]/\mathrm{d}t = (k_0 + k_C[\mathrm{C}]_0)[\mathrm{A}]^{n_A}, \qquad (6.21)$$

on k_0 és la constant específica de velocitat de la reacció no catalitzada, l'expressió entre parèntesi és la constant específica de velocitat de la reacció en presència d'una concentració $[\mathrm{C}]_0$ de catalitzador, i n_A és l'ordre de la reacció respecte del reactant A que hom segueix. Aquesta equació és vàlida a temps pròxims a $t = 0$ i, en general, sempre que les reaccions laterals o secundàries, o la reacció inversa, no afectin la velocitat de la reacció catalitzada. A un temps t qualsevol, mentre es compleixin aquestes darreres condicions, i si k_0 és pròxim a zero o se'n fa la substracció com a resultat d'un assaig en blanc (dels resultats obtinguts amb la reacció catalitzada es resten els resultats obtinguts en absència de catalitzador), l'expressió (6.21) es redueix a la següent:

$$-\Delta[\mathrm{A}]/\Delta t \cong -\mathrm{d}[\mathrm{A}]/\mathrm{d}t = k'[\mathrm{C}]_0, \qquad (6.22)$$

que inclou en la constant k' el factor dependent de la concentració del reactant A, suposada pràcticament constant durant el període Δt de mesura.

Una expressió idèntica a la (6.22) resulta del tractament matemàtic més rigorós de les reaccions catalitzades que segueixen el mecanisme general:

$$\mathrm{C} + \mathrm{A} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{CA} \qquad (6.23)$$

$$\mathrm{CA} + \mathrm{X} \xrightarrow{k_3} \mathrm{P} + \mathrm{C} \qquad (6.24)$$

tant en el cas que l'etapa determinant de la velocitat sigui la (6.24) (cas anomenat de quasi-equilibri) com en el que ho sigui la (6.23) (cas de l'estat estacionari). No s'adapten, en canvi, a l'equació (6.22) les reaccions catalitzades que transcorren segons un mecanisme en cadena. El cas particular de les reaccions enzimàtiques serà discutit posteriorment.

L'equació (6.22) posa de manifest que per determinar la concentració d'un catalitzador són aplicables a les reaccions catalitzades (mentre compleixin l'esmentada equació) tots els procediments descrits anteriorment. Quan no són vàlides les simplificacions que condueixen a l'equació (6.22) i hom ha de basar l'anàlisi en l'equació (6.21) hom pot recórrer als procediments descrits a continuació.

6.2.b.1 *Procediments d'integració*

A temps prefixat. La integració de l'equació cinètica 6.21 al llarg d'un interval de temps finit, encara que no necessàriament petit, $\Delta t = t_2 - t_1$ (on t_1 pot ésser igual a zero o no ésser-ho) condueix fàcilment a l'expressió:

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$$\frac{2.303\Delta\log[A]}{k_C\,\Delta t} - \frac{k_0}{k_C} = [C]_0 \,. \qquad (6.25)$$

En un mètode a temps prefixat els valors d'[A] són mesurats en els extrems d'un interval Δt constant; així, hom pot posar:

$$[C]_0 = \alpha(\Delta\log[A]) - \beta \,. \qquad (6.26)$$

on $\alpha = 2.303/k_C\,\Delta t$ i $\beta = k_0/k_C$ són constants. Hom podrà, doncs, construir fàcilment una corba de calibració a partir de les solucions preparades amb una concentració $[A]_1$ constant i concentracions inicials de catalitzador $[C]_0$ variables i perfectament conegudes. La representació gràfica de $\log[A]_2$ en funció d'aquests valors de $[C]_0$ donarà, segons l'equació (6.26), una línia recta (almenys dins un interval limitat de concentracions de catalitzador) que servirà per a la lectura de $[C]_0$ en el problema a partir de la mesura de $\log[A]_2$ en la solució preparada amb el problema.

A temps variable. En un mètode a temps variable hom mesura l'interval de temps necessari per a l'evolució del senyal entre dos valors finits, constants i preestablerts, corresponents a concentracions $[A]_1$ i $[A]_2$. L'equació (6.25) en aquest cas es transforma en:

$$[C]_0 = (Y / \Delta t) - \delta \,, \qquad (6.27)$$

on $Y = 2.303(\Delta\log[A])/k_C$ i $\delta = k_0/k_C$. Per a la realització pràctica d'aquest mètode hom construeix una corba de calibració de $(1/\Delta t)$ en funció de $[C]_0$ a partir d'una sèrie de solucions preparades com en el cas anterior, amb concentracions diverses i ben conegudes de catalitzador.

6.2.b.2 *Procediments basats en les corbes cinètiques: Mètode de les tangents.*

Segons quin sigui l'ordre de reacció respecte de l'espècie química la concentració de la qual hom segueix (espècie designada per A), serà diferent el tipus de gràfic que caldrà usar. Si la reacció de l'espècie A és de primer ordre, o de pseudo-primer ordre, la representació gràfica de $\log[A]_t$ en funció del temps (cf. equació 6.2) donarà una família de línies rectes el pendent de les quals estarà relacionat linealment amb la concentració de catalitzador present a cadascuna de les solucions patró sobre les quals han estat fetes les mesures. Amb els valors dels pendents i les concentracions $[C]_0$ corresponents hom construeix fàcilment la corba de calibració.

Per construir aquesta corba hom pot seguir la tècnica següent: es mesura l'angle format per cadascuna de les rectes (obtingudes a partir de solucions amb diferents concentracions de catalitzador, co-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

negudes) amb la recta corresponent a l'assaig en blanc (que és l'obtinguda amb la reacció sense catalitzador). Per mesurar aquests angles només cal dibuixar un segment petit de cada corba cinètica. Hom pren les tangents d'aquests angles per construir la corba de calibració en funció de $[C]_0$. Aquest mètode és emprat sovint, i és anomenat *mètode de les tangents.*

6.2.b.3 *Procediments basats en la mesura del període d'inducció.*

Existeixen moltes reaccions catalitzades de mecanismes complexos que presenten un període d'inducció, més o menys llarg, la durada del qual és funció de la concentració de catalitzador present. Per a moltes d'aquestes reaccions val l'expressió empírica:

$$[C]_0 = \psi / t_i + \phi \qquad (6.28)$$

en la qual ψ i ϕ són constants, i t_i és el període d'inducció.

En altres sistemes, l'equació empírica pren la forma:

$$[C]_0 = \vartheta / (t_i)^2 \qquad (6.29)$$

en la qual ϑ és una constant.

Encara que aquestes expressions suggereixen una adaptació fàcil a aquest tipus de reaccions del procediment d'anàlisi a temps variable descrit abans, les aplicacions analítiques d'aquestes reaccions són relativament escasses, excepte les derivades del conegut "efecte Landolt".

6.2.c Reaccions enzimàtiques

Les reaccions enzimàtiques són un cas particular de les reaccions catalitzades. En general, segueixen el mecanisme anomenat de Michaelis-Menten (com s'ha vist en el capítol 4):

$$E + S \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_3} P + E \,. \qquad (6.30)$$

S representa el substrat, E l'enzim i P el producte final. Aquest mecanisme és anàleg a l'indicat abans a les equacions (6.23) i (6.24) i es pot sotmetre a un tractament matemàtic segons la teoria de l'estat estacionari, del qual tractament hom dedueix la següent expressió de la velocitat inicial de la reacció,

$$v_i = -\mathrm{d}[S]/\mathrm{d}t = k_3[S]_0[E]_0 / (K_M + [S]_0). \qquad (6.31)$$

on K_M és la constant de Michaelis, igual a $(k_2 + k_3)/k_1$. Si hom pren

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

valors molt grans de la concentració de substrat, de manera que $[S]_0 \gg K_M$, la velocitat inicial tendeix a un valor màxim (constant a $[E]_0$ constant) donat per:

$$v_{màx} = k_3[E]_0. \tag{6.32}$$

Hom pot expressar la velocitat inicial de la reacció enzimàtica en funció d'aquesta velocitat màxima:

$$v_i = v_{màx}[S]_0 / (K_M + [S]_0). \tag{6.33}$$

Les equacions (6.31) o (6.33) són representades a la figura 6.4, en la qual hom pot veure que K_M és numèricament igual a la concentració de substrat per a la qual la velocitat inicial de la reacció és igual a la meitat de la velocitat màxima definida abans. Per tal que les equacions de Michaelis-Menten siguin aplicables cal que només intervingui en la reacció un sol substrat, que es pugui definir experimentalment la velocitat inicial i que les condicions del sistema siguin constants durant les mesures.

Tots els procediments descrits anteriorment per a la determinació dels catalitzadors poden ser aplicats a les reaccions enzimàtiques. És emprat freqüentment el mètode de la derivada per a la determinació de la velocitat inicial, encara que ha estat demostrat a partir de consideracions teòriques i experimentals, que el mètode a temps variable és el que dóna millor resultat per a la determinació d'un catalitzador, inclòs en el cas d'un enzim.

La corba representada en la figura 6.4 posa de manifest una regió pràcticament lineal, per a valors d'$[S]_0$ suficientment menors que K_M. Aquesta serà la regió analítica si el problema plantejat és el de la determinació d'un substrat. Aquesta aplicació de les reaccions

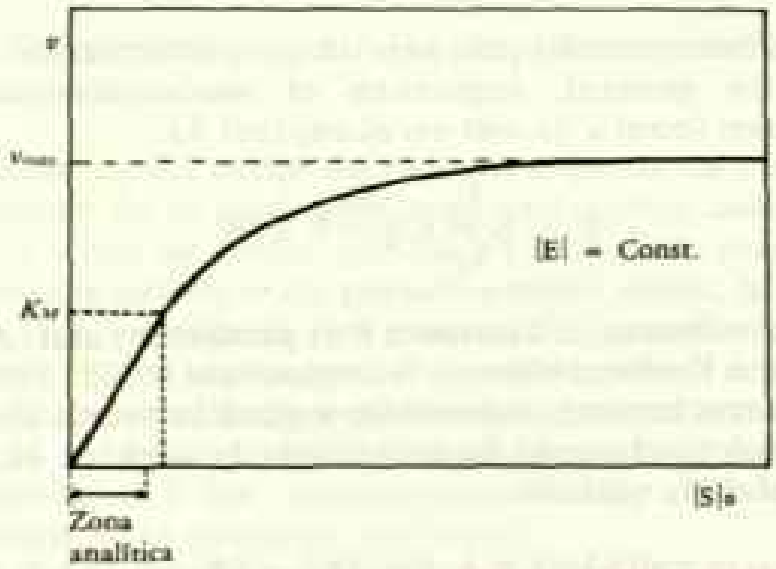


Figura 6.4 Cinètica d'una reacció enzimàtica segons Michaelis-Menten: determinació de substrats.

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

enzimàtiques a l'anàlisi quantitativa dels substrats és freqüent, a causa de la característica de gran selectivitat (i en molts casos, especificitat) dels enzims en relació als substrats sobre els quals actuen.

Si el problema analític és el de determinar la concentració (o millor dit, l'activitat) d'un enzim, l'equació (6.32) indica que cal mesurar la velocitat inicial a la zona de saturació enzimàtica, és a dir, en presència d'excessos grans de substrat, per tal que la velocitat inicial mesurada sigui $v_{màx}$, proporcional a la concentració d'enzim. Cal procedir igualment quan hom vol determinar substàncies amb efectes activadors o inhibidors sobre un enzim donat. Les corbes de calibració (que solen presentar una regió rectilínia suficient per a les finalitats pràctiques) seran, en el primer cas, les $v_{màx}$ en funció d'$[E]_0$ (a $[S]_0$ constant i suficientment gran), i, en el segon cas, les de $v_{màx}$ (a $[E]_0$ i $[S]_0$ constants) en funció de la concentració d'activador o d'inhibidor.

6.3 *Realització de les mesures experimentals*

Per realitzar un mètode cinètic d'anàlisi cal, doncs, efectuar mesures experimentals per a la determinació de la concentració del reactant A o de la d'un producte P de la reacció, o bé d'una manera contínua durant un cert interval de temps, o bé discontínuament, en dos instants definits, que poden ésser a dos valors prefixats del temps o a dos valors prefixats de la concentració mateixa, en el qual caldrà disposar d'accessoris per a la mesura exacta del temps.

Per fer les mesures hom escull el reactant A o un producte P de la reacció segons criteris analítics d'ordre pràctic, exclusivament: serà elegit el reactant o un producte segons quin sigui determinable amb més facilitat, i ho sigui amb més sensibilitat i amb un límit de detecció menor.

En el cas que ni la determinació quantitativa del reactant ni la de cap dels productes sigui realitzable fàcilment, o no pugui ésser-ho amb la sensibilitat i el límit de detecció exigibles, hom fa ús aleshores d'una *reacció acoblada*. Aquest és, per exemple, el cas d'alguns mètodes catalítics basats en reaccions redox i el de moltes reaccions enzimàtiques. L'acoblament d'una segona reacció es realitza addicionant al sistema un excés d'una substància capaç de reaccionar amb un dels productes de la reacció primària en estudi segons una reacció ràpida i quantitativa, donant un producte final que compleixi les condicions exigides per a la seva determinació. Per exemple, si un dels productes de la reacció primària és un oxidant, la reacció acoblada pot ésser la d'aquest oxidant amb un excés de la forma reduïda (leuco) d'un colorant. Per oxidació es formarà aquest colorant en la mesura que ho permeti l'evolució de la reacció primària, que és la determinant de la

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

velocitat global del sistema de les dues reaccions. La mesura absorciomètrica del colorant produït no presenta, en general, cap problema.

Per a la determinació del reactant A o del producte (el de la reacció primària o el de la reacció acoblada) hom fa ús generalment de la propietat física o químico-física que pugui ésser seguida més adequadament per algun dels molts mètodes instrumentals d'anàlisi coneguts. Són especialment emprats els mètodes absorciomètrics, alguns mètodes electroanalítics (com el conductimètric i l'amperimètric), els fluorimètrics, els entalpimètrics, els radioquímics, i molts d'altres. Hom ha emprat també en connexió amb els mètodes cinètics d'anàlisi, tècniques de mesura de propietats purament físiques de la mostra problema: activitat òptica, índex de refracció, difusió, etc...

Les operacions necessàries per dur a terme una anàlisi per un mètode cinètic poden ésser fetes manualment, semiautomàticament o de mode totalment automàtic.

Són considerats mètodes manuals aquells en els quals la corba cinètica (o la seva porció inicial) es dibuixa bé sigui per punts, bé sigui amb un aparell enregistrador. En el mètode de la derivada cal determinar sobre el gràfic obtingut el pendent de la corba, el més a prop possible de l'inici de la reacció, la qual cosa presenta un cúmul de dificultats; resulten, doncs, molt més fàcils d'execució els mètodes de dos punts. En molts mètodes cinètics hom admet que l'error relatiu comès arriba a ésser àdhuc del 10 %: gran part d'aquest error és resultat de determinar la velocitat sobre corbes cinètiques dibuixades. La precisió i l'exactitud dels mesuraments cinètics augmenten molt si ho fa per mitjans automàtics o semi-automàtics el tractament dels resultats de les mesures.

Els diferents procediments de treball de l'anàlisi cinètica posseeixen característiques ben diferents en relació a la possibilitat de llur automatització, total o parcial. Així, per al càlcul instrumental de la derivada de les mesures cinètiques, el sistema experimental més simple consisteix en un amplificador operacional connectat com a diferenciador: dintre certs límits, el senyal (voltatge) de sortida és proporcional a la derivada del voltatge d'entrada respecte del temps, essent el voltatge d'entrada el senyal rebut del transductor que mesura la propietat L. Aquest sistema és extremadament sensible a les fluctuacions degudes al soroll de fons procedent de l'aparell de mesura, ja que aquest soroll, per feble que sigui, fa oscil·lar el senyal d'entrada al voltant d'un valor mitjà, modificant-ne profundament el pendent en cada instant al llarg del temps. Cal introduir complicacions en el dispositiu experimental que actuin com a filtre del component d'alta freqüència del senyal (és a dir, com a filtre del soroll) o que d'alguna manera facin el sistema derivador insensible a les fluctuacions degudes a aquest soroll.

En canvi, la dificultat primària per automatitzar els mètodes cinètics a temps variable és la introduïda pel càlcul del recíproc de

UAB Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General CEDOC

Δt. Tots els aparells emprats tenen dispositius que engeguen i deturen un rellotge a dos nivells predeterminats dels senyals que dóna el transductor; difereixen, però, en el mètode de càlcul a què és sotmès el temps Δt mesurat. Un tipus d'instruments disposa de circuits per al càlcul de $\log \Delta t$ i per a la derivació d'aquest logaritme; altres fan el càlcul per mitjans potenciomètrics més elaborats.

En la realització pràctica dels mètodes a temps prefixat cal mesurar el valor del paràmetre L a dos temps t_1 i t_2 determinats i conservar fins al temps t_2 el valor llegit a t_1 per procedir a la comparació (substracció) dels dos. Els instruments han d'incloure, doncs, alguna classe de "memòria". En alguns aparells més senzills, hom fa circular al llarg d'un tub a flux continu constant, passant primer per una cel·la d'observació i, després de recórrer una llargària definida de tub, per una segona cel·la. Amb els senyals procedents de les dues cel·les, que corresponen a dues fases diferents de la reacció separades per un interval de temps constant, hom alimenta per exemple un fotòmetre diferencial registrador, de manera que el senyal enregistrat depèn ja directament de ΔL. L'inconvenient pràctic d'aquest tipus d'instrument és el de requerir volums relativament grans de mostra problema i de reactiu.

Els aparells adaptats al treball cinètic pels mètodes integrals exigeixen circuits electrònics integradors i memòries que permetin fer la substracció dels resultats. Altres aparells, en lloc de memòria, disposen d'un convertidor que tradueix el senyal d'analògic a digital: el senyal mesurat en el primer interval de temps és comptat en un computador digital en el sentit dels nombres creixents; el senyal mesurat en el segon interval de temps és comptat en el mateix comptador però en el sentit decreixent. La lectura final d'aquest comptador és, doncs, proporcional al pendent de la corba cinètica.

Quan la tècnica de mesura del paràmetre L és sensible al soroll de fons, els diferents procediments de l'anàlisi cinètica són afectats en diferent grau. Ja hem esmentat la susceptibilitat especial del mètode de la derivada, la utilitat del qual és limitada seriosament quan el soroll de fons és important. Quan es produeix aquest cas, són millors els mètodes de dos punts. En el mètode a temps prefixat, el valor mesurat d'L a cadascun dels temps t_1 i t_2 oscil·la al voltant d'un valor mitjà, introduint un error de l'ordre de l'amplitud del soroll sobreimposat a la corba cinètica. En canvi, en el mètode a temps variable, un pic de soroll pot disparar el relè que detura el rellotge molt abans que el paràmetre L no hagi arribat al valor preestablert, fent perdre tot el sentit al resultat que hom obtingui. La immunitat màxima al soroll la presenta, evidentment, el mètode d'integració, el qual, per la pròpia natura de les mesures, fa la mitjana del soroll (és a dir, l'anul·la) al llarg de cada període d'integració.

Dins l'àmplia sèrie de procediments experimentals emprats per a la utilització analítica de les reaccions en curs, cal fer una distinció entre els *sistemes tancats* i els *sistemes oberts*. Un sistema tancat és

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

aquell en el qual no hi ha intervenció externa durant el transcurs de la reacció i durant la realització de les mesures; no s'hi afegeix reactant ni se n'extreu producte tan bon punt la reacció ha començat. A un *sistema obert*, per contra, s'addicionen reactius i s'eliminen productes durant tot el transcurs de la reacció. Són sistemes oberts els emprats en els mètodes de *flux*, els d'*estat estacionari* i els d'*stat*, que són descrits breument a continuació:

En els mètodes d'*stat* hom imposa arbitràriament un estat donat al sistema (per exemple, un valor del pH) i hom manté constant aquest estat durant tot el transcurs de la reacció mitjançant addicions d'un reactiu. El mateix sistema controla aquesta addició quan la reacció en curs modifica la variable prefixada el senyal analític corresponent comana a la bureta l'addició del reactiu adequat que restableix el valor prefixat de la variable: la velocitat de l'addició del reactiu dóna una mesura de la velocitat de reacció. La variable de comanament és una propietat física del sistema dependent de la concentració d'un reactiu o d'un producte; pot ésser el potencial d'oxidació-reducció (potenciostat), l'absorbància (absorciostat), el corrent de polarització (biamperostat), la quimiluminiscència (luminostat), la calor de reacció (termostat) i, potser la variable més emprada, el pH (pH-stat).

En el mètode de l'*estat estacionari* s'introdueix al sistema un reactant a una velocitat constant. Si a un sistema que conté, per exemple, un reactant A i un catalitzador C de la reacció $A + B \rightarrow P$, s'addiciona a flux constant des d'una bureta de pistó el reactant B, la reacció, que s'inicia a velocitat molt petita perquè la primera addició de B forneix una concentració molt petita d'aquest reactant, es va accelerant a mesura que augmenta en el sistema la concentració de B. Arriba un moment que la reacció assoleix una velocitat suficient per consumir per unitat de temps la mateixa quantitat de B addicionada per unitat de temps per la bureta: aleshores s'estableix un estat estacionari en el qual la concentració de B en el sistema persistirà constant. La mesura d'aquesta concentració estacionària és una mesura de la velocitat de reacció i pot servir com a mesura de la quantitat de catalitzador.

En el *mètode de flux* s'addiciona al sistema la solució del reactant (o solucions dels reactants) i s'elimina un volum igual de la solució reaccionant. Així, a una cambra de mescla s'introdueix a velocitat constant solucions dels reactants A i B i del catalitzador C, i per un tub de flux o tub d'evacuació es deixa sortir d'aquesta cambra la mescla reaccionant. A un punt donat de la longitud del tub d'evacuació es mesura de mode continu alguna propietat del sistema que depengui de la concentració d'algun dels reactants o dels productes. La distància entre la cambra de mescla i el punt de mesurament correspon a un cert temps fix (sempre que la velocitat de flux sigui constant) de mode que el valor mesurat forneix una mesura de la velocitat de reacció i, conseqüentment, de la concentració del catalitzador. En les cel·les de flux de gran capacitat la mescla a fons de les solucions in-

UAB
i Hemeroteca General
CEDOC

jectades es realitza en la mateixa cel·la, i és també a la mateixa cel·la on es fa la lectura; en aquestes cel·les s'assoleix un estat estacionari uniforme dels reactants i dels productes, i és més immediata la determinació de la concentració del catalitzador.

Igual que tots els altres mètodes catalítics, aquests mètodes de flux es poden emprar també per determinar inhibidors, activadors i reactivadors. Són tècniques molt ben adequades a l'automatització. Altres tècniques de flux especials (tècnica de flux deturat, tècnica de flux accelerat, i altres) han estat desenvolupades per seguir reaccions molt ràpides, i alguna d'aquestes ha trobat ja aplicació amb finalitat analítica.

6.4 *Mètodes cinètics diferencials per a l'anàlisi de mescles*

A més dels mètodes cinètics basats en reaccions catalítiques, discutits fins ara, que són d'aplicació principal a l'anàlisi inorgànica, són emprats també els mètodes cinètics anomenats diferencials, basats en les diferències que solen existir entre les velocitats de reacció amb un reactiu comú dels diversos constituents d'una mescla. Són mètodes d'utilitat principal en anàlisi orgànica.

Estudiarem breument alguns dels més importants d'aquests mètodes.

Si tenim una mescla de dues substàncies A i B químicament anàlogues, que reaccionen simultàniament amb el mateix reactiu R però ho fan amb velocitats diferents, la concentració total c_t de la mescla després d'un temps t de reacció serà, si les dues reaccions són de primer ordre, la següent:

$$c_t = [A]_t + [B]_t = [A]_0 e^{-k_A t} + [B]_0 e^{-k_B t} \qquad (6.34)$$

Si les dues reaccions són de segon ordre, c_t vindrà donat per una equació anàloga, de la forma $c_t = [A]_t + [B]_t$, en la qual les concentracions individuals en el temps t hauran d'ésser substituïdes per les expressions corresponents al segon ordre. Per als ordres superiors al primer resulten expressions més complicades que la indicada, que ometem aquí.

Una primera classificació dels mètodes cinètics diferencials pot ésser en els dos grans grups següents: a) mètodes emprats quan els dos components de la mescla (suposada binària) reaccionen amb velocitats de reacció molt diferents, i b) mètodes emprats quan la diferència de les velocitats de reacció és petita.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

6.4.a Els components de la mescla tenen velocitats de reacció molt diferents

En aquest cas l'anàlisi de la mescla és bastant senzilla, ja que cada constituent pot ser tractat separadament i independentment. Hom pot considerar que, durant un interval de temps determinat, només reacciona una sola espècie, l'altra havent ja reaccionat completament abans d'aquest interval o, al contrari, reaccionant tan lentament que no produeix interferència apareciable durant l'esmentat interval. És un afer senzill calcular la separació mínima necessària entre les dues constants de velocitat per tal que sigui negligible l'un o l'altre dels dos sumands de l'equació (6.34), sense introduir un error de consideració en la determinació de l'altre sumand. Si hom considera acceptable un error del 1 %, resulta, per a reaccions de primer ordre, que el valor de la raó $k_A/k_B = \ln([A]_0/[A]_t) / \ln([B]_0/[B]_t)$ per a 99 % de reacció d'A i 1 % de reacció de B esdevé igual a $\ln 100/\ln 1.01 = 463$. Hom pren com a valor límit de k_A/k_B el de 500. A partir d'aquest valor és immediat el càlcul del temps durant el qual s'ha de mesurar el paràmetre experimental que ens permet seguir el curs de la reacció (en realitat, de la d'un sol dels dos constituents).

Una limitació òbvia del mètode resulta del fet que les dues velocitats de reacció han de quedar compreses dins de límits convenients. Si la reacció d'A (suposat el constituent de reacció més ràpida) és suficientment lenta per donar temps de fer normalment la mesura, la segona reacció pot resultar ser massa lenta, impracticablement lenta. Inversament, si és el constituent B, el de reacció més lenta, qui reacciona amb una velocitat adequada a les necessitats de la mesura, el primer constituent ho farà tan de pressa que serà difícilment mesurable. Com a regla general, això impedeix l'anàlisi dels dos constituents pel mateix mètode: hom només en mesura cinèticament un i procedeix a la determinació independent per mètodes d'equilibri del total $[A]_0 + [B]_0$.

6.4.b Els constituents del sistema tenen velocitats de reacció poc diferents

Quan les velocitats de reacció dels constituents del sistema presenten diferències petites, cal emprar algun dels mètodes cinètics diferencials que són comentats a continuació.

Hom descriurà els diferents mètodes tal com són aplicats en el cas més senzill, és a dir, a les reaccions de primer ordre. Com ja ha estat indicat, moltes vegades és possible de reduir les reaccions d'ordre superior a pseudo-primer ordre, treballant amb un excés suficientment gran d'un dels reactants, moltes vegades el reactiu R. Sol ésser suficient un excés d'unes 50 vegades la quantitat estequiomètrica, a

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

voltes hom pot treballar només amb un excés d'unes 10 vegades. Ara bé, això no sempre és possible, ja que una concentració massa gran d'R pot donar lloc que la reacció esdevingui massa ràpida i que no hi hagi temps de fer les mesures. Aleshores no hi ha altra solució que posar una concentració d'R del mateix ordre de magnitud que les dels reactants problema i emprar les tècniques aptes per a reaccions de segon ordre, o superior, malgrat llur complicació més gran (en general no es tracta de complicació experimental, sinó de càlcul), a no ser que el reactiu R tingui propietats que el facin detectable i mesurable quantitativament amb molta facilitat i sensibilitat, en el qual cas és suficient addicionar al problema una quantitat petita d'R, molt en defecte respecte de la necessària estequiomètricament, i així la reacció es redueix també a una de pseudo-primer ordre, aquesta vegada en relació amb el reactiu R.

Segons les concentracions relatives de les substàncies problema i de reactiu que hom hagi d'emprar, uns mètodes cinètics resulten més adequats que els altres. A la taula adjunta són enumerats els mètodes principals, amb una indicació de llur camp òptim de validesa:

$$A + R = P \qquad\qquad B + R = P'$$

$[R]_0 \gg ([A]_0 + [B]_0)$	*Mètode de les equacions proporcionals* Mètode de la variació de c_t Mètode del punt únic
$[R]_0 \gtrless ([A]_0 + [B]_0)$	*Mètode de l'extrapolació logarítmica* Mètode de l'extrapolació lineal Mètode del punt únic (per a reaccions de segon ordre)
$[R]_0 \ll ([A]_0 + [B]_0)$	*Mètode de les pseudo-constants de velocitat*

De tots els mètodes cinètics d'anàlisi diferencial, els més emprats, indiscutiblement, són els subratllats a la taula. Són descrits a continuació.

6.4.b.1 *Mètode de l'extrapolació logarítmica*

És un mètode vàlid per a reaccions de primer ordre o de pseudo-primer ordre.

Si hom deixa que el constituent que reacciona més ràpidament es consumeixi de mode pràcticament complet, l'equació (6.34) se simplifica a la següent:

$$(\ln c_t)_{\text{per a } [A]_t \to 0} = -k_B t + \ln [B]_0 \qquad (6.35)$$

Resulta, doncs, l'equació d'una recta. Així, si hom representa gràficament $\ln c_t$ en funció del temps, la corba obtinguda presentarà

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

un tram final rectilini, de pendent $-k_B$, l'extrapolació del qual fins a l'eix d'ordenades donarà una intersecció igual a $\ln [B]_0$. Els valors necessaris de c_t poden ésser obtinguts mitjançant qualsevol mètode d'anàlisi que doni directament el total d'A i B romanents en el recinte de reacció després d'un temps donat, o que doni la quantitat total dels productes de la reacció formats a cada temps donat:

$$c_t = [A]_t + [B]_t = ([P] + [P'])_\infty - ([P] + [P'])_t \qquad (6.36)$$

on el subíndex ∞ es refereix al temps en el qual hom pot admetre que tant la reacció d'A com la de B han arribat ja a ésser completes. Un cop coneguda la concentració inicial de B, hom calcula la d'A per diferència amb la concentració inicial total, determinada independentment, o a partir del valor de $([P] + [P'])_\infty$, elegint un o altre procediment segons les dificultats pràctiques de la determinació. Per tal d'arribar a l'estat de reacció completa, a voltes cal forçar les condicions per a accelerar la reacció, per exemple, escalfant.

Aquest mètode és idèntic al procediment comú de l'anàlisi radioquímica emprat per analitzar mescles de dos isòtops de vida mitjana diferent, segons el qual hom deixa que es desintegri totalment l'isòtop de vida mitjana més curta per tal de determinar després el de vida mitjana més llarga per extrapolació logarítmica. En aquest cas, c_t és determinat a partir de la mesura de la radioactivitat total de la mescla inicial.

Per tal que el mètode pugui ésser aplicat cal evidentment que es compleixi la condició que quan $[A]_t$ arribi a ésser suficientment pròxim a zero, quedi encara una quantitat apreciable de B, per exemple, de l'ordre d'un 20 % de la concentració inicial, com a mínim. Si no, no es pot definir bé el segment rectilini a la gràfica experimental, i la seva extrapolació a l'origen resulta totalment insegura. Cal realitzar un nombre suficient de determinacions de c_t per assegurar la bona definició del segment rectilini.

En aplicar aquest mètode, no pot passar desapercebuda a l'analista la possibilitat que es produeixi un efecte sinèrgic dels constituents de la mescla sobre les velocitats de reacció individuals de cadascun d'ells. Aquest efecte donarà lloc a errors si hom basa els càlculs numèrics finals en valors de les constants de velocitat determinats amb els constituents purs. En canvi, aquest efecte sol ésser avantatjós per a la resolució gràfica de l'anàlisi: l'efecte sinèrgic sol fer més ràpida la reacció del constituent que reacciona primer i més lenta la del que reacciona més lentament, amb la qual cosa la definició del segment rectilini i la seva extrapolació esdevenen més segures.

El mètode d'extrapolació logarítmica fou adaptat a les reaccions de segon ordre per SIGGIA i HANNA (1961). Aquesta adaptació permet analitzar mescles binàries de substàncies que reaccionen amb un reactiu R comú segons reaccions de segon ordre si hom empra

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

concentracions d'R del mateix ordre de magnitud que la concentració inicial del problema, però és imprescindible que aquestes concentracions no siguin iguals. Hom fa la representació gràfica de $\ln ([R]_0 - x)/(c_0 - x)$ en funció de t (essent x la quantitat de reactiu o de problema que ha reaccionat en el temps t) i hom extrapola a l'origen el tram rectilini final, com abans. En aquest cas, l'ordenada a l'origen val $\ln ([R]_0 - [A]_0)/(c_0 - [A]_0)$.

Aquest mètode ha estat aplicat a un exemple molt significatiu: la determinació per separat del contingut en grups hidroxil primaris i secundaris presents en una mateixa molècula, com les dels poliglicols i llurs éters, seguint cinèticament la reacció d'esterificació amb anhídrid acètic o amb anhídrid ftàlic, o la reacció amb isocianat de fenil. En un cas com aquest, la separació dels dos constituents de la mostra és, evidentment, impossible.

6.4.b.2 *Mètode de les equacions proporcionals (o del punt doble)*

És un mètode degut a GARMON i REYLLEY (1962), de gran vàlua quan les reaccions estudiades són de primer ordre o de pseudoprimer ordre i quan $[R] \gg ([A] + [B])$. El mètode es basa en la proporcionalitat directa que existeix, en les reaccions d'aquest ordre, entre la quantitat de producte P que es forma en un temps fixat t qualsevol i la quantitat inicial del reactant A.

En efecte, si la reacció té una estequiometria del tipus:

$$A \xrightarrow{k_A} nP$$

regida per l'equació $[A]_t = [A]_0 e^{-k_A t}$, la concentració de producte format en el temps t és:

$$[P]_t = n([A]_0 - [A]_t) = n[A]_0(1 - e^{-k_A t}) = G_A[A]_0 \qquad (6.37)$$

on $G_A = n(1 - e^{-k_A t})$ és constant si hom pren un temps t constant.

La constant de proporcionalitat G_A depèn del temps t fixat, de l'estequiometria de la reacció i de tots els paràmetres que afecten el valor de k_A (discutits ja anteriorment).

Si hom pot seguir el curs de la reacció mesurant algun paràmetre L que sigui proporcional a la concentració de producte format, es compleix també que $L_t = K_A[A]_0$, on $K_A = \lambda n(1 - e^{-k_A t})$. El paràmetre L pot ésser, per exemple, l'absorbància de la solució, la seva conductivitat, el corrent polarogràfic de difusió a un potencial constant, i, també, el volum de solució valorant consumit volumètricament. El factor λ és el coeficient de proporcionalitat entre el paràmetre experimental L i la concentració de producte P format; per exemple, si el paràmetre mesurat és l'absorbància, i el producte P de la reacció compleix la llei de Beer, el factor λ val ϵl.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

La proporcionalitat entre el valor del paràmetre L mesurat després d'un temps t de reacció, constant, i la concentració inicial del reactant A es compleix també encara que el valor mesurat d'L_t sigui resultat no solament de la contribució de P sinó també de la concentració de substància problema que encara no ha reaccionat. En efecte,

$$L_t = \lambda_1[\mathrm{P}]_t + \lambda_2[\mathrm{A}]_t = \lambda_1 n(1 - e^{-k_A t})[\mathrm{A}]_0 + \lambda_2 e^{-k_A t}[\mathrm{A}]_0 = K'_{\mathrm{A}}[\mathrm{A}]_0 \tag{6.38}$$

hom obté també proporcionalitat directa.

Si els productes de les reaccions d'A i de B són diferents, però les concentracions de cadascun d'ells són proporcionals al paràmetre L, encara que la constant de proporcionalitat sigui diferent per a A i per a B, hom pot escriure:

$$\begin{aligned} &\text{després d'un temps } t\text{: } L_t = K_{\mathrm{A}}[\mathrm{A}]_0 + K_{\mathrm{B}}[\mathrm{B}]_0 \\ &\text{després d'un temps } t'\text{: } L_{t'} = K'_{\mathrm{A}}[\mathrm{A}]_0 + K'_{\mathrm{B}}[\mathrm{B}]_0 \end{aligned} \tag{6.39}$$

Calen només dues lectures d'L a dos temps preestablerts per resoldre el sistema de les dues equacions anteriors.

Hom pot emprar altres variables diferents de t per modificar els valors de les constants de proporcionalitat. Per exemple, hom pot treballar a dues temperatures, o bé a dues forces iòniques, o bé en dos dissolvents diferents.

Aquest mètode és útil per a l'anàlisi de mescles de més de dos components ja que a partir de l'equació general $L_t = \Sigma K_i[\mathrm{X}_i]_0$ hom pot resoldre l'anàlisi amb un sistema d'n equacions amb n incògnites. Cal tenir present, però, que els errors experimentals de la lectura d'L_t i els de les determinacions prèvies de les constants k_i als diversos valors de t prefixats limiten la utilitat del mètode als casos de les mescles de tres o de quatre components com a màxim.

La utilitat principal d'aquesta darrera equació rau en el fet que permet eliminar els efectes de nombroses interferències petites, si la suma $\Sigma K_{\mathrm{N}i}[\mathrm{N}_i]_0$ (on N_i representa la interferència) és petita en comparació amb L_t. Hom pot determinar bé un component o dos en presència d'interferències, amb exactitud bona.

Quan hom vol determinar pel mètode de les equacions proporcionals un sol dels components d'una mescla, hom assoleix l'exactitud màxima quan l'únic sumand variable entre els temps t i t' és el que correspon a l'espècie a determinar. Suposem, per exemple, que volem determinar A en una mescla de tres espècies A, B i C, i que la velocitat de reacció d'A amb un reactiu comú sigui intermèdia entre la de la reacció de B, més ràpida, i la de la reacció de C, més lenta. Les equacions a resoldre són

$$L_t = K_{\mathrm{A}}[\mathrm{A}]_0 + K_{\mathrm{B}}[\mathrm{B}]_0 + K_{\mathrm{C}}[\mathrm{C}]_0$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$$L_{t'} = K'_A[A]_0 + K'_B[B]_0 + K'_C[C]_0$$

En el cas òptim és possible de calcular valors de t i t' que facin que: a) en el temps t ($< t'$) el component més ràpid, B, ha reaccionat de mode pràcticament complet; per tant, K_B ha assolit ja el seu valor límit, i $K_B = K'_B$; b) en el temps t' el component més lent C, encara no ha reaccionat en quantitat apreciable, per tant, K'_C encara té el seu valor inicial K_C. En aquest cas, restant les dues equacions anteriors hom obté

$$[A]_0 = (L_t - L'_t)/(K_A - K'_A)$$

El mètode de les equacions proporcionals, quan $t = t'$, es redueix al mètode del punt únic de Lee i Kolthoff.

6.4.b.3 *Mètode de la pseudo-constant de velocitat*

Aquest és un mètode útil per al cas que les reaccions en estudi tinguin velocitats massa grans, de mode que, per fer-les més lentes, calgui addicionar una concentració mínima de reactiu R. Aleshores, $[R]_0 \ll ([A]_0 + [B]_0)$. Les concentracions d'A i de B seran pràcticament constants durant el temps de durada del mesurament, i la reacció global serà de pseudo-primer ordre respecte del reactiu R. És la variació de la concentració d'aquest la que caldrà mesurar, però, atès que aquesta concentració és ja inicialment molt petita, caldrà que hom pugui determinar R mitjançant alguna tècnica de sensibilitat molt gran.

L'expressió cinètica pertinent és, en el cas més simple:

$$d[R]/dt = k_A[A]_0[R]_t + k_B[B]_0[R]_t = k^*[R]_t$$

La pseudo-constant de velocitat k^* és:

$$k^* = k_A[A]_0 + k_B[B]_0 \qquad (6.40)$$

Hom determina experimentalment el seu valor a partir de la mesura de la variació d'[R] al llarg del temps. Les constants k_A i k_B es determinen també experimentalment a partir de solucions patró pures d'A i de B, respectivament. Conegudes les tres constants, hom calcula $[A]_0$ i $[B]_0$ a partir de l'equació (6.40) i del valor de $C_0 = [A]_0 + [B]_0$ determinat independentment per un altre mètode (per exemple, un mètode d'equilibri).

Un exemple d'aplicació d'aquest procediment de treball és el de la determinació de mescles binàries d'àcids carboxílics. El contingut total es determina per neutralització, la concentració de cadascun d'ells per aquest mètode cinètic, mesurant la velocitat d'esterificació amb difenildiazometà, reactiu intensament acolorit.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Aquest mètode té l'avantatge sobre els descrits anteriorment de tolerar raons k_A/k_B molt pròximes a la unitat, tota vegada que no depèn del mode com varien una respecte de l'altra les fraccions d'A i de B romanents. Es pot aplicar dins un ampli camp de valors de la raó k_A/k_B mentre cada producte $k_I[I]_0$ contribueixi apreciablement al valor de la pseudo-constant k^*. És un mètode senzill i és ràpid, perquè només cal que reaccionin fraccions petites d'A i de B. Gràcies a aquesta característica el mètode no sol ésser interferit (o ho és en extensió negligible) per les reaccions secundàries o inverses.

Hom ha introduït una modificació a aquest mètode basada en el principi ja descrit de les equacions proporcionals, la qual permet de simplificar al màxim les dificultats experimentals, i que fa innecessària la determinació independent de la concentració total inicial. Aquesta modificació, deguda a Greinke i Mark, consisteix a determinar dos valors de la velocitat de reacció en dues condicions experimentals diferents ben definides. Hom obté dos valors de la pseudo-constant k* i hom resol el sistema:

$$k_1^* = k_A[A]_0 + k_B[B]_0$$

$$k_2^* = k'_A[A]_0 + k'_B[B]_0$$

Per tal que aquest sistema no sigui indeterminat cal que els coeficients en les dues condicions experimentals emprades no siguin proporcionals. Per tant, no és lícit modificar només $[R]_0$, ni modificar t, sinó que cal cercar dues condicions en les quals les constants k_A i k_B de les dues reaccions individuals s'hagin modificat diferentment. Així, doncs, no és vàlid treballar a dues temperatures, atès que les diverses constants de velocitat varien semblantment amb la temperatura. Usualment, els millors resultats s'obtenen treballant amb dos dissolvents diferents. Així, hom ha determinat per aquest mètode mescles de compostos carbonílics mesurant la reacció d'oximació en solució hidro-metanòlica. La modificació de la proporció aigua-metanol permet obtenir canvis substancials dels valors de k, de magnitud diversa, per a diferents compostos, arribant àdhuc en casos òptims a invertir el valor del quocient k_A/k_B. Per obtenir resultats acceptables per aquest mètode, cal que aquest quocient difereixi en els dos grups de condicions experimentals de mesura, almenys per un factor de 1.5.

Hom ha tractat de fixar el temps òptim de reacció per procedir a la determinació de k^*. En el cas esmentat de mescles de compostos carbonílics hom ha trobat que els temps òptims es troben compresos entre 10 i 50 segons.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

BIBLIOGRAFIA

(*)

H. U. Bergmeyer, *Methods of Enzymatic Analysis*, 2a. ed., Vellag Chemie, Weinheim, 1974.
G. G. Guilbault, *Enzymatic Methods of Analysis*, Pergamon P., Oxford, 1970.
G. G. Guilbault, *Treatise of Analytical Chemistry*, Vol. I, Part I, 2a. ed., I. M. Kolhoff i J. Elving eds., John Wiley & Sons, New York, 1978. Cap. 11.
H. B. Mark, G. A. Rechnitz, *Kinetics in Analytical Chemistry*, Interscience, New York, 1968.
H. Müller, M. Otto, G. Werner, *Katalytische Methoden in der Spureanalyse*, Verlogsgeselchaft, Leipzig, 1980.
K. B. Yatsimirskii, *Kinetic Methods of Analysis*, Pergamon P., Oxford, 1966.

(**)

G. G. Guilbault, H. B. Mark, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1970, *1*, 377.
T. P. Hadjiioannou, *Rev. Anal. Chem.*, 1976, *3*, 82. (Freund P., Tel Aviv).
H. V. Malmstadt, E. A. Cordos, C. J. Delaney, *Anal. Chem.*, 1972, *44*, 26A, 79A.
H. V. Malmstadt, C. J. Delaney, E. A. Cordos, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1972, *2*, 559.
H. Mottola, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1975, *4*, 229.
H. Müller, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1982, *10*, 313.
S. Siggia, *J. Chem. Ed.*, 1974, *51*, 98.
H. Weisz, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1976, *15*, 150.

(***)

G. H. Brown, E. M. Salleé, *Quantitative Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1963. Cap. 20.
H. A. Laitinen, W. E. Harris, *Chemical Analysis*, 2a. ed., McGraw-Hill, New York, 1975. Cap. 21.
W. F. Pickering, *Modern Analytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1971. Cap. 12-IV.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

7.

Cinètica de polimerització

Joan Miró i Ametller

7.1 *Els polímers*

Un polímer és un compost químic de fórmula X_n (homopolímers) o $X_n Y_m Z_l \ldots$ (copolímers), format per repetició d'*n* estructures moleculars X idèntiques, *m*Y, *l*Z, etc., essent aquestes estructures més o menys complexes.

Les estructures moleculars que constitueixen els polímers, com les baules d'una cadena, les anomenem monòmers. Els polímers es formen a partir dels monòmers en reaccions de polimerització que anomenem poli-reaccions. En elles intervé normalment una espècie activa que pot ser un radical, un ió, o un complex format pel catalitzador adequat.

Hom pot intuir immediatament les enormes possibilitats dels polímers i llur varietat, que augmenta contínuament per síntesi de nous productes, sobretot després d'haver desenvolupat Ziegler i Natta la síntesi de polímers amb estereoquímica específica. Alguns els podem veure a la taula 7.1.

Hi ha moltes maneres de classificar els polímers, guiant-se per llurs estructures, llurs propietats físiques, les reaccions de formació, àdhuc per llur servei tecnològic, etcètera. La classificació que més ens interessa en el nostre cas és la que està fonamentada en les poli-reaccions de síntesi.

L'obtenció de polímers és possible segons diverses poli-reaccions

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

que han estat classificades segons diferents criteris. La classificació més coneguda és la de Carothers, que dividia les possibles poli-reaccions en dos tipus:

7.1.a *Reaccions de poliaddició*, en les quals s'esdevé la unió d'una molècula a l'altra mitjançant valències insaturades. Aquestes reaccions són, de vegades, anomenades polimeritzacions de reacció en cadena, o de creixement en cadena.

En la formació del polietilè a partir de l'etè, $CH_2=CH_2$, la reacció comença amb la formació d'un radical lliure, ρ, que s'addiciona a una molècula d'etè

$$CH_2=CH_2 + \rho \rightarrow \rho - CH_2 - CH_2 \cdot$$

formant-se un nou radical que pot addicionar-se a una altra molècula d'etè i continuar la reacció per addició de successius monòmers

TAULA 7.1 TIPUS DE POLÍMERS I COPOLÍMERS

NOM	*MONÒMER*	*APLICACIONS*
POLIETILÈ	$-(CH_2-CH_2)-$	films
POLIPROPILÈ	$-(CH_2-CH(CH_3))-$	
POLIESTIRÈ	$-(CH_2-CH(C_6H_5))-$	aïllaments
POLI-(CLORUR DE VINIL)	$-(CH_2-CH(Cl))-$	aïllaments
CAUTXU SBR	$CH_2=CH-CH=CH_2$ $C_6H_5-CH=CH_2$	pneumàtics
RESINES ABS	$CH_2=CH-CN$ $C_6H_5-CH=CH_2$ $CH_2=CH-$	
FIBRES ACRÍLIQUES	$CH_2=CH-CN$ $CH_2=CHCl$	vestits

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$$\rho-CH_2-CH_2\cdot + CH_2=CH_2 \rightarrow \rho-(CH_2)_3\ CH_2\cdot$$

Evidentment, si partim de dos o més tipus de monòmers diferents, la reacció serà de copolimerització. En aquest cas, els monòmers poden diferir en llur tendència a entrar en el copolímer, de manera que hom pot obtenir copolímers molt variats, la qual cosa fa especialment interessants, des del punt de vista industrial, aquestes reaccions.

Les polimeritzacions d'addició són molt ràpides, una vegada iniciades: la cadena es pot formar en un temps de l'ordre de 10^{-1} s a 10^{-6} s; durant la reacció, la concentració d'espècies actives és molt baixa, aproximadament 10^{-8} *M*. La reacció és exotèrmica i, per tant, cal sovint refredar el reactor. Amb aquestes reaccions es formen polímers d'elevat pes molecular (10^4 a 10^7). D'altra part, es poden formar polímers ramificats i croats, quan intervenen les branques secundàries de les cadenes.

7.1.b *Reaccions de policondensació*, en les quals la formació del polímer s'esdevé per eliminació de petites molècules en formar-se un enllaç entre dos monòmers. Naturalment, cada monòmer ha de tenir dos grups funcionals per participar i propagar la reacció.

En aquestes reaccions, la cadena es forma lentament i l'activació de la reacció obliga a escalfar la mescla fins a elevades temperatures. Durant la reacció, la concentració de cadenes en creixement és elevada. Els polímers obtinguts són de pesos moleculars mitjans (inferiors a 10^5) i la ramificació només apareix quan s'empren monòmers amb tres o més grups funcionals.

Les reaccions tenen lloc per etapes —nom que de vegades s'usa per a aquesta mena de polimeritzacions— en les quals es formen successivament dímers, trímers, etcètera, que reben el nom d'oligòmers.

Per exemple, en reaccionar l'àcid adípic amb l'hexametilendiamina, per cada dos monòmers que s'encadenen es desprèn una molècula d'aigua

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ (CH_2)_4 \\ | \\ COOH \end{array} + \begin{array}{l} NH_2 \\ | \\ (CH_2)_6 \\ | \\ NH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} COOH \\ | \\ (CH_2)_4 \\ | \\ CO-NH-(CH_2)_6 \end{array} \begin{array}{l} \\ \\ NH_2 \\ | \\ \end{array} + H_2O$$

Més tard, Flory retocà la classificació introduint-hi els mecanismes de les reaccions i distingí entre les reaccions de condensació per etapes de condensació intermolecular de grups reactius i reaccions d'addició per reacció en cadena on existeixi un centre actiu. Les reaccions en cadena presenten un creixement per unitats repetides d'una en una, la concentració del monòmer minva contínuament i en qualsevol instant la mescla reaccionant conté monòmer, polímer i cadenes en creixement; mentre que en la reacció per etapes qualsevol es-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

pècie reaccionant pot reaccionar amb una altra, el monòmer desapareix ràpidament i sempre hi ha una distribució de pesos moleculars de polímers de diferents mides.

Estudiarem només les reaccions en cadena. Qui s'interessi per les reaccions per etapes pot consultar les obres citades en la bibliografia.

7.2 *La cinètica de la polimerització en cadena*

En fer el tractament de les reaccions en cadena, cal distingir tres moments essencials:

a) la iniciació, quan es forma el radical que dispara la reacció,
b) la propagació, quan té lloc la reacció i on es forma el producte en la polimerització,
c) l'acabament, quan la reacció dels radicals entre ells fa desaparèixer les espècies actives de la polimerització.

Cal afegir també:

d) la inhibició, on la formació o la coexistència d'altres compostos limita o retarda la reacció, i
e) la transferència de cadena, que consisteix en la transferència de la reactivitat del radical a una altra espècie.

Començarem l'estudi cinètic de la polimerització per la polimerització d'addició en cadena. Com ja hem comentat, en aquestes reaccions intervenen determinades espècies actives que permeten d'establir una classificació de les reaccions a partir de la natura de les espècies actives en cadenes de radical lliure, d'anió i de catió. D'aquestes reaccions ens limitarem a estudiar les de radical lliure i donarem només una llambregada a les altres, que comparem breument en la taula 7.2.

7.2.a El radical lliure

La reacció, com que implica valències instaurades, requereix un canvi en el sistema enllaçant del monòmer: l'enllaç π esdevé un enllaç σ i, per tant, el sistema sp^2 es transforma en un sistema sp^3. Aquest procés requereix un activador, ja que no és espontani. El monòmer en el qual s'ha produït esdevé un radical lliure.

Un radical lliure és un mitjancer que té un nombre imparell d'electrons, és a dir, que té un electró desaparellat. Són radicals lliures, per exemple, els peròxids i els hidroperòxids, els azocompostos i diazocompostos, etcètera. Aquests intermediaris intervenen en nombroses reaccions orgàniques. Els representarem per la lletra grega P (ro majúscula).

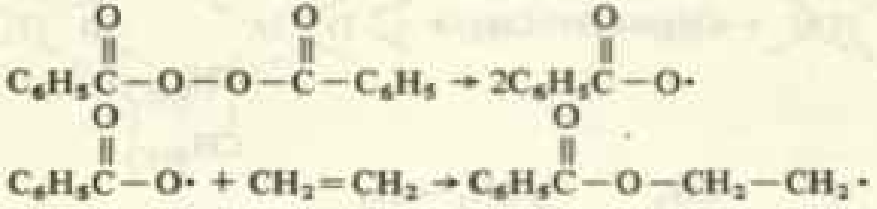
UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

TAULA 7.2 POLIMERITZACIONS

7.2.A Polimeritzacions en cadena

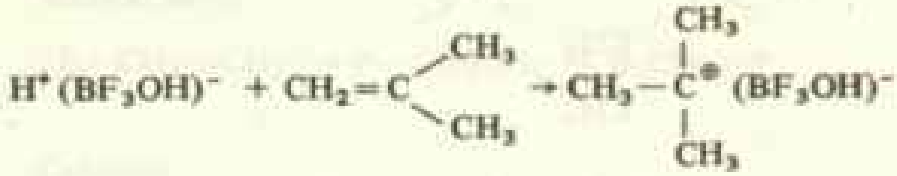
A.1 *Iniciacions*

Radical lliure



Catiònica

$$H_2O + BF_3 \rightarrow H^+(BF_3OH)^-$$

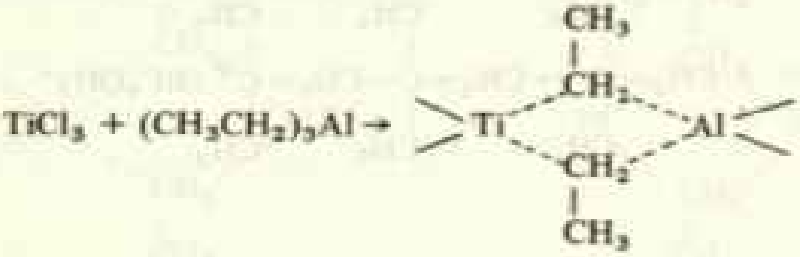


Aniònica

$$NaNH_2 \xrightarrow{NH_3} Na^+ NH_2^-$$

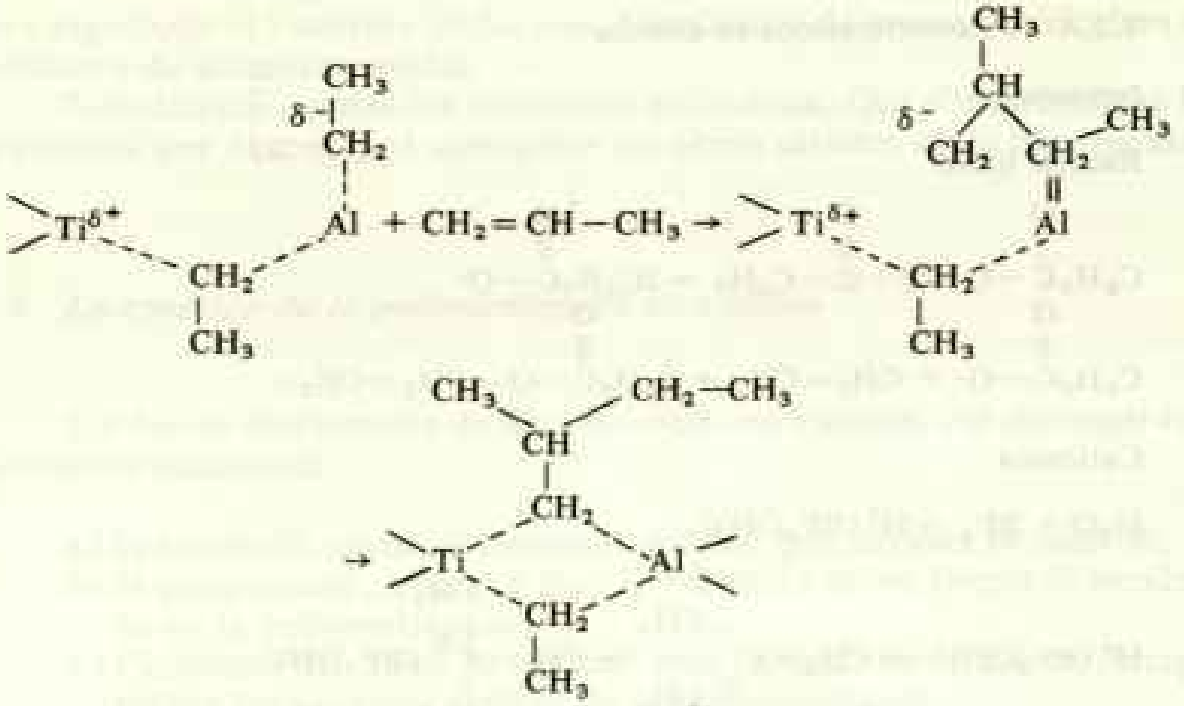


Complex de coordinació



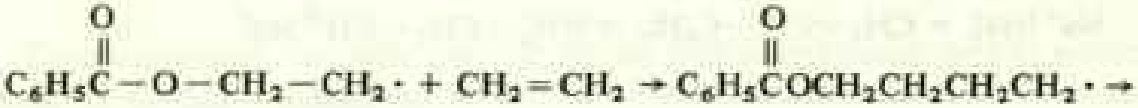
UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Precipitat complex

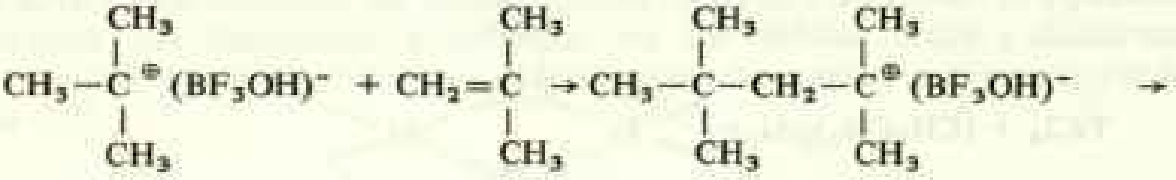


A.2 *Propagacions*

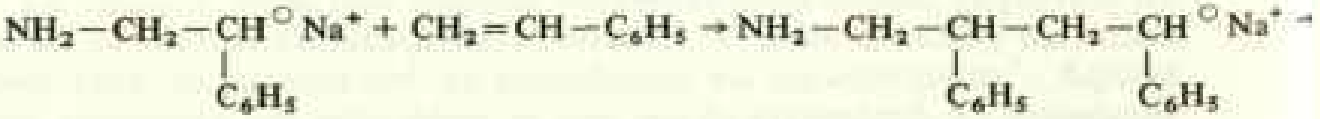
Radical lliure



Catiònica

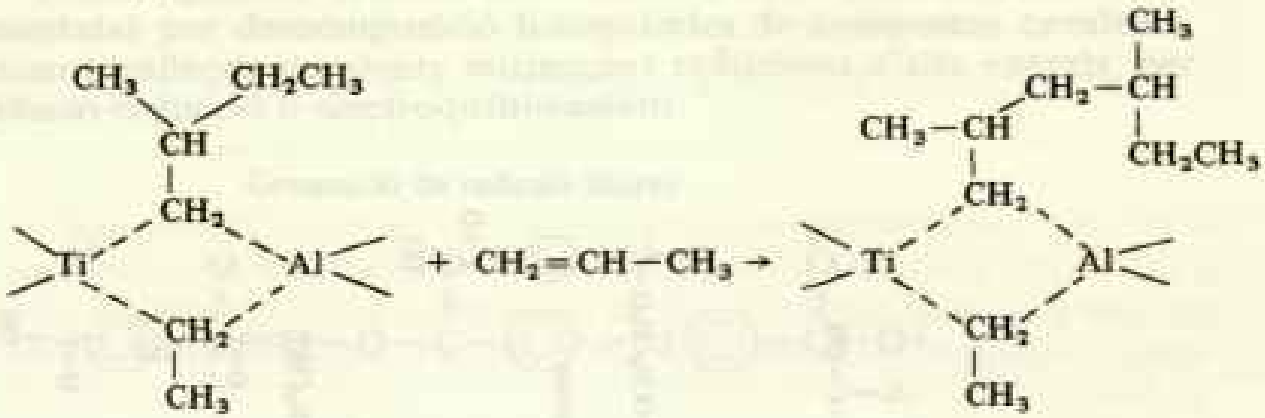


Aniònica



UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Complex de coordinació

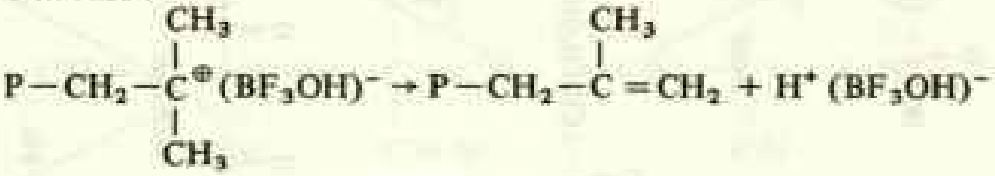


A.3 Acabaments

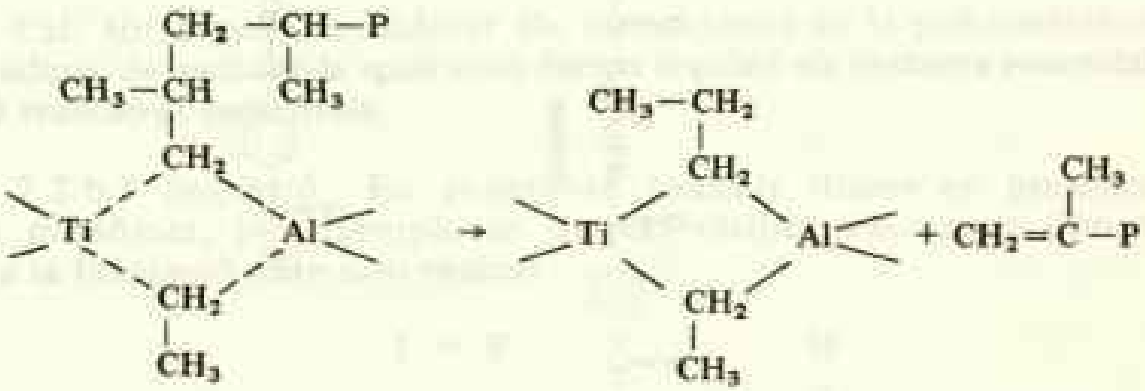
Radical lliure

$$2P-CH_2-CH_2\cdot \rightarrow P-CH_2CH_2-CH_2CH_2-P$$

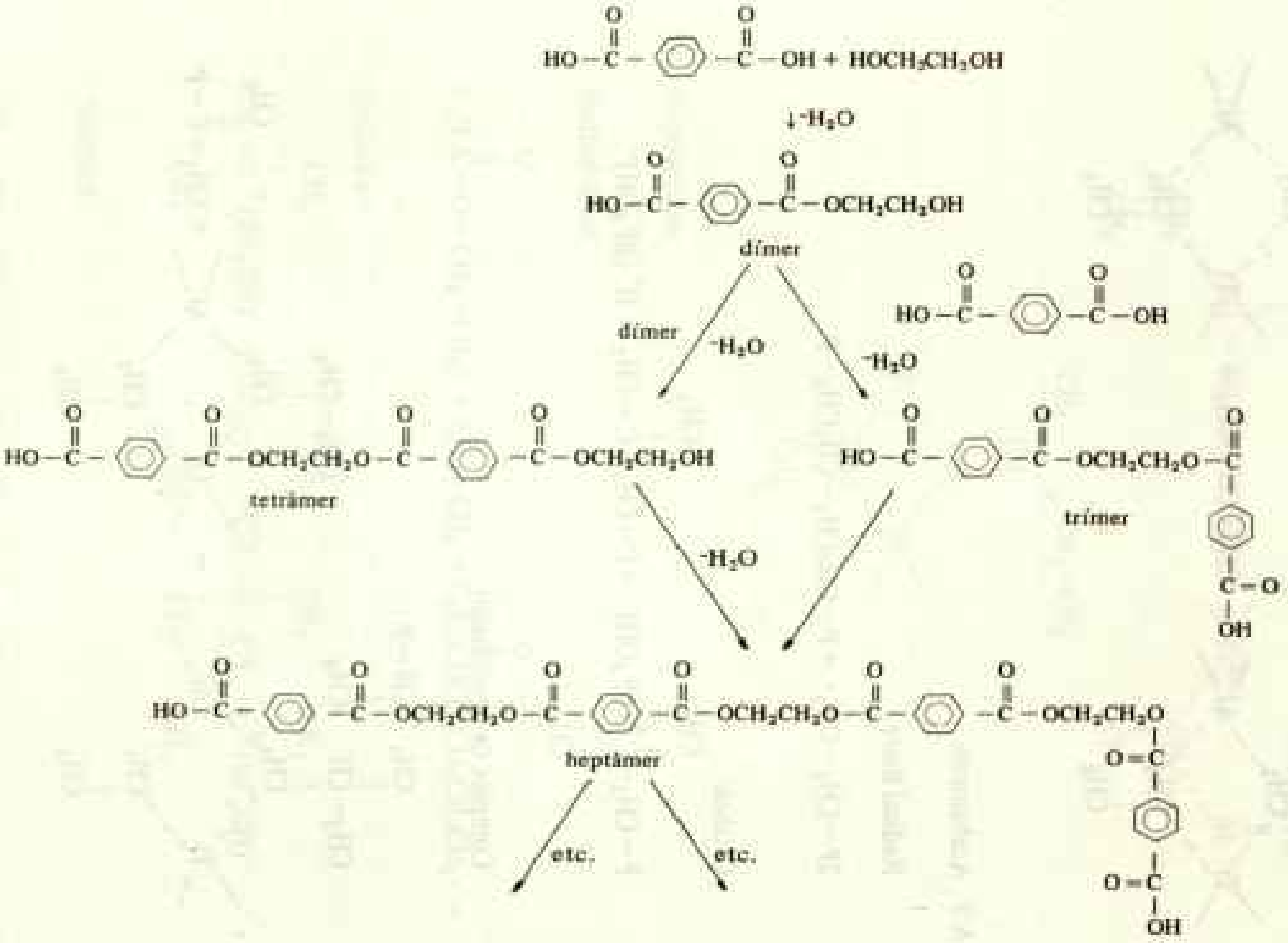
Catiònic



Complex de coordinació



UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

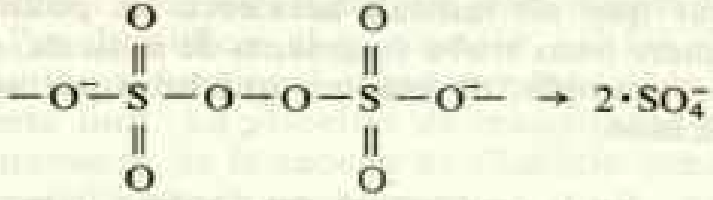


UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

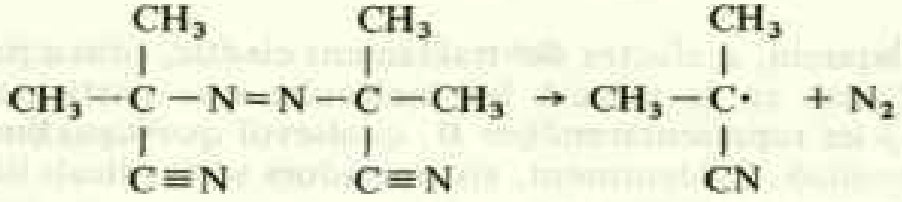
Podem generar radicals lliures amb d'altres radicals (com els ja esmentats) per descomposició fotoquímica de compostos covalents, trencant enllaços covalents mitjançant radiacions d'alta energia, per oxidació-reducció o electroquímicament.

Generació de radicals lliures

1. 

2. 

$$2\cdot SO_4^- + 2H_2O \rightarrow 2HSO_4^- + 2HO\cdot$$

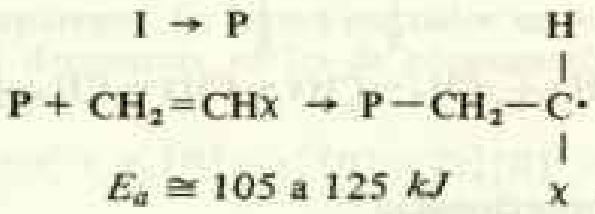
3. 

7.2.b. *Mecanismes*

Cal, tot seguit, considerar els mecanismes de la polimerització de cadena de radical, la qual cosa farem seguint els instants essencials de la reacció ja esmentats.

7.2.b.1 *Iniciació.* En generar-se radicals lliures en presència d'un monòmer, per exemple un derivat vinílic, reaccionen donant lloc a la formació d'un nou radical

$$I \rightarrow P$$



$$E_a \cong 105 \text{ a } 125 \text{ kJ}$$

on la lletra grega I representa un iniciador.

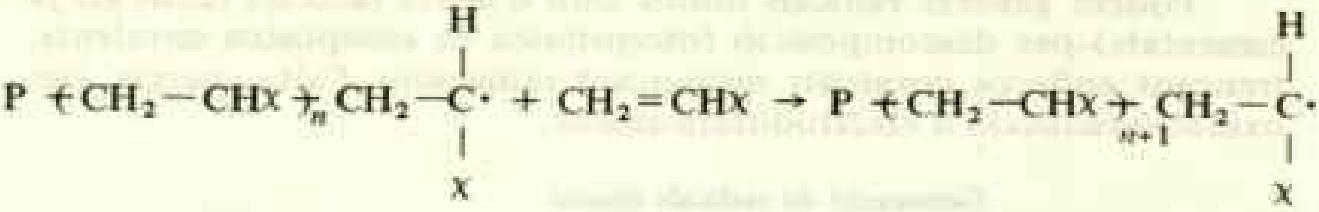
De les dues reaccions possibles

$$P + CH_2{=}CHX \rightarrow P{-}CH_2{-}CHX\cdot$$

o

$$P + CH_2{=}CHX \rightarrow P{-}CHX{-}CH_2\cdot$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC



$$E_a \cong 21 \text{ a } 42 \text{ kJ}$$

la més afavorida estèricament és la primera, però la reacció real pot donar una mescla dels dos productes citats i per tant formar diferents polímers.

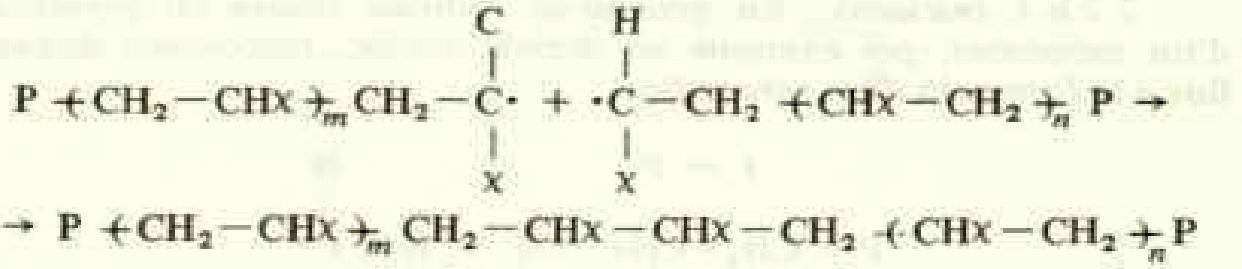
Hom ha demostrat que els radicals acceleren les polimeritzacions i que en els polímers hom troba fragments de radicals, servintse d'àtoms marcats per exemple, de manera que hom pot acceptar aquest mecanisme d'iniciació.

7.2.b.2 *Propagació.* En la propagació, on s'esdevé la reacció de formació del polímer, es congrien molècules de polímer per addició successiva de monòmers al radical de cadena

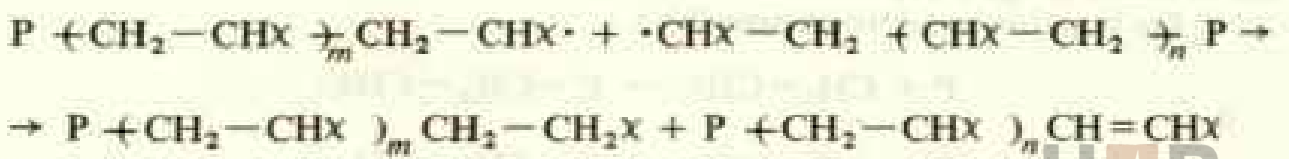
Considerarem, a efectes del tractament cinètic, com a portadors de la reactivitat en la reacció les molècules que participen en la propagació i les representarem per Π, qualsevol que sigui llur estructura i composició. Evidentment, els portadors són radicals lliures pel cas de les reaccions estudiades.

7.2.b.3 *Acabament.* La reacció de propagació duraria fins que s'acabessin els monòmers presents, si no existís una tendència dels radicals a reaccionar entre si. Aquesta reacció pot ser:

– de combinació



– de desproporcionació



UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

En una polimerització pot existir un acabament preferencial per a una d'aquestes dues reaccions o la coexistència d'ambdues.

7.2.c *Tractament general de la cinètica*

La teoria de l'estat estacionari és prou satisfactòria per fer el tractament de la cinètica d'aquestes reaccions. Hem vist com el fonament del mecanisme de la cadena és l'existència d'uns intermediaris estables, els portadors. La velocitat de la reacció la calcularem com a dependent només de l'ordre de cada etapa de la reacció respecte als mitjancers i després calcularem com depèn de les altres espècies presents. Per simplificar el tractament, cal fer el supòsit que la reactivitat d'un grup funcional és independent de la mida de la molècula a la qual està unit. La velocitat de reacció serà per tant independent de les dimensions de la cadena de l'espècie considerada, la qual cosa ha estat provada experimentalment.

Ens servirem de l'esquema següent:

	etapes de reacció	velocitat
iniciació	$I \rightarrow m\Pi$	v_i'
propagació	$\Pi + M \rightarrow \Pi$	$v_p'[\Pi]$
acabament	$\Pi + \Pi \rightarrow \Phi$	$v_a'[\Pi]^2$

on v_i', v_p' i v_a' són equacions de velocitat d'ordre 0, 1, 2, etcètera, respecte d'altres espècies, i inclouen constants de velocitat i factors de concentració. Com sempre I representa l'iniciador, Π el portador, M el monòmer i Φ la molècula de polímer no reactiva.

7.2.c.1 *Cas d'un sol portador quan l'acabament és de segon ordre.* Per l'estat estacionari, quan assolim una situació en la qual la concentració del portador roman constant, cal que es formi tant portador com en desaparegui. Es forma portador en les etapes d'iniciació i de propagació i desapareix en les de propagació i acabament. Llavors podem escriure

$$mv_i' + v_p'[\Pi] - v_p'[\Pi] - 2v_a'[\Pi]^2 = 0 \qquad (7.1)$$

i per tant

$$[\Pi] = \left(\frac{mv_i'}{2v_a'}\right)^{1/2} \qquad (7.2)$$

Aleshores, podem escriure les velocitats de les etapes com

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

iniciació $v_i = v_i'$

propagació $v_p = v_p' \left(\frac{mv_i}{2v_a'}\right)^{1/2}$ (7.3)

acabament $v_a = v_a' \left(\frac{mv_i}{2v_a'}\right) = \frac{mv_i}{2}$

Si, com hem dit, només es forma el producte de la reacció, el polímer, en l'etapa de propagació, podem escriure la velocitat total de la reacció com igual a la de propagació,

$$v = v_p' \left(\frac{mv_i}{2v_a'}\right)^{1/2} \tag{7.4}$$

7.2.c.2 *Cas d'un portador amb acabament de primer ordre.* En aquest cas, per a l'acabament

$$\Pi \rightarrow \Phi$$

En aplicar la teoria de l'estat estacionari trobem, tenint en compte les deduccions fetes, l'equació següent

$$mv_i - v_a'[\Pi] = 0 \tag{7.5}$$

Per tant

$$[\Pi] = \frac{mv_i}{v_a'} \tag{7.6}$$

Per la propagació

$$v_p = v_p'[\Pi] = v_p' \left(\frac{mv_i}{v_a'}\right) \tag{7.7}$$

i la velocitat total és

$$v = \frac{mv_i v_p'}{v_a} \tag{7.8}$$

7.2.c.3 *Cas de dos portadors amb un acabament de segon ordre.* Podem servir-nos de l'esquema següent:

	etapes	velocitats
iniciació	$I \rightarrow m\Pi + nA$	$v_i' = v_i$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

propagació	$\begin{cases} \Pi + M \rightarrow A \\ A + M \rightarrow \Pi \end{cases}$	$\begin{matrix} v'_{p_1}[\Pi] \\ v'_{p_2}[A] \end{matrix}$
acabament	$2A \rightarrow \Phi$	$v'_a[A]^2$

on Π i A són els dos portadors. Per l'estat estacionari,

$$\begin{aligned} mv_i - v'_{p_1}[\Pi] + v'_{p_2}[A] &= 0 \\ mv_i + v'_{p_2}[\Pi] - v'_{p_2}[A] - 2v'_a[A]^2 &= 0 \end{aligned} \tag{7.9}$$

D'on

$$[\Pi] = \frac{mv_i + v'_{p_2}\left[\dfrac{(m+n)v_i}{v'_a}\right]^{1/2}}{v'_{p_1}} \tag{7.10}$$

i

$$[A] = \left[\frac{(m+n)v_i}{2v'_a}\right]^{1/2} \tag{7.11}$$

De manera que

$$v'_{p_1}[\Pi] = mv_i + v'_{p_2}\left[\frac{(m+n)v_i}{v'_a}\right]^{1/2} \tag{7.12}$$

i

$$v'_{p_2}[A] = v'_{p_2}\left[\frac{(m+n)v_i}{2v'_a}\right]^{1/2} \tag{7.13}$$

En general, dels casos examinats podem deduir que les velocitats de propagació per a les reaccions de polimerització en cadena són iguals a $v'_p\left(\dfrac{mv_i}{wv'_a}\right)^{1/w}$, on w pren els valors 1 o 2, que és l'ordre d'acabament respecte al portador.

En general, la velocitat de propagació és igual a la velocitat total de desaparició del monòmer, car els monòmers són molts menys en l'etapa d'iniciació que en l'etapa de propagació. Per tant

$$v'_p = k_p[M] \tag{7.14}$$

on k_p és la constant de velocitat de la reacció de propagació. Aleshores la velocitat total de propagació és

$$v = -\frac{d[M]}{dt} = k_p\left(\frac{mv_i}{wv'_a}\right)^{1/w}[M] \tag{7.15}$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Estudiarem ara algunes característiques particulars de les reaccions de polimerització en cadena i llur relació amb les equacions cinètiques.

La termodinàmica de la polimerització, que, en sentit estricte, està relacionada amb l'entalpia lliure de la reacció, ΔG_r, podem referir-la a l'entalpia de reacció, ΔH_r. Alguns dels valors han estat recollits a la taula 7.3. En general, les reaccions són exotèrmiques. La taula inclou també la temperatura de sostre, que és la temperatura per a la qual la velocitat de propagació i la del procés contrari s'igualen. Aquesta temperatura pot ser significativa en casos com l'acetaldehid o l'α-metilestirè. Una T_c baixa pot significar que, si exposem el polímer als radicals lliures a temperatures altes, el polímer es descomposarà.

T_c es pot definir també a partir de l'equació (7.16).

7.3 *Tipus d'iniciacions*

Entre els iniciadors, els peròxids presenten un enllaç O-O relativament làbil, que pot trencar-se fàcilment i formar radicals. A la vegada, els grups enllaçats a l'oxigen determinen l'estabilitat dels radicals formits i l'estructura de la molècula activa està relacionada amb llur solubilitat, que podrem preveure.

A més, els radicals lliures poden generar-se com a conseqüència de reaccions de transferència d'electrons o per trencament d'un enllaç N = N, com en el cas dels iniciadors que posseeixen un grup azo.

TAULA 7.3 ENTALPIES DE POLIMERITZACIÓ I TEMPERATURES.

Monòmer M	Entalpia de polimerització ΔH/kJ mol^{-1}	Temperatura de sostre T_c/K
estirè	67	508
α—metilestirè	29	334
formaldehid	54	247
acetaldehid	0	–
clorur de vinil	92	–
etilè	109	680
propilè	88	473
isobutè	71	323

$$T_c = \frac{\Delta H}{\Delta S + R \ln [M]} \qquad (7.16)$$

T_c és la temperatura per a la qual propagació i descomposició són igualment probables.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

D'altra part, la polimerització en cadena de radical pot ser iniciada també per descomposició tèrmica de l'iniciador i per descomposició fotoquímica. La dependència de la velocitat total respecte a la iniciació és introduïda pel valor de v_i, on trobarem una constant de velocitat i un factor de concentració de l'iniciador.

La descomposició tèrmica té el desavantatge que la velocitat de generació dels radicals lliures a partir de l'iniciador és difícil de controlar, a causa de la capacitat calorífica del sistema. Aquesta formació de radicals és més fàcil de controlar en la iniciació fotoquímica, car hom pot controlar millor la intensitat de la llum.

En la polimerització tèrmica, certs sistemes, després d'haver-los purificat de la presència d'iniciadors, comencen a polimeritzar a temperatures elevades per descomposició dels monòmers. En aquest cas, hom troba que la velocitat total és proporcional a la concentració de monòmer al quadrat, car la velocitat d'iniciació és proporcional a la concentració de monòmers. El mecanisme d'aquest procés no és gaire conegut.

En la iniciació fotoquímica, quan la longitud d'ona de la radiació lluminosa utilitzada és curta, és a dir, quan la radiació és de gran energia, la polimerització pot iniciar-se directament, sense recórrer a un iniciador. En general, no obstant això, és millor servir-se d'un iniciador fotoquímic, que es descomposa en radicals lliures per acció de la llum a temperatures baixes, i elimina així les influències tèrmiques.

7.4 *Longitud cinètica de la cadena*

La longitud cinètica de la cadena és una propietat important dels polímers, però el terme és en si força ambigu. D'antuvi, la longitud cinètica de la cadena ha estat definida:

a) com el nombre d'etapes de propagació reexides d'un sol portador o el nombre d'unitats monòmeres consumides per espècie activa;
b) com el nombre de cicles reeixits abans de l'acabament;
c) com el nombre de molècules del producte buscat produït per cada radical inicial;

o, des del punt de vista purament experimental:

d) com l'abast del quant en la polimerització fotoquímica, i
e) com la relació entre la velocitat total i la velocitat de la primera etapa per a la polimerització tèrmica.

Nosaltres ens servirem de la darrera definició, que en general coincideix amb la primera, de manera que la longitud cinètica de la cadena, que representem per λ, serà

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$$\lambda = \frac{v_p}{v_i} = \frac{v_p' \left(\frac{m v_i}{w v_a'} \right)^{1/w}}{v_i} \qquad (7.17)$$

És clar que les cadenes que comencen més tard seran de longitud diferent de les que comencin abans, quan hi ha molt monòmer i iniciador. En realitat hi haurà una distribució estadística de longituds cinètiques i λ és un valor mig.

7.5 *Grau de polimerització*

El grau de polimerització especifica el nombre d'unitats que es repeteixen en la cadena. Llavors, el pes molecular del polímer és el producte del grau de polimerització $\bar{X}_n$ pel pes molecular del monòmer unitat.

Si no hi ha cap altra reacció que les esmentades, el grau de polimerització és proporcional a la longitud cinètica de la cadena:

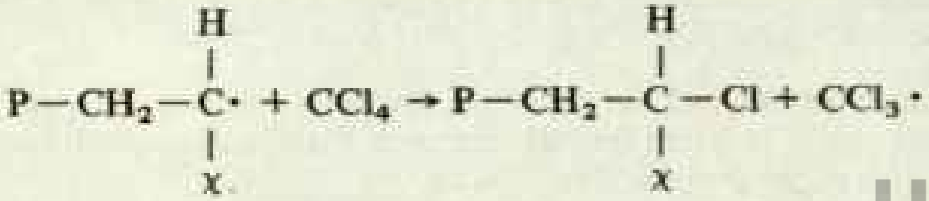
$\bar{X}_n = 2\lambda$ quan l'acabament és per combinació.

$\bar{X}_n = \lambda$ quan l'acabament és per desproporcionació.

Les desviacions les estudiarem més tard.

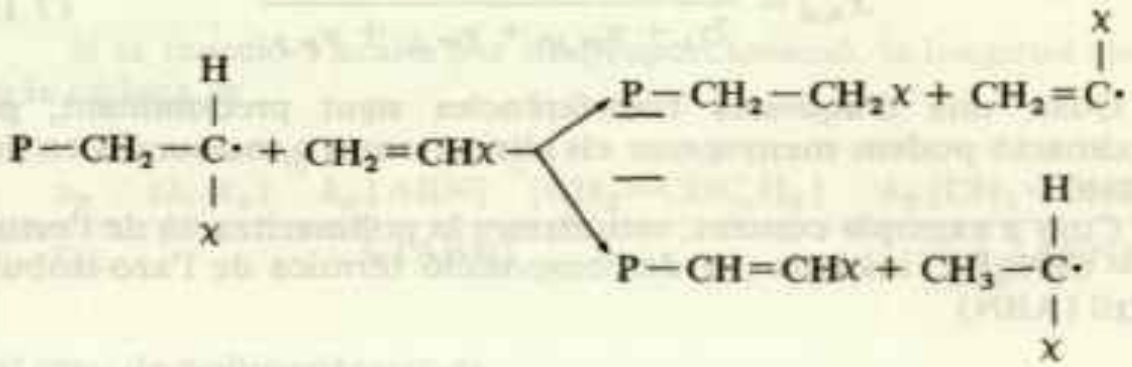
7.6 *La transferència de cadena*

La transferència de cadena consisteix en la transferència de la reactivitat del radical a una altra espècie que, normalment, pot continuar la reacció fent de nou portador. En realitat, en la reacció de transferència hi ha un traspàs d'un àtom entre el radical i una molècula. Si la molècula és saturada, és ella qui traspassa l'àtom. Per exemple,



UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Si la molècula es insaturada, la transferència pot ocórrer en ambdues direccions. Per exemple;



El traspàs pot realitzar-se vers el monòmer, l'iniciador, el dissolvent o vers qualsevol altre agent de transferència. L'efecte més important de la transferència a una espècie saturada és la formació de polímers addicionals. La transferència a un polímer o al monòmer, quan és seguida de la polimerització del doble enllaç, porta a molècules ramificades. En general, cal remarcar la conversió de carbonis primaris en secundaris. La transferència pot servir per regular la polimerització; per exemple, per minvar el pes molecular del polímer en la reacció.

Com ja hem esmentat, la transferència en cadena pot ocórrer entre el portador i el dissolvent, representat per HΣ

$$\Pi + H\Sigma \rightarrow H\Pi + \Sigma$$

En aquest procés es forma un nou radical, Σ, i s'estronca la cadena original, però pot començar la formació d'una nova cadena, que depèn de la reactivitat de Σ.

Si estudiem la transferència partint d'un cas general, com

$$\Pi + X\Delta \rightarrow \Pi X + \Delta$$

$$\Delta + M \rightarrow \Delta$$

on XΔ pot ser un monòmer, l'iniciador, el dissolvent o un agent de transferència i Δ és un nou portador, llavors, el grau de polimerització es defineix com la relació entre la velocitat de creixement i la suma de les velocitats de cada reacció que porti a l'acabament de la polimerització. Si suposem que la reactivitat del radical format per transferència és aproximadament igual a la del radical original, el grau de polimerització, quan l'acabament és per combinació, és

$$\bar{X}_{n,c} = \frac{v_p}{v_i + v_{tr,M} + v_{tr,\Sigma} + v_{tr,I}} \qquad (7.18)$$

on recollim les velocitats de transferència al monòmer, al dissolvent i a l'iniciador.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

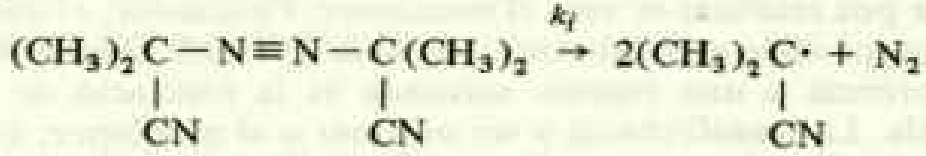
Quan l'acabament és per desproporcionació, és

$$\bar{X}_{n,d} = \frac{v_p}{2v_i + v_{tr,M} + v_{tr,\Sigma} + v_{tr,I}} \qquad (7.19)$$

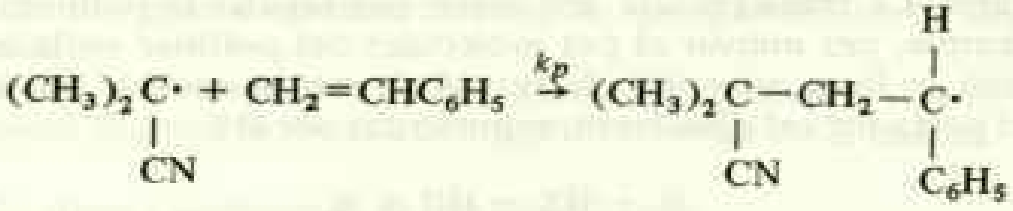
Quan una d'aquestes transferències sigui predominant, per aproximació podem menysprear els altres termes o incloure'ls en una constant.

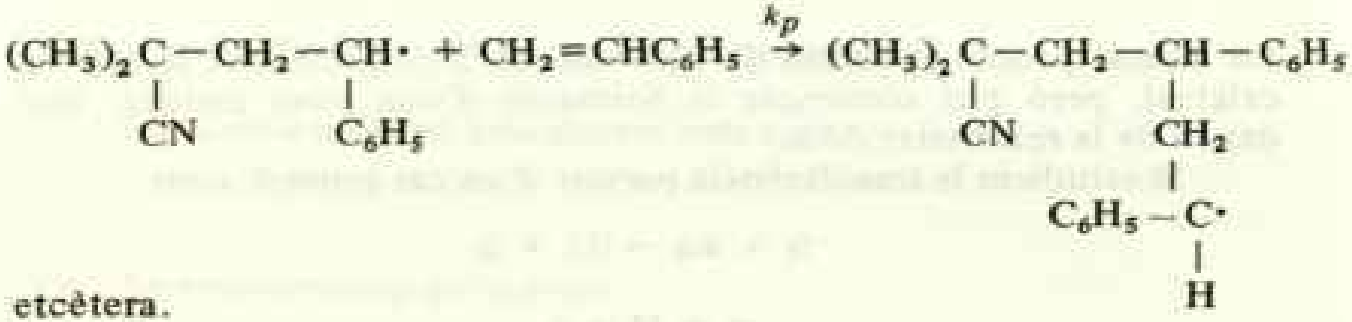
Com a exemple concret, estudiarem la polimerització de l'estirè, $CH_2=CHC_6H_5$, iniciada per descomposició tèrmica de l'azo-isobutironitril (ABN)

Iniciació:



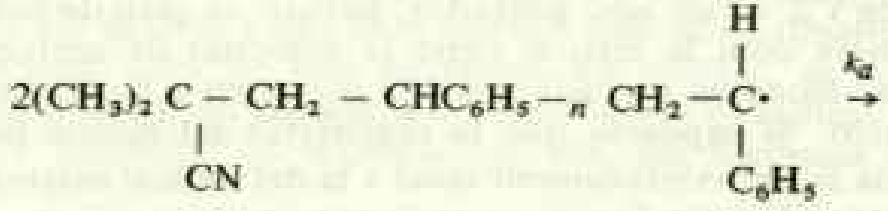
Propagació:





etcètera.

Acabament:



recombinació o desproporcionació.

Experimentalment, la polimerització és d'ordre 1 respecte al monòmer i d'ordre ½ respecte a l'iniciador. Si apliquem la teoria estudiada, si k_p és independent de la longitud de la cadena,

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$$v = \left(\frac{k_i}{k_a}\right)^{1/2} k_p [\text{ABN}]^{1/2} [\text{CH}_2{=}\text{CHC}_6\text{H}_5]$$

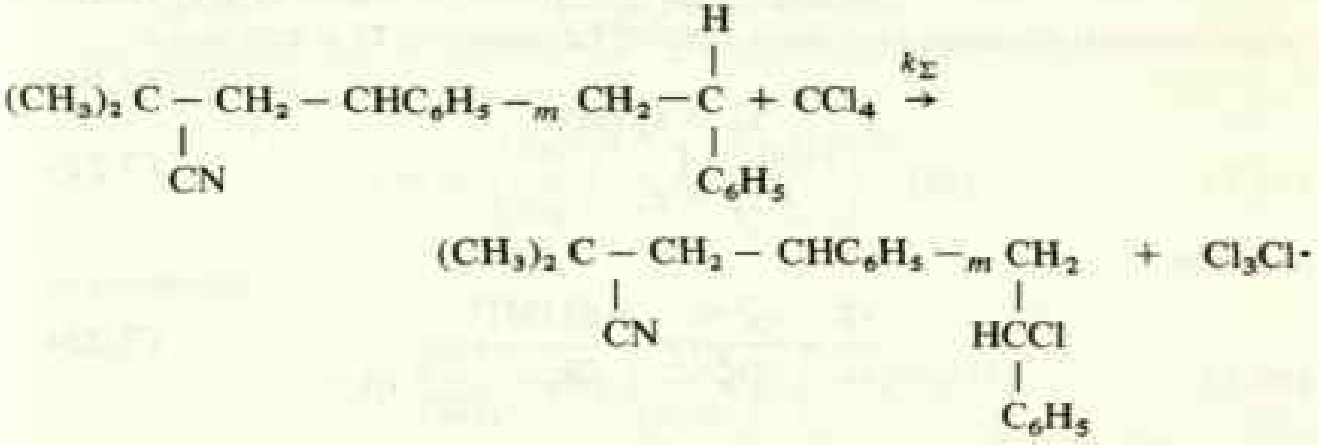
Si la reacció s'acaba per desproporcionació, la longitud cinètica de la cadena és

$$\lambda = \frac{v_p}{v_i} = \frac{(k_i/k_a)^{1/2} k_p [\text{ABN}]^{1/2} [\text{CH}_2{=}\text{CHC}_6\text{H}_5]}{k_i [\text{ABN}]} = \frac{k_p [\text{CH}_2{=}\text{CHC}_6\text{H}_5]}{(k_i k_a [\text{ABN}])^{1/2}} \tag{7.20}$$

i el grau de polimerització és

$$\overline{X}_n = \lambda$$

Si hi ha transferència, per exemple al dissolvent,



Llavors,

$$\lambda = \frac{k_p [\text{CH}_2{=}\text{CHC}_6\text{H}_5]}{(k_i k_a [\text{ABN}])^{1/2} + k_\Sigma [\text{CCl}_3\cdot]} \tag{7.21}$$

7.7 *Retardadors i inhibidors*

El retardador és un compost químic que minva la concentració de radicals i en retalla el temps de vida mitjana. En general, el retardador és un radical lliure massa poc reactiu per iniciar la polimerització, però que pot provocar la combinació o desproporcionació dels portadors.

L'inhibidor és un compost químic que pot impedir la formació de cadenes tot reaccionant ràpidament amb els radicals d'iniciació.

Si representem per HΘ el retardador o inhibidor, la reacció que correspon al procés és

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$$\Pi + H\Theta \xrightarrow{k_\Theta} H\Pi + \Theta$$

Hem de suposar que el radical Θ no pot iniciar cap polimerització i que la reacció s'acaba sense regenerar $H\Theta$. Llavors, en l'equació corresponent del grau de polimerització, quan hi ha transferència, cal afegir en el denominador el terme $v_\Theta = k_\Theta[H\Theta][\Pi]$, que pot esdevenir el més important.

7.8 *Determinació de les constants de velocitat*

De les equacions corresponents a les expressions de v_i i v_p per al cas d'un sol portador amb acabament de segon ordre

$$v_p = v_p'\left(\frac{mv_i}{2v_a'}\right)^{1/2}$$

$$\begin{aligned} v_p' &= k_p[M] \\ v_a' &= k_a \end{aligned} \qquad (7.22)$$

deduïm

$$\frac{v_p^2}{v_i} = \frac{v_p'^2 m}{2v_a'} = \frac{mk_p^2[M]^2}{2k_a} \qquad (7.23)$$

que escrivim com

$$\frac{2v_p^2}{mv_i[M]^2} = \frac{k_p^2}{k_a} \qquad (7.24)$$

Per tant, no podem trobar el valor de les constants de velocitat k_p i k_a aplicant l'estat estacionari. Cal servir-se de fenòmens transitoris, com la velocitat de polimerització abans que la concentració del radical assoleixi el seu valor estacionari. La duració d'aquest fenomen depèn del temps que existeixi el radical des la formació fins a l'acabament.

En la fotopolimerització, essent I la intensitat de la llum utilitzada, per a l'estat estacionari la velocitat de propagació és proporcional a $I^{1/2}$ i al temps que la llum està encesa. Hom defineix un temps de vida mitjana del radical, que representem per τ, que és igual a la relació entre el nombre de radicals i el nombre dels que desapareixen per unitat de temps

$$\tau = \frac{k_p[M]}{2k_a v_p} \qquad (7.25)$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

de manera que hom pot calcular la relació k_p/k_a i, si coneixem k_p^2/k_a, calcular els valors de k_p i k_a per separat.

La relació entre τ i el temps d'il·luminació del sistema és complexa; tanmateix, les representacions teòriques i experimentals de la velocitat de polimerització en funció de la velocitat d'il·luminació coincideixen.

És també possible calcular k_i en polimeritzacions de via morta, on la quantitat d'iniciador és limitada. Llavors, per l'iniciador la velocitat de desaparició és

$$\frac{d[I]}{dt} = k_i[I] \tag{7.26}$$

Per tant,

$$[I] = [I]_0 e^{-k_i t} \tag{7.27}$$

essent $[I]_0$ la concentració inicial de l'iniciador.

Com per a la propagació podem tenir una equació determinada, per exemple,

$$v = v_p' \left(\frac{2v_i}{2v_a'}\right)^{1/2} = k_p \left(\frac{k_i[I]}{k_a}\right)^{1/2} [M] \tag{7.28}$$

si integrem

$$-\ln \frac{[M]}{[M]_0} = 2k_p \left(\frac{[I]_0}{k_a k_i}\right)^{1/2} \left(1 - e^{-k_i t/2}\right) \tag{7.29}$$

on $[M]_0$ representa la concentració inicial del monòmer. Per a temps de reacció grans, la concentració de monòmer assoleix un valor límit, $[M]_0$. Llavors trobarem l'equació

$$\frac{\ln [M]_\infty - \ln [M]}{\ln [M]_\infty - \ln [M]_0} = e^{-k_i t/2} \tag{7.30}$$

I si representem el logaritme del primer terme de la igualtat en funció del temps, podrem calcular k_i a partir del pendent de la recta obtinguda.

La reacció pot realitzar-se en fase homogènia o en fase heterogènia. En el primer cas, hom pot emprar reactor de cuita, continu o fer la reacció en dissolució; cada cas presenta avantatges o desavantatges respecte, per exemple, al control de la temperatura, la contaminació per impureses, els requeriments mecànics o l'economia del procés.

De la polimerització en fase heterogènia en citarem dos tipus: en suspensió o en emulsió. En amdós casos, la viscositat és baixa i el control de temperatura fàcil. Tanmateix, la suspensió és molt sensible a la velocitat d'agitació i no permet un bon control de la mida de la

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

partícula, alhora que l'agent de suspensió pot contaminar el polímer. En el cas d'emprar l'emulsió, cal eliminar l'emulsionant i d'altres agents, i el procés és car.

7.9 *La polimerització en cadena iònica*

En els mecanismes de la polimerització en cadena iònica no intervenen radicals, sinó carbanions i carbocations. Endemés, podem incloure també en aquest grup les polimeritzacions que es realitzen per intervenció de compostos de coordinació. Els mecanismes d'aquest tipus de polimerització en cadenes iòniques no són gaire coneguts, els sistemes són heterogenis, intervenen sovint catalitzadors inorgànics, de vegades nombrosos, i la reacció és ràpida, de manera que llur estudi és complex.

Les propietats de les polimeritzacions iòniques estan lligades a la polaritat del monòmer i a la força àcid-base de l'ió. Per tant, podem distingir la polimerització catiònica, l'aniònica i la de coordinació quan tractem de fer una classificació.

7.9.a *La polimerització catiònica*

En aquest cas, els monòmers són grups donadors d'electrons units a carbonis sp^3 de manera que hom troba cations estables en el procés i la reacció requereix catàlisi catiònica. Els catalitzadors són habitualment àcids de Lewis i catalitzadors de Friedel-Crafts ($AlCl_3$, BF_3, H_2SO_4, etc.). Sovint cal servir-se d'un altre catalitzador, que en general és una base de Lewis, que anomenem cocatalitzador.

El mecanisme proposat més satisfactòriament és el que postula la formació del carbocatió com a portador de la cadena. Distingim, llavors, els següents moments en la reacció:

7.9.a.1 *Iniciació*

— Formació del complex catalitzador-cocatalitzador:

$$BF_3 + H_2O \rightleftharpoons H^+ (BF_3OH)^- \rightleftharpoons H^+ + (BF_3OH)^-$$

L'eficàcia de la polimerització depèn de la força àcid-base d'aquest complex.

— Formació del carbocatió:

$$H^+ + (CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{k_i} (CH_3)_3C^{\oplus}$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

7.9.a.2 *Propagació* per successives reaccions del carbocatió amb els monòmers:

$$(CH_3)_3C^{\oplus} + (CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{k_p} (CH_3)_3C-CH_2-C^{\oplus}(CH_3)_2$$

que és l'única addició possible per raons energètiques. Després, continua la propagació.

7.9.a.3 *Acabament.* En general, la reacció té lloc en un medi de baixa constant dielèctrica, de manera que poden formar-se fàcilment parells iònics. La reacció s'acaba quan el parell iònic forma un compost amb insaturació terminal:

$$CH_3\text{+}(CH_3)_2C-CH_2\text{+}_n\ C^{\oplus}(CH_3)_2 + (BF_3OH)^- \rightleftharpoons CH_3\text{+}(CH_3)_2C-CH_2\text{+}_n$$

$$C^{\oplus}(BF_3OH)^- \xrightarrow{k_a} H^+(BF_3OH)^- + CH_3\text{+}(CH_3)_2C-CH_2\text{+}_n\ \underset{(CH_3)_2}{\overset{}{C}}{=}CH_2$$

El complex catalitzador-cocatalitzador pot iniciar ara una nova cadena. L'acabament depèn de la força bàsica de l'anió complex catalitzador-cocatalitzador.

7.9.a.4 *Transferència.* Pot haver-hi transferència al monòmer o al polímer. Per exemple:

$$CH_3\text{+}(CH_3)_2C-CH_2\text{+}_n\ C^{\oplus}(CH_3)_2 + (CH_3)_2C{=}CH_2 \xrightarrow{k_{tr}}$$

$$CH_3\text{+}(CH_3)_2C-CH_2\text{+}_n C\begin{matrix}\diagup CH_3\\ =CH_2\end{matrix} + (CH_3)_3C^{\oplus}$$

Aplicant la teoria de l'estat estacionari a aquest sistema, hom obté:

$$\begin{aligned} v_i &= v_i' \\ v_p &= v_p'[\Pi] \\ v_a &= v_a'[\Pi] \end{aligned} \qquad (7.31)$$

d'on

$$[\Pi] = \frac{v_i}{v_a'}$$

Per tant

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$$v_p = v'_p \frac{v_i}{v'_a} = K \frac{k_p k_i}{k_a} [BF_3][H_2O][M]^2 \qquad (7.32)$$

si tenim en compte els valors de les equacions de velocitat, K és una constant d'equilibri referida a la formació del complex catalitzador-cocatalitzador i als equilibris en els quals participa.

Si predomina l'acabament, el grau de polimerització és:

$$\bar{X}_n = \frac{k_p}{k_a} [M] \qquad (7.33)$$

Si predomina la transferència, és:

$$\bar{X}_n = \frac{k_p}{k_{tr}} \qquad (7.34)$$

El dissolvent és molt important en la polimerització iònica, car el portador és un parell iònic en equilibri amb els ions lliures i sobre aquest equilibri influeix la constant dielèctrica del medi i les seves propietats solvatants.

7.9.b Polimerització aniònica

En aquest cas, els monòmers tenen substituïdors acceptadors d'electrons i formen, per tant, carbanions estables. La reacció requereix catàlisi aniònica. Com a catalitzadors podem servir-nos de metalls alcalins, amides alcalines, alquils, arils, alcòxids, hidròxids, cianurs, etcètera.

En alguns casos, segons les condicions de la polimerització, no hi ha etapa final, la qual cosa s'explica per l'estabilitat del carbanió com a mitjancer: és el cas de polimeritzacions de monòmers com l'estiré o el butadiè, amb iniciadors com els organolítics quan ens servim de ciclo-hexà o benzè a tall de dissolvent.

Aquestes reaccions formeixen polímers amb distribucions de pesos moleculars estretes (tipus corbes de Poisson).

En la polimerització aniònica podem distingir els moments següents:

7.9.b.1 *Iniciació*

— Ionització del catalitzador:

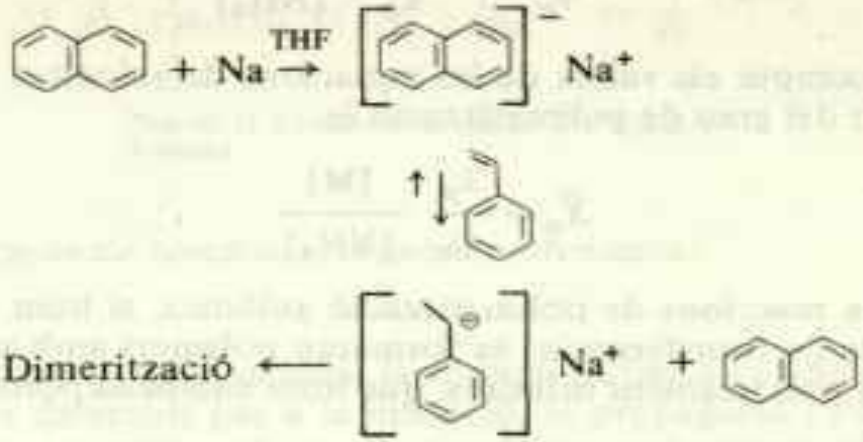
$$KNH_2 \overset{k}{\rightleftharpoons} K^+ + NH_2^-$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

– Formació del carbanió (i possible formació d'un parell iònic):

$$NH_2^- + CH_2{=}CHX \xrightarrow{k_i} NH_2{-}CH_2{-}C^{\ominus}HX$$

L'eficàcia de l'iniciador depèn de la basicitat de l'ió i de l'acidesa dels monòmers. També pot iniciar-se la reacció si es forma el carbanió per transferència d'electrons de l'ió vers el monòmer.



7.9.b.2 *Propagació.* El portador format per transferència d'electrons pot ser menys reactiu que un veritable carbanió, però versemblantment pot formar espècies amb extremitats de radical lliure i anió que, per addició d'altres monòmers per dos mecanismes diferents o per dimerització dels radicals, formin anions divalents. Per exemple:

$$CH_2{=}CHX + CH_2{=}CHX \xrightarrow{k_p} {}^{\ominus}CH_2{-}\underset{X}{CH}{-}CH_2{-}\overset{H}{\underset{X}{C}}\cdot$$

Si la propagació és normal, seguirà un mecanisme aniònic:

$$NH_2{-}CH_2{-}C^{\ominus}HX + CH_2{=}CHX \xrightarrow{k_p} NH_2{-}CH_2{-}\underset{X}{CH}{-}CH_2{-}C^{\ominus}HX$$

7.9.b.3 *Acabament.* En general, la recombinació amb l'ió contrari i la transferència d'hidrogen són rares, de manera que l'acabament té lloc per transferència d'electrons:

$$NH_2 + CH_2{-}CHX \xrightarrow{}_n CH_2{-}C^{\ominus}HX + NH_3 \xrightarrow{k_{tr}} NH_2^- +$$

$$NH_2 + CH_2{-}CHX \xrightarrow{}_n CH_2{-}CH_2X$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Si apliquem la teoria de l'estat estacionari

$$\begin{aligned} v_i &= v_i' \\ v_p &= v_p'[\Pi]\,; \qquad [\Pi] = \frac{v_i}{v_a'} \\ v_a &= v_a'[\Pi] \end{aligned} \tag{7.35}$$

Per tant,

$$v_p = v_p' \frac{v_i}{v_a'} = k \frac{k_p k_i}{k_{tr}} \frac{[NH_2^-]}{[NH_3]} [M]^2 \tag{7.36}$$

tenint en compte els valors de les equacions de velocitat. En aquest cas, el valor del grau de polimerització és

$$\bar{X}_n = \frac{k_p}{k_{tr}} \frac{[M]}{[NH_3]} \tag{7.37}$$

En les reaccions de polimerització aniònica, si hom elimina les possibilitats de transferència, es formaran polímers amb activitats de creixement pràcticament infinites, que hom anomena *polímers vius*.

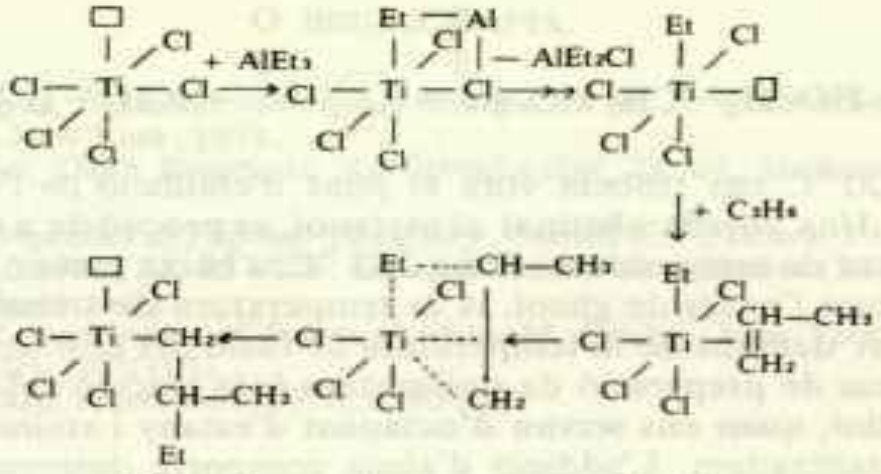
7.10 *La polimerització per coordinació*

Hi intervenen complexos de coordinació formats pel monòmer, la cadena en creixement i un catalitzador generalment sòlid. Els esmentats catalitzadors de Ziegler són complexos formats per la interacció d'alquils metàl·lics dels grups I a III amb halurs i altres derivats dels metalls de transició dels grups IV a VIII. La cinètica d'aquestes polimeritzacions és semblant, essencialment, a la de les polimeritzacions iòniques, però es complica quan la polimerització és heterogènia i quan hi ha adsorció de l'alquil metàl·lic i del monòmer. La introducció dels catalitzadors de Ziegler ha permès realitzar polimeritzacions estereoespecífiques.

Hi ha també polimeritzacions de coordinació que empren catalitzadors metàl·lics i òxids metàl·lics, adsorbits o complexats, i catalitzadors d'Alfin, que consisteixen en una suspensió d'un compost d'alquilenilsodi en un dissolvent inert, com el pentà.

En el cas, per exemple, de la polimerització d'una olefina catalitzada per un complex de titani d'estructura octahèdrica, l'alquilació del complex, i la posterior unió d'un orbital *d* buit del titani a l'olefina mitjançant l'enllaç π del monòmer, comporta una migració *cis* facilitada quànticament per l'enllaç π, que rebaixa l'energia d'activació de la migració. El rearranjament mena a una disposició estèrica regular i deixa lliure altra vegada un orbital metàl·lic per coordinar-se amb un altre monòmer.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC



(Segons el mecanisme proposar per Cossie i Arlman).

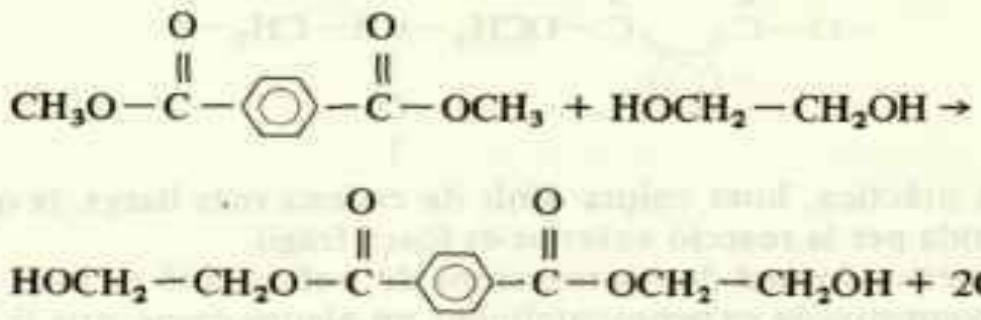
7.11 *Reacions de condensació (policondensació)*

En les policondensacions, la reacció química és única i no hi ha mecanismes diferents per a la iniciació, la propagació i l'acabament. Pot reaccionar qualsevol parell d'espècies moleculars, el monòmer desapareix durant les primeres etapes. La mescla presenta una àmplia distribució de pesos moleculars i el grau de polimerització ve donat per

$$\lambda = \frac{\text{molècules inicials } (N_0)}{\text{molècules reaccionades } (N)} = \frac{1}{1-P}$$

on $P = \dfrac{N_0 - N}{N_0}$ és el desenvolupament de la reacció.

Per exemple, podem obtenir un poliester a partir del tereftalat d'etilè i un excés d'etilenglicol treballant a 200 °C en medi bàsic feble, servint-nos de catalitzador l'acetat de calci, l'òxid d'antimoni o l'òxid de titani.

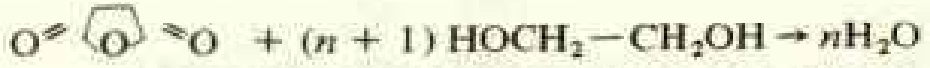


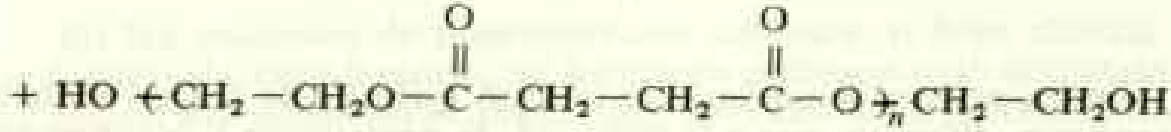
UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC



A 200 °C ens trobem vora el punt d'ebullició de l'etilenglicol (198 °C). Una vegada eliminat el metanol, es procedeix a un progressiu augment de temperatura, fins a 283 °C, a baixa pressió, a fi i efecte d'eliminar l'excés de glicol. A la temperatura de treball final, ens trobem per damunt de la temperatura de fusió del polímer (260 °C).

Un cas de preparació de poliuretans és la reacció del diisocianat amb un diol, quan ens servim d'octaonat d'estany i amines terciàries com a catalitzadors. L'addició d'aigua comporta desprendiment de CO_2.

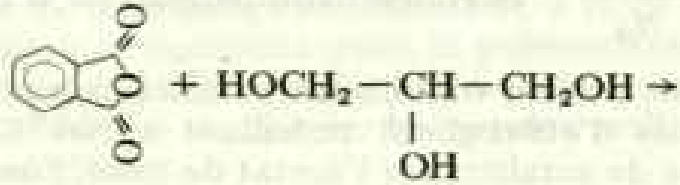


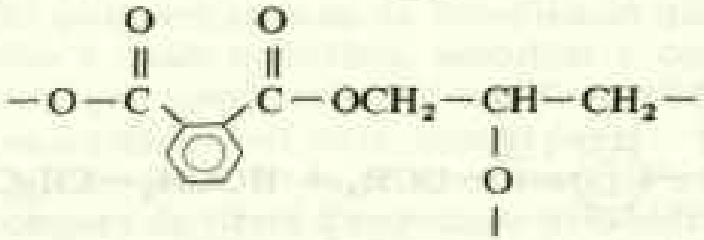


que amb



Finalment, és possible també obtenir polímers tridimensionals, com una resina gliptal preparada a partir de glicerina i anhídrid ftàlic que comporta la formació d'un poliester:





En la pràctica, hom empra diols de cadena més llarga, ja que la resina fornida per la reacció anterior és força fràgil.

La cinètica formal de les reaccions de poliaddició es basa en la hipòtesi, comprovada experimentalment en alguns casos, que la reactivitat del grup funcional de l'extrem reactiu és com la d'una molècula petita.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

BIBLIOGRAFIA

F. W. Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*, 2a. ed., J. Wiley & Sons– Interscience, New York, 1971.

F. S. Dainton, *Chain Reactions: An Introduction*, 2a. ed., Methuen, Londres, 1966.

P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell U. P., Ithaca, 1953.

J. Chem. Ed., 1981, *58*, 837-955. Especial dedicat als polímers i a les reaccions de polimerització.

Kinetics and Mechanism of Polymerization, M. Dekker, New York, 1967 (I), 1969 (II), 1972 (III).

P. Sigwalt, *Chim. Macromol.*, 1970, *1*, 80-242.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

8.

Cinètica de les transformacions metàl·liques

Pere Moler i Solà

8.1 *Modificació de les propietats*

És de gran interès pràctic el coneixement del desenvolupament d'una sèrie de reaccions que tenen lloc en fase sòlida, a fi de variar expressament, quan interessi, la seva velocitat per aconseguir propietats ben diferents en l'aliatge considerat.

Hom diu que la tecnologia metal·lúrgica proporciona la peça metàl·lica que el servei més exigent necessita: amb les propietats més adients, amb les dimensions exactes, amb l'acabat adequat i amb el preu just, si l'empresari no opina el contrari. Aquesta tecnologia és possible, fonamentalment, per dos motius:

1) Processos d'aliatge en els quals reaccionen diferents metalls, generalment en estat líquid.
2) Tractaments tèrmics o reaccions en estat sòlid.

Generalment no es tracta pas de dos mètodes separatas, sinó que es complementen. Molt freqüentment, els tractaments tèrmics formen una etapa del procés de fabricació d'una peça obtinguda per emmotllament d'un aliatge líquid. Quan es disposa d'un tros de barra i es deforma, en fred o en calent, fins aconseguir les dimensions desitjades, interessa que l'aliatge tingui poca duresa. Una vegada hom té la peça llesta per entrar en servei s'endureix. És a dir, en el procés de fa-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

bricació, en un moment determinat, interessa que l'aliatge sòlid sigui fàcilment treballable (resistència i duresa baixes i ductilitat alta) i al final, tot el contrari: resistència, duresa i tenacitat màximes, la qual cosa s'obté molt sovint i amb facilitat mitjançant un tractament tèrmic.

La reacció que té lloc en el tractament tèrmic és menys convencional que les realitzades en el reactor químic, però de gran interès pràctic, ja que el desenvolupament d'aquesta reacció en el temps determina les característiques mecàniques a obtenir.

El tractament tèrmic escaient a cada aliatge depèn de la seva naturalesa i composició, però els més emprats en la tecnologia metallúrgica són l'enduriment constitucional i els derivats de les anomenades corbes *TTT* (transformació, temps, temperatura).

8.2 *L'enduriment constitucional*

És un procediment per augmentar la duresa dels aliatges que tenen corba solvus que varia amb la temperatura, com la de la figura 8.1. La corba solvus separa, en el diagrama d'equilibri, una zona monofàsica (K) de la bifàsica (ϑ + K). La reacció que tindrà lloc en disminuir la temperatura serà:

$$K \rightarrow K' + \vartheta$$

És a dir, en baixar la temperatura les condicions termodinàmiques exigeixen la descomposició de la dissolució sòlida K en una altra de composició K' i en el compost intermetàl·lic ϑ. D'aquesta manera canviaran les propietats de l'aliatge.

Un exemple pot ser el duralumini: aliatge alumini-aram. L'alumini, aparegut a finals del segle passat, va obtenir de seguida una gran aplicació per la seva baixa densitat i altra resistència a la corrosió. No obstant això tenia, per moltes aplicacions, poca resistència mecànica. El 1912 Wilm s'adonà que s'enduria molt si portava en dissolució aram, encara que fossin petites quantitats. Les etapes que tenen lloc en aquest fenomen les enumerem tot seguit.

8.2.a Solubilització

Un aliatge d'alumini amb un 4 % d'aram emmotllat en les condicions normals d'aquesta tècnica (en motllo de sorra, metàl·lic o de reïna) apareix al microscopi amb l'aparença de dues fases ben diferents: uns grans d'alumini amb molt poc d'aram dissolt i, en els límits de gra, la fase corresponent a l'eutèctic dissolució sòlida-compost

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

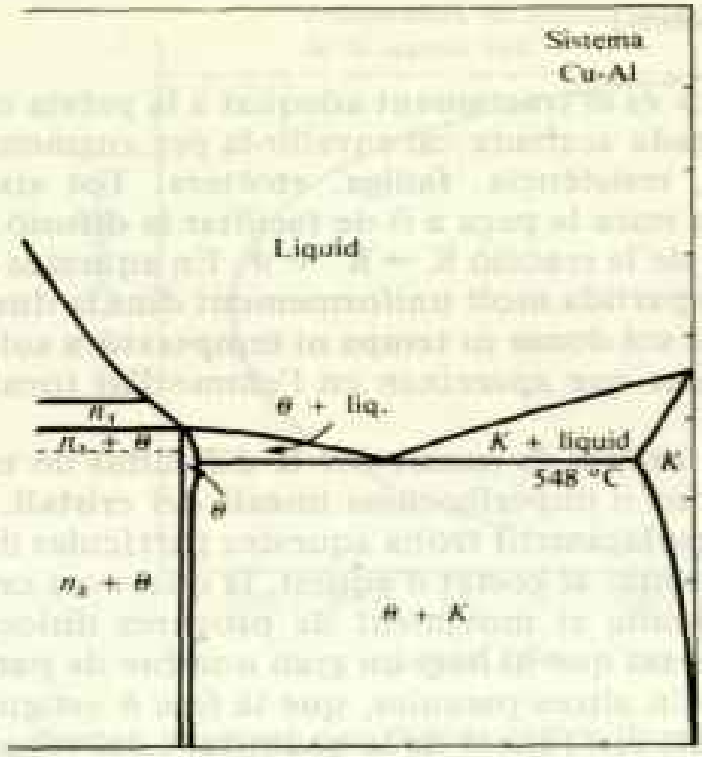


Figura 8.1 Sistema alumini-aram: aliatge amb corba *solvus*.

intermetàl·lic. És lògic que sigui així, ja que ho indica el diagrama. Refredant un aliatge líquid d'alumini i un 4 % d'aram, en pes, es van solidificant dissolucions sòlides d'alumini cada vegada més riques en aram. L'aparició de la segona fase, precisament a la temperatura de l'eutèctic i en els límits de gra, és la responsable que moltes propietats mecàniques estiguin minvades: de fet són superiors a les de l'alumini sol, però inferiors a les de l'alumini-aram (4 %).

Aquesta microstructura s'homogeneïtza amb un tractament tèrmic de solubilització que consisteix a escalfar l'aliatge a uns 550 °C el temps suficient per obtenir una estructura monofàsica, molt plàstica. La dissolució sòlida alumini-aram té pràcticament la plasticitat de l'alumini.

8.2.b Hipertremp

Per aconseguir aquestes propietats a la temperatura del medi ambient es refreda ràpidament l'aliatge submergint-lo en aigua freda i solubilitzant l'aram en l'alumini. La microstructura queda congelada perquè s'han disminuït les possibilitats de difusió dels components. Molts aliatges conserven durant molt de temps llur plasticitat, però el duralumini s'endureix de seguida. Aquesta operació és coneguda amb el nom d'hipertremp.

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

8.2.c *Envelliment*

Si l'hipertremp és el tractament adequat a la prèvia configuració de la peça, una vegada acabada cal envellir-la per augmentar les seves propietats: duresa, resistència, fadiga, etcètera. Tot això s'aconsegueix escalfant una mica la peça a fi de facilitar la difusió, que serà el factor determinant de la reacció $K \rightarrow K' + \vartheta$. En aquestes condicions, la fase ϑ apareix repartida molt uniformement dins la dissolució sòlida K, ja que no se li sol donar ni temps ni temperatura suficients com perquè les dues fases que apareixen en l'emmotllat tornin a quedar molt separades.

L'augment de duresa és causat per la dificultat de moure's que tenen les dislocacions o imperfeccions lineals del cristall. La dislocació que en el seu desplaçament troba aquestes partícules de precipitat deixa un anell tensionat al costat d'aquest, la qual cosa crea un camp d'esforços que dificulta el moviment de properes dislocacions. Per aquest motiu, interessa que hi hagi un gran nombre de partícules precipitades i petites. En altres paraules, que la fase ϑ estigui ben distribuïda. Les propietats són funció de la quantitat i del volum de la fase precipitada, el qual, per una composició determinada, ve donat per la facilitat de difusió. En una primera aproximació es compleix la llei de Fick

$$J = D\frac{dc}{dx}$$

en la qual J és el flux per unitat de superfície, D un paràmetre que depèn del tipus de xarxa cristal·lina, tipus de dissolució sòlida, temperatura i concentració (mètode de Matano), c concentració i x distància.

Normalment la precipitació no és instantània. Té lloc per nucleació i creixement. El temps necessari perquè comenci a precipitar s'anomena temps d'incubació. És funció de la temperatura. Es compleix la important relació pràctica registrada en la figura 8.2, on hi ha representada la temperatura contra el logaritme del temps d'incubació. Així es troba l'òptim temps-temperatura.

En la pràctica, però, el que interessa és la variació d'una propietat (la duresa, per exemple) en funció del temps a una temperatura determinada, com es representa en la figura 8.3.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

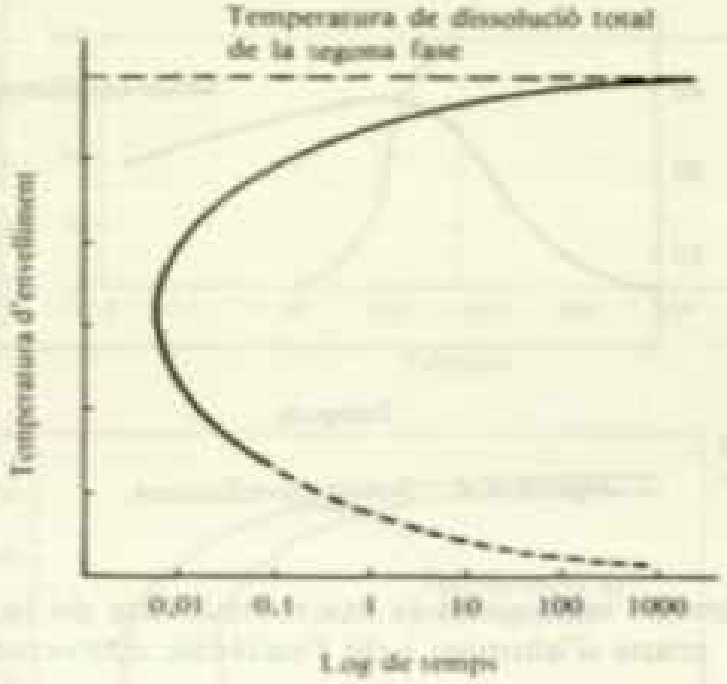


Figura 8.2 Temps necessari per formar 100 % d'un precipitat en un aliatge sobre-saturat.

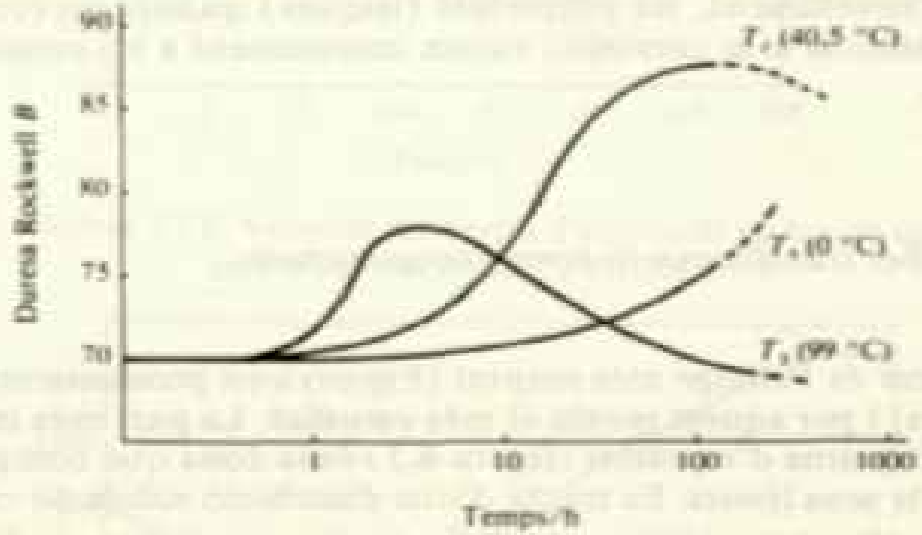


Figura 8.3 Variació de la duresa en funció del temps a temperatura constant.

8.2.d Sobreenvelliment

A altes temperatures de seguida minva la propietat considerada ja que els precipitats són tan grans que han disminuït notablement en nombre i, així, dificulten poc el desplaçament de les dislocacions. Es el sobreenvelliment que representa la figura 8.4: per una temperatura determinada, a partir d'un moment, disminueix la duresa. El cas límit

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

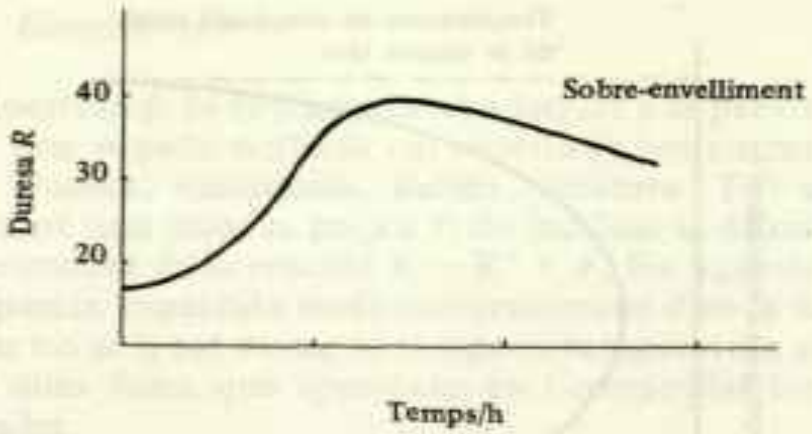


Figura 8.4 Sobre-envelliment.

del sobreenvelliment serà quasi la microstructura de la peça emmotllada. És a dir, grans d'alumini i de l'eutèctic convenientment separats.

En resum: sense variar la composició, sinó la microstructura, s'obtenen variacions en les propietats. La gran aplicació dels aliatges està en llurs propietats mecàniques, per això sols he esmentat aquestes. En l'envelliment, les propietats físiques i químiques (conductivitat i resistència a la corrosió) varien inversament a les propietats mecàniques.

8.3 *Corbes transformació-temps-temperatura*

L'acer és l'aliatge més emprat (Espanya en produeix un milió de tm al mes) i per aquest motiu el més estudiat. La part més interessant del seu diagrama d'equilibri (figura 8.5) és la zona que comprèn l'austenita i els seus límits. Es tracta d'una dissolució sòlida de carboni en ferro γ (estructura cúbica centrada en les cares) que s'estèn des de 72 °C fins a 1400 °C.

La reacció termodinàmicament estable és la transformació de l'austenita en perlita, constituent format per ferrita i cementita. És una característica morfologia microstructural formada per làmines de cementita (carbur de ferro intersticial Fe_3C) dins una dissolució sòlida de molt poc carboni en ferro α, cúbic, centrat en el cos, anomenada "ferrita". Microscòpicament són dues fases que tenen l'aparença macroscòpica d'una de sola, per això se li diu un constituent.

La reacció perlítica ($A \rightarrow C + F$) s'ha estudiat austenitzant provetes d'acer escalfant-les a la temperatura que la composició requereixi, i submergint-les durant diferents temps a diferents temperatures. La reacció s'atura ficant la proveta en aigua freda (figura 8.6). Si es re-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

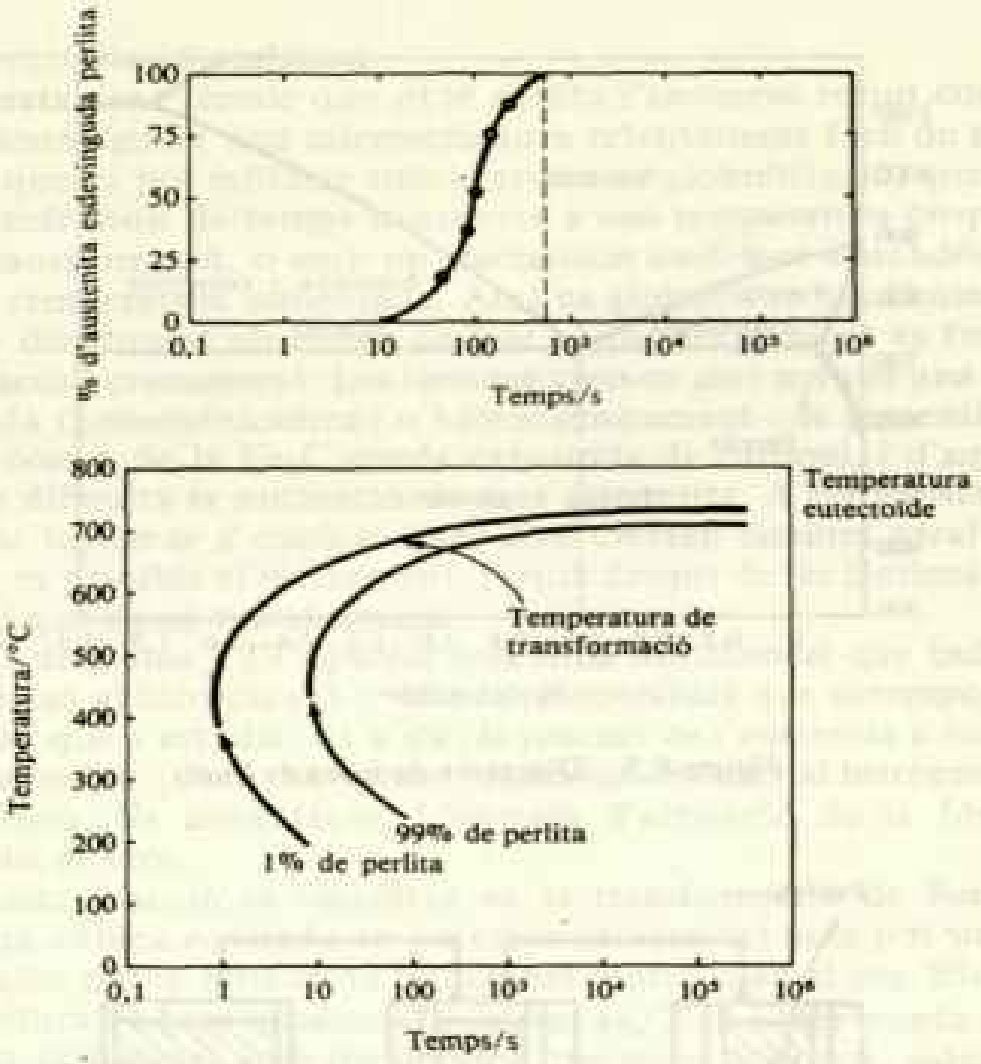


Figura 8.7 Corbes TTT. Variació del temps d'incubació en funció de la temperatura per a la reacció perlítica.

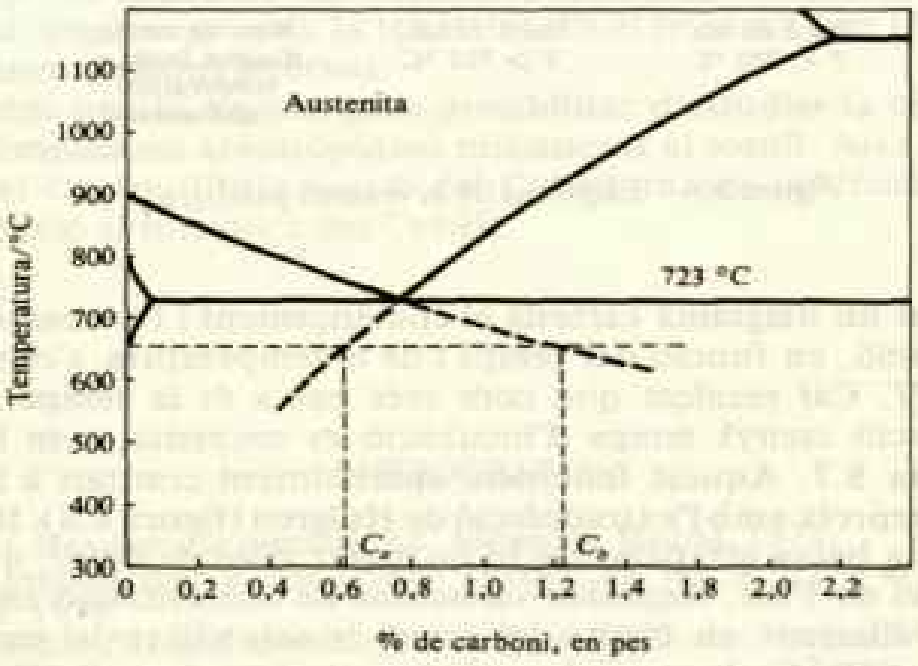


Figura 8.8 Extrapolació de Hultgreen.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

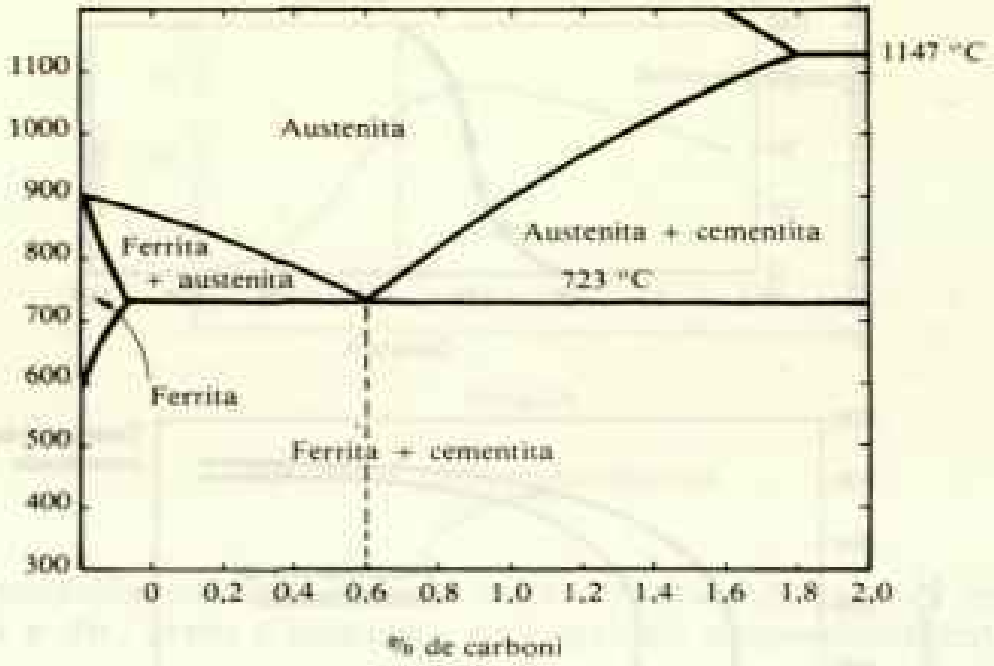


Figura 8.5 Diagrama de fases de l'acer.

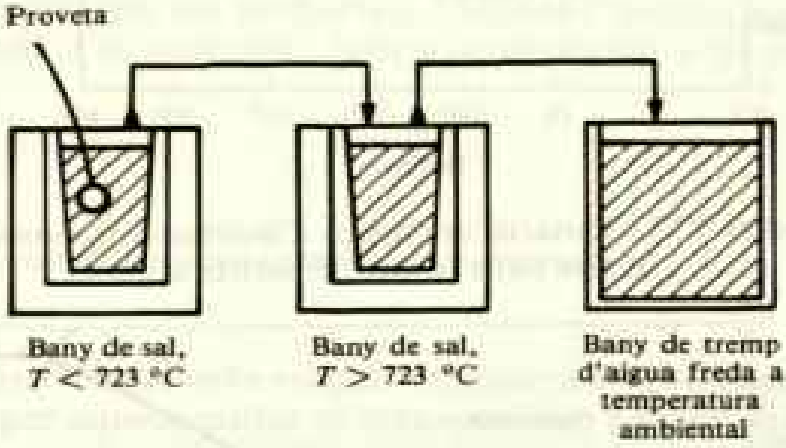


Figura 8.6 Esquema de la reacció perlítica.

presenta en un diagrama cartesià el començament i l'acabament de la transformació, en funció del temps i de la temperatura, s'obtenen les corbes *TTT*. Cal recalcar que com més baixa és la temperatura de transformació menys temps d'incubació es necessita, com hom veu en la figura 8.7. Aquest fenomen, aparentment contrari a la llei de Fick, s'interpreta amb l'extrapolació de Hulgren (figura 8.8). Hom considera que a baixa temperatura hi ha major valor de dc/dt, que intervé en la llei de Fick. Aquestes variacions de concentració en carboni s'obtenen allargant els límits del camp de solubilitat del carboni en ferro γ. A 650 °C, $dc = a - b$, com hom pot veure en la figura 8.8. Com més gran és dc, major flux de carboni i menys temps d'incuba-

UAB de Comunicació i Hemeroteca General CEDOC

ció en la precipitació perlítica.

El tractament tèrmic que obté perlita s'anomena recuit convencional. S'aconsegueix una microstructura relativament fàcil de treballar, però que es pot millorar amb el recuit de globulització, que consisteix a tenir molt de temps la proveta a una temperatura propera a la de la transformació, o amb un tractament oscil·lant a ambdós costats de la temperatura esmentada. Així es globulitzen les làmines de cementita disminuint els límits de fase. Aquestes làmines es formen per nucleació i creixement. Les làmines creixen així perquè una vegada nucleada (homogènicament o heterogènicament— la cementita, la zona del costat de la Fe_3C queda exhaurida de carboni, i d'aquesta manera es dificulta la nucleació de més cementita. A certa distància, és possible tornar-se a nuclear i per això creixen làmines paral·leles. En canvi, és possible el creixement, ja que davant de les làmines hi ha l'austenita que s'està transformant.

En el diagrama *TTT* apareix una línia horitzontal que indica la transformació al·lotròpica A → M a la temperatura que correspon a la composició que s'estudia. És a dir, la reacció de l'austenita a martensita, metaestable. Com en qualsevol transformació al·lotròpica, no hi ha difusió. És instantània. L'energia d'activació de la fórmula d'Arrhenius és zero.

Aquesta reacció es visualitza en la transformació de Bain: en l'estructura cúbica centrada en les cares (austenita) hom pot suposar que es tracta d'una estructura tetragonal centrada en el cos. Els paràmetres: altura a i base quadrada de costat $a/\sqrt{2}$. La martensita té una estructura tetragonal amb paràmetres una mica diferents, solubilitza carboni i crea moltes tensions internes. La microstructura apareix en forma d'agulles i, en augmentar la temperatura, el sistema tendeix a donar Fe_3C en el si d'una massa ferrítica, disminueix la seva duresa i resistència, però augmenta la tenacitat. És el revingut que té per finalitat eliminar tensions internes.

Sembla que hi ha una gran possibilitat d'estudiar la cinètica de les transformacions al·lotròpiques mitjançant el soroll. Així ho ha enregistrat el Centre d'Informació del Cobalt en una pel·lícula sobre la transformació al·lotròpica del Cobalt.

BIBLIOGRAFIA

F. A. Calvo, *Metalografía práctica*, Ed. Alhambra, Madrid, 1971.

C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5a. ed., J. Wiley & Sons, New York, 1976.

R. E. Reed-Hill, *Physical Metallurgy Principles*, Ed. D. van Nostrand Co., Princeton (New Jersey), 1966.

Transformation and Hardenability in Steels (Symposium), U. de Michigan, 1967.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

9.

El reactor químic

Carles Pibernat

El disseny d'un reactor químic és el resultat de l'aplicació dels coneixements de cinètica química a un cas concret: el d'esbrinar quin serà el millor procediment per obtenir una certa producció d'un producte amb uns costos acceptables. Les mesures i el tipus del reactor, així com les condicions d'operació seran aspectes que caldrà determinar. És evident que els coneixements i l'experiència que necessitarem no seran solament en el camp de la cinètica química, sinó que ens caldran consideracions termodinàmiques, de mecànica de fluids, transport de calor, transport de matèria i també, és clar, d'economia.

9.1 *Tipus de reactors. El reactor ideal*

Si la quantitat de producte que es necessita obtenir és més aviat reduïda, es fabricarà generalment d'una manera discontínua. Es disposa en aquest cas d'un reactor, el reactor de *cuita*, que s'omple amb els reactius i s'hi deixen reaccionar un cert temps, després del qual es descarreguen els productes de la reacció, *la cuita*. El considerarem d'una manera ideal, suposant que a cada moment en qualsevol punt del reactor la composició és la mateixa i va variant amb el temps, ja que s'hi realitza una reacció química. El cost d'instal·lació d'aquest tipus de reactor és relativament baix, si el comparem amb els altres,

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

i permet de ser utilitzat per obtenir diferents productes.

Quan la producció necessària és més gran, són aconsellables les operacions de tipus continu, amb una alimentació constant i un flux continu de productes a la sortida. La instal·lació d'aquests reactors és més costosa que la dels de cuita, però disminueix el cost del treball, és a dir la *mà d'obra*, i les possibilitats de producció són molt més grans. L'automatització del procés i el control de la reacció es poden efectuar amb més facilitat i donen productes d'una qualitat més constant. Els més importants d'aquests tipus de reactors són el *reactor tanc d'operació contínua amb agitació*, anomenat també de barreja completa o C.S.T.R. (*Continuous Stirred Tank Reactor*) i el *reactor tubular*. El primer d'aquests reactors consisteix en un recipient, el tanc de reacció (generalment més d'un, dos o tres connectats en sèrie), molt ben agitat i que funciona d'una manera contínua. Cal considerar que en el reactor la barreja és completa, aleshores parlarem de reactors ideals o de flux ideal, en tot moment i en qualsevol lloc del reactor la composició de la barreja és la mateixa i igual a la de la sortida. El *reactor tubular*, anomenat així perquè sovint té la forma de tub, és un reactor continu en el qual existeix un moviment estacionari de les substàncies que reaccionen en direcció longitudinal, sense que produeixi barreja dels components del fluid en la direcció del moviment. Una bona aproximació és suposar que els components es mouen com un pistó dins del cilindre. Considerarem que el reactor és ideal quan en qualsevol secció transversal perpendicular a la direcció del fluid, les propietats d'aquest (pressió, composició, temperatura, etcètera) són uniformes.

Direm que un reactor continu funciona en estat estacionari si ha assolit aquell estat, la qual cosa, en general, esdevé quan el flux i la composició de l'alimentació, així com la velocitat de transferència de calor, l'agitació, etcètera, romanen constants, ja que llavors cada part del sistema tendeix a un estat invariable durant el temps en el qual la composició roman constant, si bé pot variar d'una regió a l'altra del sistema.

Per tal de simplificar, parlarem sempre de reaccions homogènies en fase líquida o gasosa.

9.2 *Idea de disseny*

9.2.a El reactor de cuita

Tal i com ja s'ha dit, en aquests tipus de reactors s'introdueixen els reactius que es barregen i se'ls deixa reaccionar un cert temps que ací calcularem. No tenim doncs estat estacionari sinó que la composi-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

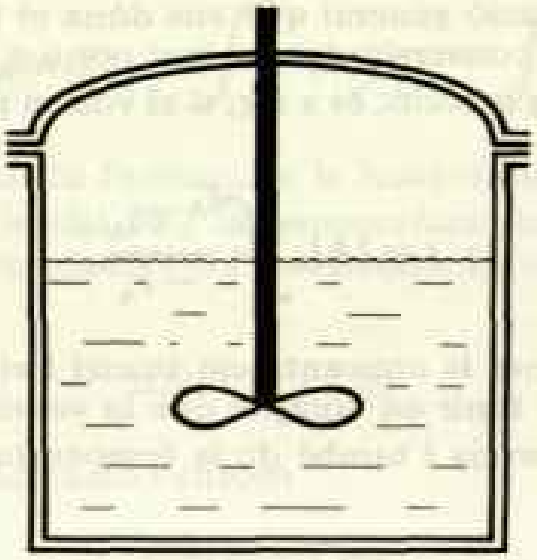


Figura 9.1 Esquema senzill d'un reactor de cuita.

ció varia amb el temps, encara que suposem que en un mateix instant és la mateixa en qualsevol lloc del reactor.

Per a un reactant A que desapareix, tindrem que la velocitat de desaparició és igual a la de reacció, car no hi ha cap altra pèrdua de reactant, és a dir

$$-\frac{dn_A}{dt} = -\nu_A V \tag{9.1}$$

en funció del grau d'avançament ξ, que en aquest cas ens representa la fracció de reactant que ja s'ha convertit en producte

$$\xi = \frac{n_A^0 - n_A}{n_A^0}$$

i així

$$n_A = n_A^0 (1 - \xi_A) \tag{9.2}$$

tenim doncs que

$$-\nu_A V = -\frac{d[n_A^0(1-\xi_A)]}{dt} = n_A^0 \frac{d\xi_A}{dt} \tag{9.3}$$

Si separem variables i integrem

$$t = n_A^0 \int_0^{\xi_A} \frac{d\xi_A}{(-\nu_A)V} \tag{9.4}$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Tenim ara una equació general que ens dóna el temps necessari per obtenir un grau de conversió determinat per a ξ_A. Si la densitat del fluid no varia amb la reacció, és a dir, si el volum roman constant, podrem escriure

$$t = [A]_0 \int_0^{\xi_A} \frac{d\xi_A}{-\nu_A} \tag{9.5}$$

El temps ve donat per la concentració inicial i el grau d'avançament que necessitem. Cal tenir en compte que la velocitat ν_A depèn de la composició de la barreja i també de la temperatura (T), o sia és una funció del tipus

Quan la temperatura romangui constant i per a una reacció d'ordre n per a la qual es pugui escriure

$$(-\nu_A) = k[A]^n = k[A]_0^n(1-\xi_A)^n$$

l'equació (9.5) esdevé

$$t = \frac{1}{k[A]_0^{n-1}} \int_0^{\xi_A} \frac{d\xi}{(1-\xi)^n} \tag{9.6}$$

i la integració és immediata.

Si la temperatura no és constant, caldrà tenir en compte que en l'equació cinètica de la velocitat (ν_A) el paràmetre k varia amb la temperatura seguint aproximadament l'equació donada per Arrhenius

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{9.7}$$

Caldrà en aquests casos fer un balanç energètic que, per a una equació exotèrmica, es pot resumir

$$\begin{pmatrix}\text{Calor transmesa}\\ \text{a l'entorn}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Calor de}\\ \text{reacció}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{Energia}\\ \text{acumulada}\end{pmatrix} \tag{9.8}$$

on la calor de reacció ΔH es pren amb el seu signe. Si es treballa en fase líquida es pot concretar

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$$q = (\Delta H_f^0)_P - (\Delta H_f^0)_R + \int_{T_0}^{T_2} [P]_P \, dT - \int_{T_0}^{T_1} [P]_R \, dT \qquad (9.9)$$

on ΔH_f^0 és l'entalpia de formació a la temperatura T_0 de les dades, T_1 la temperatura inicial i T_2 la temperatura final de la reacció. El subíndex R indica reactants i el P productes. La calor generada en un temps dt serà

$$\Delta H(-v_A) V \, dt \qquad (9.10)$$

i la calor intercanviada amb l'entorn

$$UA(T_g - T)dt \qquad (9.11)$$

U representa el coeficient global de transferència de calor en l'àrea A, T_g la temperatura de l'entorn i T la de l'interior del reactor. Les integrals

$$\int_{T_0}^{T_2} [P]_P \, dT - \int_{T_0}^{T_1} [P]_R \, dT$$

es poden simplificar si considerem la massa total dins del reactor M_T i si prenem les calors específiques com si fossin independents de la composició; seran així igual a

$$\int_{T_0}^{T_1} M_T [P] dT + \int_{T_1}^{T_2} M_T [P] dT - \int_{T_0}^{T_1} M_T [P] dT \qquad (9.12)$$

és a dir

$$M_T \int_{T_1}^{T_2} [P] dT \qquad (9.13)$$

Si l'increment de temperatura que es produeix és un dT podrem prendre el $[\overline{P}]$ mitjà i l'energia acumulada serà

$$M_T [\overline{P}] dT \qquad (9.14)$$

Així, el balanç tèrmic (9.8) per a un dT serà

$$UA(T_g - T)dt = (-v_A) V \Delta H dt + M_T [\overline{P}] dT \qquad (9.15)$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

que posat en funció del grau d'avançament (9.3) de la reacció quedarà

$$UA(T_g - T)\mathrm{d}t = n_A^0 \Delta H \mathrm{d}\xi + M_T[\overline{P}]\mathrm{d}T \tag{9.16}$$

Aquesta és l'equació que en combinació amb la de velocitat es fa servir per dissenyar el reactor.

En el cas d'un procés adiabàtic, la calor transmesa és nul·la i l'equació (9.16) queda reduïda

$$-n_A^0 \Delta H \mathrm{d}\xi = M_T[\overline{P}]\mathrm{d}T \tag{9.17}$$

si integrem

$$\int_{T_0}^{T} \mathrm{d}T = -\frac{n_A^0 \Delta H}{M_T[\overline{P}]} \int_0^{\xi_A} \mathrm{d}\xi \tag{9.18}$$

d'on

$$T = T_0 - \frac{n_A^0 \Delta H}{M_T[\overline{P}]} \xi_A \equiv T_0 - \alpha\xi_A \tag{9.19}$$

Tenim així una relació entre T i ξ independent del temps, en la qual T_0 representa la temperatura inicial quan $\xi_A = 0$. Per trobar el temps que cal deixar reaccionar per obtenir una certa conversió, substituirem aquesta última relació en l'equació (9.7)

$$k = A \exp\left[-\frac{E}{R(T_0 - \alpha\xi)}\right] \tag{9.20}$$

i la velocitat de reacció $(-r) = k(T)\phi(\xi)$ quedarà com una funció que només depèn de la conversió

$$(-r) = A\phi(\xi) \exp\left[-\frac{E}{R(T_0 - \alpha\xi)}\right] \tag{9.21}$$

Per tant, l'equació general de disseny (9.5) s'escriurà en aquest cas

$$t = \frac{[A]_0}{A} \int_0^{\xi_A} \frac{\mathrm{d}\xi}{\phi(\xi) \exp\left[-\frac{E}{R(T_0 - \alpha\xi)}\right]} \tag{9.22}$$

Aquesta integral és difícil de resoldre analíticament, però es pot resoldre per mètodes gràfics o numèrics.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Per resoldre el problema d'una operació no adiabàtica, hom segueix mètodes de prova i ajust, es descomposa el procés en una sèrie d'etapes amb un cert $\Delta\xi$ del qual hom calcula Δt i ΔT per l'increment i d'ací $(-r_A)$ per a l'etapa següent, es repeteix el procés fins a obtenir resultats coherents.

9.2.b *El reactor de flux tipus tanc*

Com ja havíem dit anteriorment, l'alimentació és en aquest cas constant i també el flux de productes a la sortida. Si el suposem en estat estacionari, la composició no varia ni amb el temps ni amb la situació dins del reactor i és, en tot moment, igual a la de sortida.

Si fem un balanç de matèria per al component A

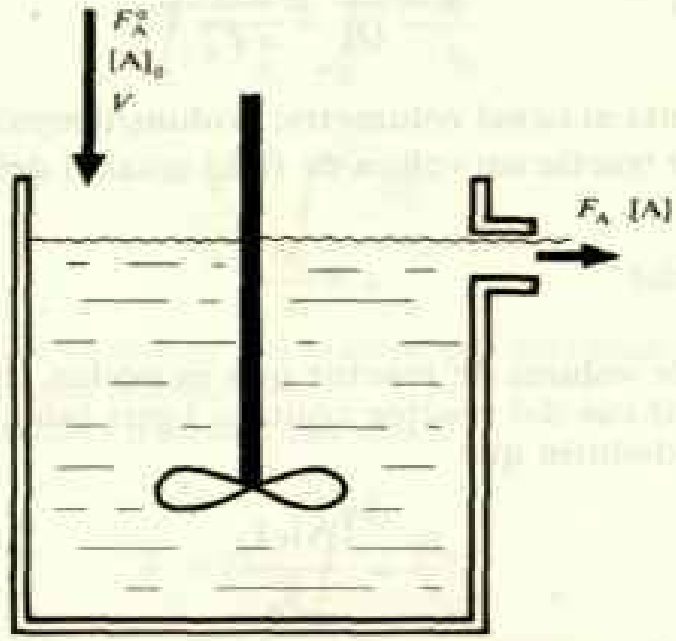


Figura 9.2 Esquema senzill d'un reactor CSTR.

$$\text{Entra} = \text{surt} + \text{desapareix per reacció} + \text{s'acumula}$$

Si el funcionament és estacionari no hi ha acumulació i si diem F_A^0 al flux molar d'entrada (mols/temps) i $F_A = F_A^0\ (1 - \xi_A)$ al de sortida, podrem escriure

$$F_A^0 = F_A^0(1 - \xi_A) + (-r_A)V \qquad (9.23)$$

d'on

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

$$F_A^0 \xi_A = (-\nu_A) V \tag{9.24}$$

és a dir

$$\frac{V}{F_A^0} = \frac{\xi_A}{(-\nu_A)} \tag{9.25}$$

Aquesta és una equació que relaciona el volum del reactor amb el flux necessari per assolir un determinat grau d'avançament. Conegudes tres variables qualssevol, hom pot calcular la quarta, això fa que siguin molt útils aquests reactors per a l'estudi de la cinètica de reaccions complexes, ja que podem trobar la velocitat de reacció ν_A sense haver d'integrar.

Cal definir ací uns conceptes molt utilitzats en tractar dels reactors de flux: el *temps d'estada*, ϑ i la *velocitat espacial*, s.

Temps d'estada

$$\vartheta = \frac{V}{Q_F} = \frac{[A]_0 V}{F_A^0} \tag{9.26}$$

on Q_F representa el cabal volumètric (volum/temps). És el temps que es necessita per tractar un volum de fluid igual al del reactor.

Velocitat espacial

$$s = \frac{1}{\vartheta} \tag{9.27}$$

és el nombre de volums de reactor que es poden tractar en la unitat de temps. Per al cas del reactor continu tipus tanc, de les equacions (9.25) i (9.26) deduïm que

$$\vartheta = \frac{[A]_0 \xi_A}{-\nu_A} \tag{9.28}$$

temps necessari per tractar un volum V.

9.2.c *El reactor tubular*

Si s'ha arribat a un estat estacionari de funcionament, la composició del fluid va variant al llarg del reactor, si bé roman constant en cada secció transversal.



Figura 9.3 Balanç de matèria en un reactor tubular.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Si fem un balanç de matèria, com en el cas del reactor tanc, però aplicant-lo aquí a una llesca transversal prou prima

$$F_A = F_A^0 + dF_A + (-\nu_A)dV \tag{9.29}$$

però

$$dF_A = d[F_A^0(1 - \xi_A)] = -F_A^0\, d\xi_A \tag{9.30}$$

així podem escriure

$$F_A^0\, d\xi_A = (-\nu_A)dV \tag{9.31}$$

d'on, per integració

$$\int_0^V \frac{dV}{F_A^0} = \int_0^{\xi_A} \frac{d\xi}{-\nu_A} \tag{9.32}$$

i d'aquí

$$\frac{V}{F_A^0} = \int_0^{\xi_A} \frac{d\xi}{-\nu_A} \tag{9.33}$$

Podem així calcular el volum del reactor per un cabal determinat i el grau d'avançament que necessitem.

El temps d'estada en aquest cas serà

$$\vartheta = [A]_0 \int_0^{\xi_A} \frac{d\xi_A}{-\nu_A} \tag{9.34}$$

Si comparem aquesta equació amb la (9.5) veiem que el temps necessari per tractar un cert volum és el mateix ací que en els reactors de cuita, si bé el fet d'haver de descarregar, netejar i carregar de nou el reactor a cada cuita, fa que la capacitat de producció del tubular sigui molt més gran.

En els reactors de flux continu amb barreja completa (C.S.T.R.), la concentració de reactants minva de cop en entrar en el reactor; ja hem vist que en els tubulars la disminució es produeix progressivament a mesura que el fluid avança en el sistema. És per això que l'eficàcia dels reactors tubulars és més gran en totes aquelles reaccions en les quals la velocitat augmenta amb la concentració de reactants, o sigui totes aquelles reaccions irreversibles d'ordre més gran que zero.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

9.2.d *Reactors C.S.T.R. acoblats*

En un sistema d'N reactors de barreja completa connectats en sèrie, la concentració varia de sobte en passar el fluid d'un reactor a un altre, si bé és uniforme en cada reactor (figura 9.4). El grau d'avançament de la reacció produït en el reactor i serà $\xi_i - \xi_{i-1}$, essent ξ_{i-1} el grau d'avançament de la reacció en el flux que entra en el reactor i, ξ_i el de l'interior del reactor que coincideix amb el de sortida. Si el volum V de tots els reactors és el mateix, el volum total serà NV i el temps d'estada en cada reactor serà el mateix (9.28), podrem doncs escriure

$$\vartheta = \frac{[A]_0(\xi_i - \xi_{i-1})}{(-\nu_A)} \tag{9.35}$$

Si considerem el cas d'una reacció de primer ordre en la qual no hi hagi variació de densitat, i tenint en compte que

$$(\xi_A)_i = ([A]_0 - [A]_i)/[A]_0$$

l'equació (9.35) esdevindrà

$$\vartheta = \frac{[A]_{i-1} - [A]_i}{k[A]_i} \tag{9.36}$$

d'on

$$\frac{[A]_{i-1}}{[A]_i} = 1 + k\vartheta \tag{9.37}$$

Si fem el producte de totes les fraccions obtingudes en aplicar l'equació (9.37) a cadascun d'N reactors, obtindrem

$$\frac{c_0}{c_N} = \frac{c_0}{c_1}\,\frac{c_1}{c_2}\cdots\frac{c_{N-1}}{c_N} = (1 - k\vartheta)^N \tag{9.38}$$

i així, per a tot el sistema, tindrem que el temps d'estada ϑ_T és

$$\vartheta_T = N\vartheta = \frac{N}{k}\left[\left(\frac{[A]_0}{[A]_N}\right)^{1/N} - 1\right] \tag{9.39}$$

Veiem en la figura 9.4 que com més gran sigui el nombre de reactors de barreja completa acoblats en sèrie, més semblant serà el comportament del sistema amb el d'un reactor tubular que tingui el mateix volum.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

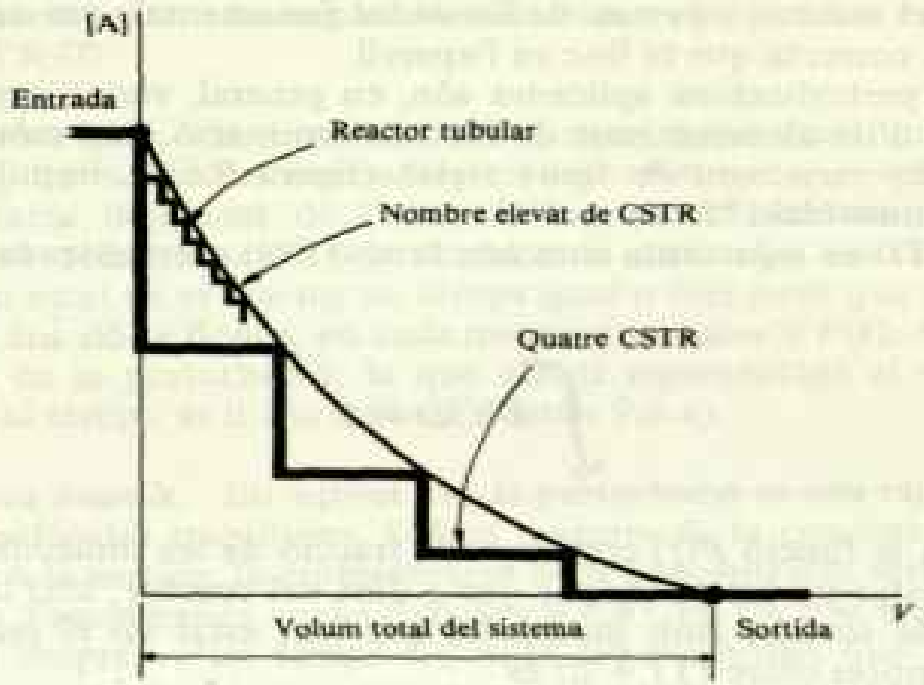


Figura 9.4 Comparació del perfil de concentracions en un sistema de reactors CSTR acoblats i en un reactor tubular.

9.3 *El reactor real*

L'estudi que hem fet dels dos tipus de reactors continus, el tubular i el CSTR, correspon a una idealització en la qual suposàvem que no existia barreja en la direcció axial, en el primer cas, i que la barreja era perfecta, en el segon. Si bé això s'aconsegueix sovint prou bé en la pràctica, de manera que quasi no es notin variacions en els resultats, no sempre és així, i les possibles canalitzacions, recirculacions, zones estancades, etcètera en el reactor, fan que el funcionament real de l'aparell s'allunyi bastant del que s'havia previst. Aquestes desviacions disminueixen el rendiment de la instal·lació i cal sempre evitar-les en la mesura que sigui possible.

Si coneguéssim exactament l'estat de la barreja en cada element del reactor, podríem fer-hi un balanç de matèria i trobar per integració el valor exacte de la conversió. Això és impossible d'aconseguir i per conèixer d'una manera més perfecta el funcionament del reactor cal utilitzar mètodes experimentals que consisteixen en proves estímul-resposta. S'introdueix una pertorbació a l'entrada del reactor i s'analitza la variació produïda a la sortida.

Les mesures de la resposta es poden utilitzar per determinar la distribució dels temps d'estada o R.T.D. (*residence time distribution*), que ens dóna idea del temps que diferents parts del fluid han

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

estat en el reactor, i és una de les dades fonamentals per calcular la conversió correcta que té lloc en l'aparell.

Les pertorbacions aplicades són, en general, variacions de concentració d'un element inert de fàcil determinació. Les més utilitzades són les variacions de tipus esglaó (figura 9.6.a), impuls (figura 9.6.b) i sinusoïdal (*).

L'RTD es representa com una funció $E(t)$ normalitzada pel conveni

$$\int_0^\infty E(t)\mathrm{d}t = 1 \tag{9.40}$$

Definirem la funció $F(t)$ com aquella fracció de les molècules totals que han estat un temps menor que t dins del reactor; així la fracció de flux de sortida amb molècules que han estat en el reactor un temps comprès entre t i $t + \mathrm{d}t$ és

$$\mathrm{d}F(t) = E(t)\mathrm{d}t \tag{9.41}$$

i la fracció que hi ha estat un temps menor que t

$$F(t) = \int_0^t E(t)\mathrm{d}t \tag{9.42}$$

El temps d'estada mitjà de totes les molècules vindrà donat per

$$\bar{\vartheta} = \frac{\int_0^\infty tE(t)\mathrm{d}t}{\int_0^\infty E(t)\mathrm{d}t} = \int_0^\infty tE(t)\mathrm{d}t = \frac{V}{Q} \tag{9.43}$$

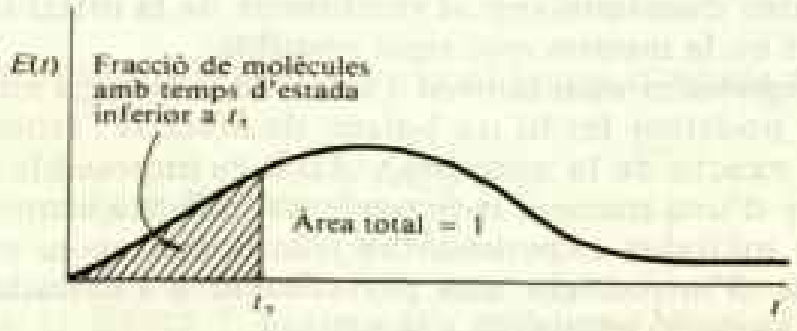


Figura 9.5 Corba de distribució del temps d'estada.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Veurem en uns exemples senzills com es pot trobar experimentalment l'RTD.

Prova esglaó. Si introduïm en el corrent del fluid una concentració C_0 de molècules marcades (un colorant, per exemple), la resposta exacta dependrà de l'estat de barreja del sistema. Passat un temps t la concentració (a la sortida) de molècules marcades és c i totes han estat en el reactor un temps igual o més petit que t. La relació c/c_0 ens dóna doncs, en cada moment, el valor d'$F(t)$. A la corba resposta de la pertorbació, la que s'obté representant el valor c/c_0 respecte al temps, se li diu corba F (figura 9.6.a).

Prova impuls. En aquest cas, la pertorbació és una ràpida injecció de molècules traçadores. Si fem mesures de la concentració c de traçador a la sortida, la representació de la concentració vers el temps ens dóna l'anomenada corba c (figura 9.6.b). En fer una mesura de la resposta després d'un temps t_1, totes les molècules que surten en aquell moment tenen el mateix temps d'estada t_1, car totes van entrar en el reactor en l'instant $t = 0$. Tenim així que la corba c és una representació de la distribució dels temps d'estada, o sigui, coincideix amb la funció $E(t)$.

Per calcular la desviació del comportament ideal s'utilitzen mètodes molt variats d'entre els quals n'esmentarem tres. El primer mètode calcula l'RTD a partir de les respostes experimentals i de l'RTD calcula la conversió suposant que no han quedat molècules encallades en el reactor. El segon mètode, que s'aplica als reactors tubulars amb flux turbulent, l'RTD es fa servir per calcular la difusió axial que millor s'ajusta al model i d'aquesta difusió hom calcula la conversió. L'altre model assimila el reactor a un nombre de reactors CSTR

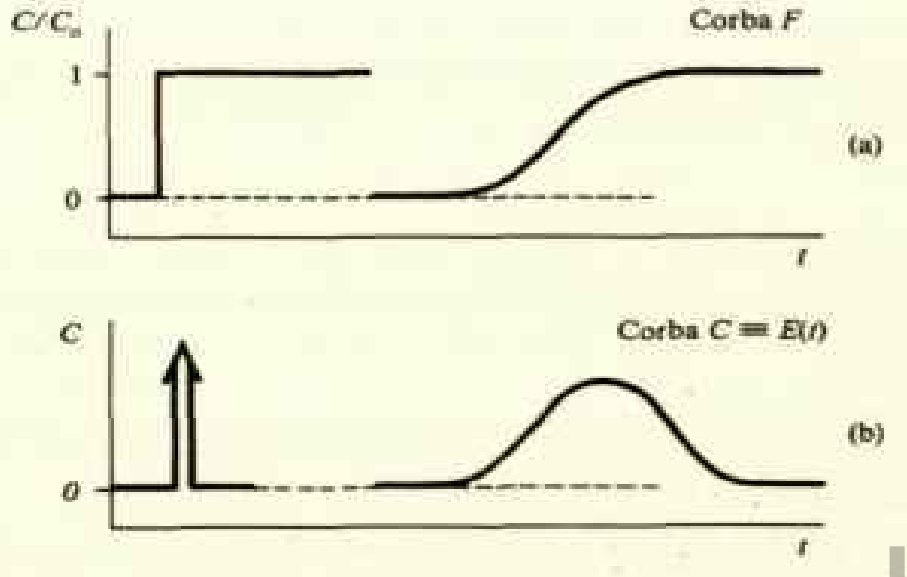


Figura 9.6 Corbes de resposta als senyals d'entrada: a) esglaó; b) impuls.

UAB
Biblioteca de Ciències de la Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

d'igual volum connectats en sèrie. Les dades de les respostes del reactor es fan servir per calcular el nombre de tancs que cal considerar connectats i hom n'avalua la conversió.

Altres mètodes assimilen el reactor a un de tubular amb recirculació o bé amb "bypass". De tots, hom en trobarà referències en els tractats de la bibliografia general.

BIBLIOGRAFIA

A. R. Cooper, G. V. Jeffreys, *Chemical Kinetics and Reactor Desing*, Oliver & Boyd, Edimburg, 1971.

K. G. Denbigh, J. C. R. Turner, *Chemical Reactor Theory: An Introduction*, Cambridge U. P., Londres, 1971.

O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 2a. ed., J. Wiley & Sons, New York. Trad. cast. de G. Tojo, Ed. Reverté, Barcelona, 1974.

J. M. Smith, *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill, New York, 1970.

(*) Per a l'estudi de la pertorbació sinusoïdal, vegeu H. Kramemrs, G. Alberda, *Chem. Eng. Sci.*, 1953, *2*, 173.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

II. MISCEL·LÀNIA

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

1.

Gènesi històrica d'una secció de la Universitat Catalana d'Estiu: Psicologia aplicada

Jep Gouzy-Anrich

— "Segons un vell proverbi, els qui s'assemblen s'ajunten moltes vegades".

Ciceró: *De Senectute*, III, 7.

— "Entre tots ho farem tot".
— "A les tres formes de la il·lusió descrites per Freud a partir de *Totem i Tabú* (1912-1913), i aprofundides després d'ell en els treballs de psicoanàlisi aplicada a la cultura, la il·lusió religiosa, la il·lusió artística i la il·lusió que prefereixo anomenar ideològica més que filosòfica, proposo d'afegir-ne una quarta: la il·lusió grupal".

Didier Anzieu: *L'Illusion groupale.*

Em sembla que aquestes tres citacions es troben molt relacionades amb la Universitat Catalana d'Estiu de Prada de Conflent, i la creació, a l'interior de les seves estructures, d'una secció de Psicologia Aplicada, l'any 1973.

La citació de Ciceró és un estat de fet. Molts de nosaltres sabíem (o si més no ho pensàvem) que les nostres diferències de catalans eren a títol individual i que es podien superar. Hi havia una necessitat de reunir-nos, reunir-nos per un objectiu comú, un treball a fer. Per alguns es tractava de preparar el post-franquisme, amb l'afirmació d'una individualitat catalana, per altres era senzillament una

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

militància; alguns, molts d'ells de Catalunya-Nord, volien lluitar per fer més fort un concepte català (polític, lingüístic, cultural), que desapareixia a poc a poc vers un folklorisme barratinaire i de cargolada. El lloc escollit (després d'una experiència d'un any a Perpinyà) fou Prada de Conflent...

"Entre tots ho farem tot", o provarem de fer-ho tot, era en efecte un dels objectius comuns dels participants a la Universitat Catalana d'Estiu. "Fer-ho tot" no tenia una definició exacta i va ser unes de les qüestions més discutides de 1970... fins ara. Les coses a fer no són les mateixes per tothom. Les prioritats no són les mateixes, i en fi és normal. Però també la U.C.E. va ser un lloc d'experimentació, i també un lloc on es va fer (on es fa encara) un treball científic, hem de dir les coses com són. Veurem quines varen ser les circumstàncies de la creació de la secció Psicologia Aplicada.

La tercera citació és més personal, nostra, dels qui hem treballat a la secció, que hi treballem encara. És a dir com s'ha d'actuar dins un grup que crea al seu entorn totes les condicions per a la il·lusió que consistiria a dir, per exemple, "aquí entre nosaltres es fan coses bones, som un bon grup... etcètera...". Amb molta caricatura potser per part meva, però el fons de la qüestió és aquí. Els monitors (els organitzadors de la U.C.E. tenien i tenen encara costum d'anomenarnos professors) que decidiren de portar la secció Psicologia Aplicada resolgueren treballar sobre aquest concepte psicoanalític de la il·lusió grupal. Sens donar cap conclusió, una part del treball l'ha recollit Joan-Pere Vidal en un article "L'acting-out i la regla d'abstinència dins un grup de formació de la Universitat Catalana d'Estiu", article publicat en francès dins el número 338 de la revista *Bulletin de Psychologie*, i que sortirà en català en els Annals de la U.C.E., en el present número, o en un de proper.

Això dit per mostrar que la creació de la secció dins la Universitat Catalana d'Estiu ha tingut més d'un objectiu, i entre d'altres, tractar de donar als participants voluntaris un lloc per parlar d'ells en el marc de la U.C.E., en el moment present, en un grup més o menys gran, grup de deu dies al mes d'agost, grup afirmat per ells com a important.

Penso que aquesta introducció no era inútil.

Ara, com s'ha creat exactament el grup dins la Universitat Catalana d'Estiu? Aquesta creació fou una decisió individual, però una necessitat grupal. Com a membre del G.R.E.C. (Grup Rossellonès d'Estudis Catalans) vaig ser, amb tot l'equip, uns dels fundadors de la U.C.E. He participat a totes les convocatòries, però cal dir que, inicialment, m'ocupava personalment de l'organització material, els espectacles, les exposicions quan n'hi havia. L'element motor de tota aquesta organització, després de la decisió de la creació, fou, ja se sap, en Pere Verdaguer. Tots els problemes, totes les reclamacions, les indecisions passaven per ell. Era veritablement, i de cap manera en sentit pejoratiu, el "factòtum" de la U.C.E. Sobre ell tothom es "ves-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

sava". Ell tractava de resoldre i d'adaptar els problemes, d'acceptar les reivindicacions i de recollir les confidències. Em deia moltes vegades: tu que ets psicòleg hauries de crear una secció de psicologia on la gent vingués a parlar. Les nostres converses es van centrar a poc a poc sobre el contingut d'un possible grup. La broma es feia realitat. Però sens massa precisions. Aleshores, pels anys 70, allò que s'anomenava "dinàmica de grups" estava de moda. La idea feia el seu camí. Es parlava també "d'anàlisi institucional". La Universitat Catalana d'Estiu i la seva agitació podien ser un terreny interessant d'estudi. La Universitat de 1972 es va acabar sens que haguéssim pres cap decisió. No sé si els organitzadors de Perpinyà hi vàrem pensar, però jo, personalment, des del meu exili del Bearn vaig preparar una estructura d'una activitat que podia acollir grups de 12 a 15 persones. Un dels problemes importants era que jo no podia ni volia treballar sol. I treballar amb qui? Diverses vegades havia contactat el G.R.E.C. i, a Perpinyà, ningú no s'oferia. Les meves estades a Barcelona tenien un altre propòsit, i el temps passava... La U.C.E. de 1973 va començar. Des dels primers dies Pere Verdaguer va venir a trobar-me dient que un barceloní es proposava d'ajudar-me. Era en Josep Maria Prim.

Les nostres formacions, la d'en Josep Maria Prim i la meva, eren molt diferents, però després d'haver escollit la tècnica de treball vàrem preparar una intervenció sobre dos grups de 15 persones (no vàrem poder acceptar tots els voluntaris), amb els quals vàrem treballar durant cinc dies en sessions d'una hora i mitja, i una gran reunió en la qual s'ajuntaven els dos petits grups. Es reunien, i veurem que aquesta tendència es va precisar més després. Hi participava gent dels dos sexes, de totes les edats i de totes les professions. Prim i jo havíem escollit d'aplicar allò que anomenaven llavors, ja ho hem dit, "dinàmica de grups".

Recordem que la dinàmica de grup, tècnica psicològica de l'americà Kurt Lewin, observa, estudia les reaccions individuals dins un petit grup. Aquesta tècnica l'aplica un psicòleg-observador. Aquest monitor (li dèiem encara animador) condueix els membres del grup a parlar de llurs problemes davant els altres; el psicòleg proposa interpretacions de llurs discursos i sobretot de llurs actituds. Més que no pas una interpretació, que es reserva més a les tècniques psicoanalítiques, es tracta d'assenyalar al grup elements dels discursos i del que podem anomenar les postures grupals. Així es creen unes estructures que posen en evidència uns elements de la personalitat dels membres del grup i un comportament que seria més grupal que individual. A més, en les reunions, es formulaven tots els plantejaments que feia aleshores la U.C.E. i també l'entitat catalana del moment.

Cal dir que vàrem tenir algunes dificultats a causa de la personalitat dels animadors i també dels participants, però potser sobretot a causa dels motius que ens havien dut uns i altres a Prada. I també, ja ho hem dit, a les circunstàncies pròpies de la Universitat Catalana d'Estiu. Joan Pere Vidal en parla en el seu article: un lloc on tothom

UAB Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General CEDOC

es coneix (o quasi), on falta l'aïllament relatiu necessari entre els monitors i els qui treballen amb ells. I també, en el sentit ampli, la U.C.E. és un lloc de trobada "política", on el qüestionament individual sempre es troba de cara al fet polític grupal (lluita contra el franquisme, lluita comuna de tots els qui venien però també de cara a problemes interns a causa de la presència de molt pocs participants que parlen una llengua diferent del català, especialment castellà i francès. I també altres problemes, sempre interns, com poden ser la presència de totes les tendències de la vida política clandestina de llavors en una barreja a vegades explosiva, però —ho afegeixo jo— sempre instructiva i alliçonadora. I encara, ho hem viscut, la presència de participants de tots els Països Catalans a la recerca d'una unitat de pensament i de lluita i també d'una llibertat d'acció amb la voluntat de conservar la individualitat de cadascú.
de les riqueses per al treball psicològic que vàrem fer aquell any.

El que s'ha dit permetrà potser de comprendre millor les dificultats que hem trobat quan ens vàrem limitar a treballar a través de la dinàmica de grups. Energies antagonistes d'atracció i de repulsió permeten de realitzar un equilibri en una situació donada, crear un camp d'estudi psicològic on es presenta la solució dinàmica de la situació. Però les implicacions, més exteriors al grup que personals, que es dibuixaven, feien el treball més difícil. Un dels elements importants d'aquest tipus de trobada en grups de treball psicològic fou l'estudi del *leadership*, el qual resultà complicat pel fet —i és una autocrítica— que la creació del o dels grups havia estat una mica improvisada, quasi espontània, a imatge de moltes coses que es feien i es fan encara a Prada. No havíem tingut el temps de presentar, clarament enunciada, una mena de regla de joc aplicable als grups, condició que, des de llavors, pensem que ha de ser necessària per permetre l'anàlisi i no obrir el pas a allò que anomenem *acting-out*. Un dels elements que ens va preocupar més és que si bé no admetíem nous participants, tampoc no havíem demanat, des del principi, un compromís moral a participar en totes les sessions. Hi havia doncs anades i vingudes segons l'interès dels assistents per una o altra activitat.

Quan la Universitat Catalana d'Estiu de 1973 es va acabar, Josep Maria Prim i jo vàrem decidir de trobar-nos a Barcelona per preparar el curs 1974. Tot i que ens vàrem reunir dues vegades, crec, no vàrem trobar l'estructura definitiva. D'aquesta estructura en parlàrem molt sens arribar a concretar-la.

Mentrestant es produí un encontre que havia de ser determinant per a l'orientació, podríem dir definitiva, de la secció Psicologia Aplicada. Fou l'encontre que vaig tenir, a iniciativa de Pere Verdaguer i Antoni Cayrol (l'escriptor Jordi-Pere Cerdà), amb els monitors del G.A.I.R.P.S. de Perpinyà. El Grup d'Anàlisi Institucional i de Recerques en Psicologia Social treballava d'ençà dos o tres anys sobre el terreny psicològic grupal. Una intervenció comuna amb els monitors, als quals em vaig integrar, i en Josep Maria Prim fou ràpidament de-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

cidida per 1974. Llavors tots els monitors, tots els membres del G.A.I.R.P.S., eren ciutadans de l'Estat francès. Alguns parlaven el català; per d'altres Prada fou l'ocasió de tornar a prendre contacte amb el català com a llengua, i llengua parlada. El G.A.I.R.P.S. es definia com a grup de treball atent "a les dimensions subjectives de l'home així com als elements (el cos, el grup, la cultura, la societat) que permeten el seu equilibri social". Aquesta definició, o part de definició, s'adeia perfectament a allò que la Universitat Catalana d'Estiu pensava del seu propi paper. La integració anava a ser si no fàcil, almenys possible. L'orientació psicoanalítica grupal del G.A.I.R.P.S. es dibuixava dins l'organisme de treball quan es reunien els seus monitors. El G.A.I.R.P.S. admetia que tots els seus monitors no tinguessin la mateixa formació (psicoanalítica, psicosociològica, psicopedagògica, psicològica tradicional a vegades), així la possibilitat de tècniques a considerar de cara el 1974 era de fet més àmplia que la senzilla dinàmica de grups de l'any precedent, any de creació de la secció. El 1974 és quan l'equip decidí d'utilitzar el terme de "monitors" per designar els responsables dels grups. Monitors, del verb llatí *monere*, recordar. D'alguna manera, i fent una simplificació esquemàtica, el monitor és la memòria del grup i esdevé així l'intèrpret del grup, de les seves intervencions.

La U.C.E. de 1974 comença, doncs, amb una secció que pren definitivament, sembla, malgrat que provem d'ençà uns anys de demanar una modificació de la seva apel·lació, el nom de Psicologia Aplicada. Un important equip de monitors i d'observadors (vuit si no m'equivoco) prepara un dispositiu per acollir unes seixanta persones.

Ha arribat potser el moment de parlar de la manera de treballar del G.A.I.R.P.S. i del seu equip a Prada. Aquesta manera de treballar ha provocat moltes vegades sorpresa i interès en les entitats on n'hem anat a parlar. La seva originalitat interessa el món dels professionals i ha fet de Prada un lloc important pel treball psicològic, psicoanalític en grup. Articles, comunicacions n'han parlat. Treball reconegut com a original i també com a molt seriós; treball que fa que l'experiència de Prada sigui, es pot dir, quasi única dins aquest domini. L'equip G.A.I.R.P.S. es compon de monitors i observadors: un grup de monitors i observadors, sempre els mateixos, que treballen junts. El principi essencial és que el treball d'anàlisi de grup únicament el pot fer un grup. Això fa que els monitors, amb dotze a quinze persones, sempre intervenen a dos, home i dona, amb la presència d'un observador tan sovint com sigui possible. Quan els petits grups es reuneixen fent un gran grup, tots els monitors i observadors també hi són presents. Es tracta veritablement d'una interpretació de grup feta per un altre grup gran, tots els monitors i observadors també hi són presents. Es moltes vegades en presència d'un monitor del G.A.I.R.P.S., però que no participa a la U.C.E., per allò que anomenem un *staff*, és a dir una reunió d'anàlisi intertransferencial on els monitors parlen de llurs qüestionaments en relació amb el grup. Així no són analitzats única-

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

ment els problemes transferencials dels participants entre ells o amb els monitors, sinó també els contra-transferencials dels monitors envers els participants o els altres membres de l'equip mateix. El treball seriós i molt profund permet una eficàcia que fa que es pugui dir que l'obra feta a Prada és considerada per tothom com un moment important de la conformació o la interformació. Els grups de Prada són, en aquest sentit, veritables grups de formació que permeten una millor definició del lloc de cadascú dins la massa, i constitueixen per l'intermediari del grup un mitjà de coneixences (desitjos, projeccions, creences, reacció a l'autoritat, a la vida, a la mort, a la sexualitat, al canvi, a la creativitat), i de reapropiació del jo. A més, una de les originalitats de Prada, que ja hem evocat, i molts psicoanalistes de grup ens envegen, és la gran diversitat dels participants. S'admeten participants a partir dels 18 anys, i hem tingut assistents de 63 anys! Diversitat també en les ocupacions i les formacions. Com és lògic, hi ha molts treballadors intel·lectuals: estudiants, mestres, metges, psicòlegs... Però també, fet raríssim en formacions d'aquest tipus (i aquest fet l'hem trobat únicament a Prada), pagesos, obrers, pintors, artistes, perruquers, mestresses de casa, desvagats... En resum, una espècie de representació d'aquesta amalgama que representa el gresol de la U.C.E. Parlant dels participants, vull també precisar que alguns han tornat a venir per assistir una altra vegada a la secció. Un altre element que no s'ha de negligir: tres dels nous monitors i observadors del G.A.I.R.P.S. són psicòlegs de Catalunya-sud, però sobretot eren presents com a participants a Prada dins els grups. Després de l'experiència i tenint en compte llur formació anterior o posterior han demanat venir a treballar amb nosaltres i ja han participat com a membres de l'equip en una o dues universitats.

Però tornem a aquest any 1974.

Més o menys unes setanta persones s'han repartit en quatre grups, animats, com ja he dit, per un equip de set persones, monitors i observadors. Josep Maria Prim ens havia deixat entretant per raons personals. L'originalitat del treball de 1974 va consistir en la creació de petits grups anomenats "grups de diagnòstic", petits grups, també, de psicodrama analític, d'expressió corporal i de creativitat oral i escrita. I sobretot hi havia cada dia un gran grup que reunia tots el participants. El G.A.I.R.P.S., amb el seu treball a Prada, juntament amb el C.E.F.F.R.A.P. (Cercle d'Études Françaises pour la Formation et la Recherche Active en Psychologie) de París, animat per Didier Anzieu, ha estat un dels primers a preocupar-se dels fenòmens propis dels grans grups. Aquesta preocupació es farà encara més forta en les successives convocatòries de la Universitat Catalana d'Estiu. El grup de monitors que funcionava per primera vegada a Prada es va trobar, com l'any anterior ens havíem trobat en Josep Maria Prim i jo, davant pràcticament els mateixos problemes. Una vegada més faig referència al treball de Joan Pere Vidal que ha posat en evidència aquests elements. El fet és que el 1974, encara, el mètode que havíem escollit

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

no corresponia totalment a la realitat de la mena de treball que ens proposàvem.

No parlarem, és clar, de totes les Universitats Catalanes successives i de tots els plantejaments cada vegada diferents. Hem de dir senzillament que a poc a poc el nostre mètode d'intervenció ha trobat tota la seva eficàcia. L'orientació del treball vers una definició netament analítica ha estat feta, ja ho hem vist, i tots els monitors s'hi han adherit. La Universitat Catalana d'Estiu de Prada de Conflent ha tingut, al meu parer, alguns moments importants, alguns canvis que s'han reflectit dins els nostres grups. Primer l'any 1975, quan es dibuixava la desaparició definitiva del vell dictador, fou un any molt "agitat" —dit així per simplificar—, i els nostres grups es presentaren com alimentats per aquesta agitació política, tant el seu llenguarge com en la manera de reaccionar en la vida grupal. D'alguna manera es deixava el lloc a una interpretació psicoanalítica més institucional que no pas personal. La institució política de l'Estat espanyol es modificava a poc a poc amb l'angoixa d'aquest mort-viu que no s'arribava a declarar "oficialment" mort, cosa que obliga a conservar una clandestinitat que ja no era la mateixa, però encara no érem en el post-franquisme. La institució U.C.E. en sentia les conseqüències, i també els nostres grups integrats a aquesta institució. Era doncs, impossible que aquests elements no tinguessin un eco dins la secció Psicologia Aplicada, feta per recollir una paraula individual, però sobretot col·lectiva per la seva definició, al mateix temps Universitat Catalana d'Estiu i Psicoanàlisi grupal. Després de la desaparició d'en Franco, la U.C.E. ha tingut uns moments d'hesitació, a la recerca d'una nova definició. Penso en l'any 1976. Els grups de la secció Psicologia Aplicada, s'han definit més vers la psicoanàlisi de grup de la qual ja hem parlat. La paraula dels grups ha canviat, més oberta a una interpretació diferent, més centrada sobre l'individu dins el grup i no més sobre l'individu ofegat i una mica ultrapassat per l'ambient grupal, fora de les hores de reunió de treball: s'ha intentat de centrar les coses. La U.C.E., fins ara més o menys "dirigida" per gent de la Catalunya Nord i particularment pel G.R.E.C. (almenys al principi) veu arribar a la seva "administració" persones del Principat, de les Illes, de València, és a dir de tots els Països Catalans. La presència d'aquestes persones (no individualment anomenades) existia ja, però, al meu parer hi havia una ambigüitat: les coses es feien però sens dir-les clarament. Ara, a poc a poc s'ha establert una mena d'autogestió, almenys sobre el paper, i no sens discussions. En els anys següents encara es farà una altra evolució, l'explicació de la qual hauria d'anar a càrrec d'un altre historiador, més centrat en els esdeveniments puntals, amb una anàlisi institucional més detallada. Prada ha restat com a lloc privilegiat de la Universitat Catalana d'Estiu, un símbol es pot dir. És més o menys en el mateix moment en què l'U.C.E. es transformava en la seva organització, i adquiria més responsabilitats dels Països Catalans, que han arribat dins el nostre grup demandes d'admissió per

Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General CEDOC

part d'ex-participants dels grups, de Barcelona primer, de Girona després. Com hem dit, ara treballen amb nosaltres, com a monitors o observadors, en totes les activitats (reunions de treball internes, seminaris), tant a Catalunya-nord com al Principat. Precisem també que un cert nombre de persones que han treballat amb nosaltres han demanat que els tinguéssim al corrent de les nostres activitats i segueixen els nostres seminaris de treball. Això per dir que la nostra secció va més enllà del treball fet a un sol lloc: Prada.

(Faig un parèntesi per assenyalar que el nombre important de monitors sempre ens ha semblat una necessitat. El grup té una autogestió i ha subscrit les regles administratives de la U.C.E. No té cap posició privilegiada. Únicament tres persones són tingudes en compte per part de la U.C.E. com en les altres seccions).

Els anys 1980-1981 han afirmat l'estructura, no definitiva. El nostre treball és sempre un treball autocrític, i si cal fem modificacions, les més adequades per acollir la paraula de les persones que vénen a la secció Psicologia Aplicada.

Acollim aquesta paraula privilegiant la interpretació i el treball psicoanalític en grup. El 1982, aquesta estructura serà la mateixa, alternant els grans grups analítics (tots els inscrits amb tots els monitors i observadors). És, recordem, una de les originalitats del G.A.I.R.P.S. de fer sistemàticament treball en grup gran. Després petits grups alternaran el treball de psicodrama analític i l'anàlisi corporal. Les nostres consignes i regles de treball estrictes ajuden molt l'expressió i l'anàlisi d'aquesta expressió. Si les coses no canvien, tenim prevista també una participació amb la secció de Psicodrama pedagògic a un debat sobre "Teatre i Psicodrama". Algunes tardes provarem, com ho hem fet, de tenir uns elements teòrics, presentats per membres del G.A.I.R.P.S. que no participin al treball de la U.C.E. Algunes d'aquestes ponències, potser, es podran publicar dins els Annals de la U.C.E.

Si havia de formular una conclusió en aquesta presentació, de títol potser una mica pretenciós, diria que la secció Psicologia Aplicada ha sabut integrar el rigor del treball científic en l'ambit psicològic i psicoanalític, en la Universitat Catalana d'Estiu de Prada de Conflent, en el seu esperit, i ha seguit quasi pas a pas la seva evolució institucional. Demanaré al lector de llegir una altra vegada les tres citacions del principi i acabaré definitivament dient que la secció sempre ha tractat de fer compendre allò que diu Freud a *La psicologia de les masses*, és a dir, que l'individu, la seva psicologia individual no és res si no es té en compte la psicologia del grup humà, polític, social: "L'oposició entre la psicologia individual i la psicologia social o collectiva, que a primera vista ens pot semblar molt profunda, perd gran part de la seva significació si l'examinem en detall. La psicologia individual és concreta, i pròpia, és cert, de l'home aïllat. Investiga els camins pels quals ell mateix prova d'arribar a la satisfacció dels seus instints, però només poques vegades i amb determinades condicions ex-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

cepcionals li és donada la possibilitat de fer abstracció de les relacions de l'individu amb els seus semblants. En la vida anímica individual apareix integrat sempre, efectivament, "l'altre", com a model, objecte, auxiliar, adversari, i així la psicologia individual és al mateix temps i des del principi psicologia social, en un sentit ampli, però plenament justificat". (Freud: *Psicologia de les masses*, Introducció).

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

2.

La resistència

Jacint Carrera

Després de la Segona Guerra Mundial, K. Lewin va definir la noció "d'estat quasi-estacionari": estat d'equilibri entre forces iguals de mida i de direcció oposada.

Aquest estat manifesta fluctuacions al voltant d'un nivell mitjà. És la definició més general de la resistència al canvi, per analogia als sistemes físics i químics.

D'altra banda notem que, quan el canvi, com a conseqüència de l'augment o de la disminució d'una de les forces, ha anat més enllà d'un cert marge, aspira a continuar per ell mateix cap a un nou equilibri i fer-se irreversible.

Fent una crítica d'aquesta teoria, D. Anzieu, subratllant en particular els límits de la metodologia que se'n desprèn, la presenta com "un sistema econòmic de tipus freudià del qual ha tret el fantasma".

Des del punt de vista psicoanalític, la "resistència al canvi" representa un dels aspectes de la interacció fantasmàtica entre el monitor i el grup, en el grup artificial o entre l'alta jerarquia en els grups naturals.

Així, en un grup de formació, "assenyalar la resistència" ha de permetre als participants de canviar de posició. Es tracta de la tasca essencial d'un grup; tasca comuna i compartida pel monitor i els participants.

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

La resistència. El mecanisme

Com s'elabora la resistència en el camp específic del grup de formació?

Nosaltres pensem, com Bejarano, que "l'escoltar analític" d'un grup consisteix a considerar la seva conversa manifesta, expressant i amagant a la vegada la seva conversa latent.

És en la diferenciació entre les dues converses que es manifesten els efectes de l'inconscient a través de mecanismes de defensa com el desplaçament, la condensació, la projecció, l'anul·lació... La situació del grup de formació, estructurada per la regla fonamental, ha de permetre la manifestació i el reconeixement d'aquests fenòmens.

Efectivament, tant en una situació grupal com en una cura individual, aquests mecanismes, símptomes dels "conflictes defensius", s'elaboren en resistència, amb la forma específica que prenen l'una i l'altra en els grups.

Amb l'interès i la veracitat lacaniana, Bejarano en treu aquesta conclusió: *la resistència és la transferència.*

Així, "la resistència entesa com tot allò que s'oposa a l'accés a l'inconscient", "la repetició substitueix la remembrança i es presenta com la transgressió de la regla; s'actualitza en la transferència i que és tractada com a resistència de transferència".

Les dimensions particulars de la resistència en el grup de diagnòstic

Angelo Bejarano distingeix quatre objectes transferencials que es proposen en un grup:

a) el monitor (transferència central).
b) els altres (transferència lateral).
c) el grup com a tal (transferència grupal).
d) un objecte exterior (el món exterior).

La resistència doncs s'articularà entorn d'aquests quatre centres, per la projecció de l'objecte bo (o de l'objecte dolent) sobre un o altre entre ells.

Ara ens proposem d'examinar successivament cada una de les dimensions que pren la resistència en aquests quatre punts.

a) *El monitor i la resistència*

Efectivament ell encarna el saber. Llavors, voler conèixer és ser conduït a "descobrir el que fan els pares", el desig de saber, essent primer el desig d'un "saber en el desig".

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

La parella de monitors o de monitor i observador accentua aquest interrogant.

Llavors són suscitats dos tipus de negació: la negació d'aquesta transferència a causa de l'angoixa i de la culpabilitat que engendra i la negació de realitzar el treball de comprensió quan es duu a terme aquesta transferència. Aquest tipus de resistència es manifesta, per exemple, en deixar de banda el monitor al començament d'algunes sessions (hom el substitueix per un líder que serà l'agent de la resistència del grup).

b) *Els altres i la resistència*

Si els altres són objecte de transferència, constitueixen també el lloc possible de la resistència. El líder en particular és utilitzat per a aquest objectiu. Però altres poden tenir la mateixa funció, així, per exemple, aquell qui constitueix un "cas", ocasió pel grup de centrar-se sobre un problema particular i abandonar els seus objectius. D'altra banda, la pluralitat de converses fa més difícil l'afirmació de si mateix, i més probable l'agressió de l'altre. Aquest tipus d'intercanvi sempre remet a la primera infantesa: confronta els participants amb els desitjos i els temors del nen petit que s'arrisca a "destroçar el que li serveix de nutrició".

c) *El grup i la resistència*

La pregunta, nosaltres som un bon grup? no deixa mai de fer-se durant un seminari de formació.

En la perspectiva psicosociològica, un dels objectius era sovint "obtenir un funcionament satisfactori per als participants". El grup es presentava, llavors, idealitzat, invitant a la fusió (la resistència coneguda com resistència a aquesta fusió).

La perspectiva psicoanalítica proposa un altre projecte de grup: permetre a uns i altres d'escoltar-se "abans personalment que recíprocament". El grup ja no és una finalitat (lloc il·lusori de la unitat en la igualtat) sinó un "lloc", una "ocasió", un "sentiment".

En aquesta matriu, cada participant viurà sentiments i fantasmes: la resistència és llavors resistència al desenvolupament fantasmàtic (nosaltres no podem afegir cap possible resistència a l'anàlisi en tant que ella mateixa pugui revelar aquest imaginari).

La situació és font d'angoixes (de trocament, depressives, de devoració) en l'espai del grup-mare. Aquestes angoixes són elles mateixes generadores de defenses i la resistència s'actualitza en mecanismes com l'aparellament, la il·lusió grupal".

Objecte bo o dolent, el grup és sovint un dels dos pols de divisió, el segon dels quals és el món exterior.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

d) *El món exterior i la resistència*

A vegades hi ha un altre lloc temptador (¿quin grup no ha pensat mai d'anar, en un moment o en un altre, a continuar en un altre lloc o fora, en una sala del costat, o encara més, que ha denunciat el caràcter "artificial" d'una reunió per idealitzar llavors la "vida real"?), i a vegades hi ha tenebres exteriors on la vida seria en endavant impossible, llavors el món exterior és ben bé aquest quart objecte transferencial, definit per Bejarano, i és doncs la quarta dimensió de la resistència.

En aquest ràpid supòsit, només hem tocat superficialment el fenomen de la resistència, lligat ell mateix al de la transferència i tots dos (o, ¿és que només n'hi ha un sol, de fenomen?) essencials en matèria de formació en una perspectiva psicoanalítica. Didier Anzieu va dedicar un article exclusivament a la il·lusió grupal, per exemple, i així, convindria de definir cada una de les manifestacions de la resistència en o a través dels diferents punts d'articulació que hem proposat.

Afegim que si la resistència és "una actitud de protecció d'un mateix davant el grup, en l'anàlisi, en la paraula", i que s'actualitza en la transferència, és també una via d'accés a l'inconscient per la comprensió i la interpretació que permet.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

3.

El fantasma dins els grups

Jep Gouzy-Anrich

El fantasma és l'objecte de la psicoanàlisi i sembla normal fer-ne una referència quan es parla de grups seguint unes regles psicoanalítiques. Considerat això, s'ha de precisar la natura del fantasma abans de parlar de la seva natura pròpia dins els grups mateixos.

Freud, en el conjunt de les seves obres, deixa suposar que el fantasma té un caràcter unitari. Hi hauria més una estructura fantasmàtica, a diversos nivells, que no pas fantasmes diferents. El caràcter unitari del fantasma ha estat presentat per Laplanche i Pontalis en un article que citem en les referències bibliogràfiques.

Considerarem, doncs, el concepte freudià de fantasmes originaris (*Urphantasien*), és a dir, unes estructures típiques (escena primitiva, vida intra-uterina, seducció, diferenciació dels sexes dins el fantasma de la castració...) que organitzen la vida fantasmàtica a l'entorn de l'origen del subjecte. I considerarem també el concepte de fantasmes secundaris que poden ser conscients (somnis diürns) o inconscients (fantasma reprimit que pot fer aparèixer una neurosi).

Laplanche i Pontalis noten que els fantasmes són éssers mixtos en els quals trobem, amb diversos graus, l'estructural i l'imaginari, característica de l'individu, transcendència de l'individu, generalitat que es retroba dins l'inconscient col·lectiu.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Com utilitzar aquesta concepció del fantasma dins el grup?

El fantasma secundari, conscient, correspon dins el grup a produccions organitzades. Aquests fantasmes es podrien trobar, per exemple, en una història contada (o representada) en relació amb guions mítics coneguts: el cavall de Troia, el naufragi del Titànic, etcètera... He dit històries contades o representades perquè és exacte que la representació psicodramàtica afavoreix aquestes representacions fantasmàtiques mítiques o mitològiques. Per exemple, en els grups de la Universitat Catalana d'Estiu hem tingut representacions o únicament proposicions de representacions de: el cavall de Troia, el rai de la Medusa, les oques del Capítol, Elena de Troia i Paris... Són alguns dels exemples d'un dels grups dels quals jo era monitor, segur que n'hi ha encara d'altres. El fantasma secundari és a vegades difícil de determinar dins un grup. Es troba molt lligat a l'individu, o als diversos individus, la qual cosa complica el problema. Els grups de formació tenen una història comuna massa recent perquè es pugui parlar de fantasmes secundaris grupals. Però sembla possible que els fantasmes secundaris grupals siguin en formació i que el seu aflorament depengui del temps de vida comuna. Sembla possible de dir que molts fantasmes secundaris grupals moren en el moment que neixen. Els grups de llarga durada, poden veure aquesta afloració, però a vegades és difícil fer-ne una interpretació correcta a nivell de tot el grup.

Pel que fa al fantasma originari anterior a l'experiència individual, aquest subministra les condicions de realització d'aquesta experiència dins el grup. El seu estatut, que l'emparenta amb el simbolisme, més enllà del mateix subjecte, és una creació pròpia del grup. El fantasma originari és al mateix temps col·lectiu i individual. El grup és un conjunt d'individus que formen una certa unitat grupal, existeix una fantasmàtica comuna que permet que el fantasma originari sigui al mateix temps dins el subjecte i dins el grup. Vet aquí un fragment d'un grup de la Secció de Psicologia Aplicada de la U.C.E. en el qual el fantasma originari és al mateix temps del domini individual (la mort del pare, o la necessitat de matar el pare), i del domini del grup-U.C.E. (la mort d'en Franco). (Es tracta d'un grup que està buscant un tema per a la representació psicodramàtica):

Home I: En... ha proposat de representar la mort d'un metge célebre per veure la reacció d'una persona, que parla a la mort cada dia, cara a la seva. Aquesta idea m'interessa, però proposaria que es tractés d'un cap d'Estat.
Dona I: Si, molt bo i sobretot d'un dictador. (riures).
Dona II: Vols representar que penses en Franco?
Dona III: Qui és aquest senyor?
Dona IV: No s'ha de riure de coses així!

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Dona III: Qui parla de riure?
Dona IV: Volia dir que Franco és un home vell.
Home I: Si...
Dona IV: Com el meu pare.
Dona I: Ai, explica't, que no t'entenc gens.
Dona IV: No ho sé. He vist de sobte que si fèiem morir en Franco, feia jo morir el meu pare.
Dona V: Però s'han de morir un dia o un altre, i en Franco penso que com més aviat millor... (el tema fou finalment rebutjat).

L'aparició i el desenvolupament del fantasma dins el grup de formació

L'enunciació de les regles, de les normes de grup, és una condició important per a l'eclosió de la paraula lliure. El monitor anuncia que tot pot ser dit, i, tan sols si no ho precisa, els participants afegeixen implícitament que tot pot ser *dit*, però no *fet*. Les regles, les consignes i la seva enunciació, l'actitud del (o dels) monitors fan aparèixer un fenomen d'angoixa. Cada participant d'aquesta situació coneix una regressió. Aquesta regressió és el principal factor d'aparició del fantasma. El fantasma circularà per la paraula, fora d'aquestes crosses que són els temes de treball, perquè aquí no hi ha cap tema enunciat. Podem veure aquesta preocupació per les regles, considerades com una regressió, i pels temes no enunciats en aquest fragment d'un grup, poc temps després de començar:

(El monitor acaba d'enunciar regles i consignes de funcionament, després d'un petit silenci):
Dona I: Puc fer una pregunta? (el monitor diu que sí amb el cap). Quins seran els temes de treball? (un silenci).
Dona I: Per què no contestes?
Home I: Perquè no et contestarà!
Dona I: Així que no hi ha programa (el monitor repeteix "no hi ha programa" i enuncia una altra vegada la regla essencial: "aquí es pot dir tot").
Dona II: Estic d'acord amb tu (s'adreça al monitor), "es pot dir tot", però també d'acord amb ella (s'adreça a Dona I), tot sobre què?
Home I: Es pot dir tot si respectes les regles.
Home II: Això de les regles m'empipa molt. Hem fugit d'allà perquè hi havia massa regles, arribem aquí pensant que... i encara regles.
Home III: I això t'empipa!
Home II: Escolta home, tinc... anys i això de les regles em fa tornar a la meva infantesa "fés això, no facis allò"...

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Però aquest fantasma no neix espontàniament dins el grup. El(s) participant(s) verbalitza(en) el fantasma propi que es mostra gràcies a la regressió individual o grupal. La verbalització té un eco dins el grup, en cada participant del grup. Es produeix a l'entorn d'aquest fantasma una mena de cristal·lització. El fantasma s'organitza. En el grup retrobem la característica essencial del fantasma: el subjecte revelador del fantasma és al mateix temps inductor, i també induït. En el grup de formació generalment circula un fantasma originari perquè es tracta d'un fantasma impersonal que es troba en tots els membres, per exemple l'escena primitiva, la seducció, la castració. S'observa el monitor, sobretot si hi ha un altre monitor o observador de sexe diferent. Són quasi sempre considerats com a castradors, o són la imatge de la parella parental, de l'escena primitiva:

Dona I: Avui, m'havia dit, parlaré amb el somriure ja que s'ha dit que quan parlava ho feia sempre amb tristesa, però quan l'he vist (designa el monitor), tan immòbil sobre la seva cadira, m'han passat les ganes de somriure.
Home I: És veritat que és difícil veure una reacció d'home o de dona, perquè ella també és monitora, en la seva expressió.
Home II: Sí, els he vist riure avui per primera vegada.
Home I: Perquè has arribat abans de l'hora i no ens observaven. Quan ha arribat l'hora, s'han assegut, i, au!, l'esfinx.
Dona II: Em fan pensar en els meus pares, però a l'inrevés, ells, en privat sempre es barallen, i en públic tot són somriures...

El monitor no és l'únic punt de polarització del fantasma. Un membre del grup que té o que li sigui atribuïda una funció social particular (religiós, professor, metge, home públic) pot induir també a la formació d'un fantasma.

El paper que tenen els fantasmes originaris dins un grup de formació ens pot assenyalar el compromís dels participants dins aquest mateix grup. Es pot instal·lar una relació fusional gràcies a la pròpia estructura fantasmàtica. Hi ha aleshores una mena d'identificació imaginària. Per tant, hem de considerar la mobilització del fantasma, la sensibilització dels participants en la dimensió de l'inconscient, la seva separació de les relacions imaginàries reconegudes, la seva relació amb l'altre, com a punts importants del poder formatiu dels grups. Hem de considerar també que el fantasma originari individual és, dins l'organització i en el desenvolupament del grup, essencial. Un cop dit això, perquè la concepció del fantasma dins el grup sigui més àmplia hem d'estudiar dues altres aportacions a propòsit d'aquesta organització a partir del fantasma originari individual.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

El fantasma individual organitzador del grup

Es una aportació d'un psicoanalista francès, André Missenard, que trobem en un article la referència de qual és a la bibliografia.

Ens hem de preguntar si la noció de fantasma comú ens pot donar, dins el grup, un ensenyament individual. Caldria, primer, remarcar que potser els mots ens enganyen quan parlem de fantasma collectiu, ja ho hem vist. En realitat el fantasma apareix individualment com a formació de l'inconscient del subjecte.

El fantasma de la majoria dels individus pot ser reconegut pel grup, llavors esdevé, d'alguna manera, el fantasma del grup. Hi ha una fusió del grup malgrat l'existència d'angoixes arcaiques. Hi ha sens dubte un caràcter comú, però la pregunta és sempre la mateixa: ¿aquest caràcter comú és un veritable fantasma grupal? Caldria, doncs, saber si les angoixes són específiques del grup o si provenen d'un moviment regressiu. El que sí es pot constatar, i ja ho hem fet, és l'existència del seu caràcter comú.

Del fantasma individual, si no és elucidat dins el grup, almenys s'ha d'admetre la seva existència. El grup s'organitza entorn d'un fantasma individual, moltes vegades el fa seu. Aleshores es canvia aquest fantasma en organitzador del grup. Es veuen membres molt integrats, que participen en aquesta organització, i d'altres menys integrats; però en els mateixos silencis, en la manca de participació, en la protesta, que es pot considerar també com una defensa, hi ha malgrat tot una identificació. Moltes vegades hi ha un conflicte que pot donar la resolució (si no la solució) per al fantasma individual esdevingut més o menys el fantasma grupal, i, com per un tàcit acord, el grup s'apodera d'un altre fantasma individual. Així hem vist com, en un grup el joc de seducció d'una dona esdevé el problema. El fantasma del grup, la reconeixença de la identificació feta, el fantasma ja no ha interessat més al grup per fer-se, una altra vegada, i amb l'acord, sembla, de la persona, propietat individual d'aquesta dona; com si el grup, per al seu interès, hagués validat el fantasma individual fent-lo, almenys per un moment, seu, i el tornés —si es pot dir així— a la seva "propietària".

Aquesta presentació pot semblar esquemàtica, però la visió de Missenard permet de completar el que s'ha dit abans i és també un pas vers els nous elements que estudiarem ara.

La teoria dels tres organitzadors

Les aportacions fetes al problema que ens interessa són més o menys de la mateixa època. La de Dorey i la de Missenard han sortit

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

dins el mateix número de la revista *Perspectives Psychiatriques*, el 1971. La teoria de Didier Anzieu sobre els tres organitzadors del fantasma és de 1973.

Roger Dorey diu clarament que hi ha únicament fantasmes individuals. Missenard parla també del fantasma individual, però insisteix en la seva presència dins un grup com a organitzador d'aquest mateix grup. Ho acabem de veure.

En realitat, la teoria d'Anzieu és una sintetització i una ampliació dels dos elements estudiats. La nostra aportació d'avui s'acontenta únicament amb donar unes precisions i alguns exemples il·lustratius d'aquesta teoria presentada en l'estudi citat.

El primer organitzador

Didier Anzieu constata, amb Missenard, que, dins un grup, l'origen de la fantasmàtica individual es troba en la relació alhora d'oposició i simbiòtica entre la mare i la criatura. Hi ha uns desitjos comuns dels participants a trobar-se junts. Aquest desig és expressat per l'esforç que han de fer quan s'inscriuen, quan vénen a demanar informació a l'organització. Aquest és un pas a fer, a vegades difícil, i és la traducció del desig de reunir-se. Per una altra banda hi ha un desig de l'organització, dels monitors, de provocar una reunió. Aquests desitjos són també múltiples (afirmar una posició social, una formació, guanyar prestigi, diners...). Hem vist en l'article d'introducció l'evolució del desig "organitzatiu" en la Secció Psicologia Aplicada de la U.C.E., la qual és primerament un lloc per a la paraula, i després un lloc de treball amb escolta analítica. Sobre aquests desitjos es desenvolupa el procés del grup. "Es pot representar el grup com oscil·lant entre aquesta imatge seva i la d'un altre, la d'un teixit fet per un agrupament de cèl·lules diferenciades, on cada una té una certa unitat" (D. Anzieu).

Anzieu dóna com a conclusió que el primer organitzador del grup té com a objectiu la constitució d'un aparell psíquic de grup, a partir d'un aparell psíquic individual. És la tendència isomòrfica de la qual parla René Kaës, és a dir, la fusió d'una organització psíquica individual en una de grupal. Era, ho recordem encara una altra vegada, la primera definició del que anomenàvem "dinàmica de grups", que va arribar quan es crearen els grups de la U.C.E., el 1973.

El segon organitzador

Es dóna la teoria del segon organitzador del fantasma en els grups a partir del treball de Bion, metge militar anglès. Parla de pressuposicions de base inconscient i comunes a tot el grup en un mo-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

ment donat. El grup es pot organitzar a l'entorn d'un inconscient individual i d'una relació transindividual. Ja Freud havia vist que els membres d'una col·lectivitat poden trobar llur unitat substituint el seu ideal de jo per un altre d'ideal: la imatge del cabdill. S'utilitza en psicoanàlisi el terme "imago". Laplanche i Pontalis en el seu *Vocabulari del psicoanàlisi*, en donen una ràpida definició: "Prototip inconscient de personatges orientant eclècticament la manera que té el subjecte d'apreciar l'altre; és elaborat a partir de les primeres relacions intersubjectives reals i fantasmàtiques". I precisen, "el mot llatí és adoptat pels diferents idiomes". La imago del cabdill és, segons Freud, el lligam grupal. La imago preexistiria en potència dins la criatura des del moment del naixement. Així les imago tindrien un caràcter universal i donarien al grup l'organització de la seva unitat psíquica, Anzieu pot afirmar: la imago és el segon organitzador del grup.

Conclou que el segon organitzador del grup té una tendència a assegurar un estat d'equilibri entre les tendències isomòrfica i homomòrfica. La imago sembla ser un sòcol corporal per al grup.

Veurem ara un fragment d'un grup en el qual es veu com la imago del líder reconegut per la majoria dels membres, líder absent aquest dia, organitza un moment de la unitat del grup. Precisem que en tots els exemples, per tal que l'anonimat sigui total, no hem donat cap nom als participants: els designarem amb un "home" "dona" i una xifra romana. Els diversos exemples poden venir d'un mateix grup o de grups diferents.

Home I: Trobo a faltar la presència d'en... no podria dir perquè però...

Home II: Sí, és veritat, jo pràcticament mai no he tingut cap problema amb ell, i ja sabeu que n'he tingut amb molts de vosaltres.

Dona I: És potser la seva manera de parlar, tan tranquil·la...

Home I: I sobretot la manera de sintetitzar el nostre treball.

Home III: Parlem d'ell com si fos la imatge del bon monitor que parla tranquil·lament, que sintetitza. Potser és una manera que tenim ara de fer un retret als monitors.

Dona II: No parlem dels monitors, parlem d'en...

Dona III: Tot el que diem d'ell en la seva absència, no ho hem dit mai quan és present.

Home II: Potser perquè quan és aquí no hi ha necessitat de dir-ho

Dona IV: O perquè quan hi és el grup s'organitza perfectament i avui veiem la manca d'organització.

Dona V: Què vols dir per manca d'organització? Si mai no n'hem tingut.

Dona IV: És possible, però amb organització o sense la presència d'en... esdevenia una mica el ciment del grup. (A un participant). Per què rius?

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Home IV: Perquè em pregunto si els coneixes.
Dona IV: Ni més ni menys que tú. Però per què em fas aquesta pregunta?
Home IV: No hi vegis cap atac personal, és això del ciment, saps que és contractista? Sí, construeix cases...

La discussió continua evocant sempre la imago del líder, del cabdill, i es precisa que aquesta evocació arriba en un moment depressiu del grup; el grup necessitava, és pot dir, aquesta evocació per sortir del moment depressiu organitzant-se a l'entorn d'una unitat psíquica, gràcies a la imago del cabdill-bon pare.

El tercer organitzador

Hem parlat, al principi d'aquest article, dels fantasmes originaris. Els *Urphantasien* de Freud. N'hem citat alguns: escena primitiva, seducció, vida intra-uterina, fantasma de castració i diferenciació dels sexes... Hem donat també exemples. Doncs no insistirem en la demostració. Diguem senzillament que els fantasmes originaris són representacions comunes dels éssers humans membres d'un grup de referència. D'aquí es pot deduir amb Didier Anzieu: "els fantasmes originaris constitueixen el tercer organitzador del grup". Els exemples que hem donat recorden en part, la classificació de Laplanche i Pontalis de l'article que ja hem mencionat. Si en aquesta classificació Anzieu, que ha treballat molt la qüestió del fantasma dins els grups, accepta els fantasmes de castració, de seducció, de vida intra-uterina, sembla més reticent a acceptar la representació fantasmàtica dins un grup de l'escena primitiva, és a dir, de la unió carnal del pare i de la mare. Malgrat aquesta reticència, recordem que aquesta representació fantasmàtica de l'escena primitiva és generalment evocada quan el grup comprèn una parella bi-sexual de monitors o d'observadors.

Així podem dir que els fantasmes originaris introdueixen sistemes d'oposició, de diferència o diferenciació que fan esforços per trencar la il·lusió grupal. Afageix Anzieu: "És amb aquest tercer organitzador que culmina, en el grup, la lluita activa de la tendència a l'homomòrfia contra la tendència a l'isomòrfia".

Aquesta presentació del problema del fantasma dins el grup és únicament un esquema. S'ha tractat de resumir les posicions teòriques existents, les dels altres, però també les nostres del G.A.I.R.P.S. (Grup d'Anàlisi Institucional i de Recerques en Psicologia Social), posicions que el treball fet a la Universitat Catalana d'Estiu de Prada ens ha permès d'il·lustrar. Així no es pot pensar a donar una conclusió en el sentit estricte. Serà més aviat el record d'una constatació feta: el fantasma és un dels punts d'articulació importants de l'organització, l'evolució dels grups *estudiats des d'un punt de vista psicoanalític*.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

BIBLIOGRAFIA

Didier Anzieu: *Le groupe et l'inconscient*, Dunod, Paris, 1976, particularment: "La vie fantasmatique des groupes", pp. 114 a 285.

Joan Campos Avillar: "Psicoanàlisis, psicoanalistes y psicoterapias grupales", a *Psicologia dinàmica grupal*, Editoria Funtamentos, Madrid, 1980.

Roger D'Orey: "La question du fantasme dans les groupes", a *Perspectives Psychiatriques*, núm. 33, 1971, pp. 23 a 26.

A. A. Missenard: "Depréssion en petit groupe, groupe déprimé", a *Perspectives Psychiatriques*, núm. 33, 1971, pp. 63 a 66.

Laplanche i Pontalis: "Fantasme originaire, fantasme des origines, origine du fantasme", a *Les Temps Modernes*, núm. 215, pp. 1.833 a 1.868.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

4.

El "clivage" (partició) de la transferència en els grups

Jep Gouzy-Anrich

Precisem en primer lloc que la nostra preocupació en aquest treball és presentar unes conclusions que vàrem nèixer a partir d'un treball és presentar unes conclusions que varen nèixer a partir d'un i petits grups. En concret es tracta dels grups de la Secció Psicologia Aplicada de la Universitat Catalana d'Estiu de Prada de Conflent. La diferència feta entre petits grups (qualsevol que sigui la seva definició, a Prada per exemple, grups de diagnòstic, grups de psicodrama analític o expressió corporal o creativitat), i els grans grups, que a Prada reunien tots els participants i tots els monitors, és important. Els grans grups són sempre viscuts amb angoixa i els petits amb més tranquil·litat. Les reflexions dels membres del C.E.F.F.R.A.P. de París (Cercle d'Études Françaises pour la Formation et la Recherche Active en Psychologie), les del G.A.I.R.P.S. de Perpinyà (Groupe d'Analyse Institutionnelle et de Recherches en Psychologie Sociale), confirmades per molts monitors que treballen, com nosaltres, des d'aquesta òptica psicoanalítica, han conduït a dir que els fenòmens típics d'aquesta conducta es poden explicar gràcies a la teoria de Klein sobre el *clivage* de la transferència. Tradicionalment emprem aquesta paraula francesa, el *clivage*, la partició entre dos elements alternatius. De vegades l'un supera l'altre, i d'altres vegades a l'inrevés. Klein constata que els efectes inconscients projecten el "bon objecte" sobre els petits grups, i l'"objecte dolent" sobre els grans. Això es veu clarament, per exemple, en l'extracte d'aquest intercanvi de paraules d'un gran grup de la U.C.E. pres per un observador:

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Home I: Em pregunto per què he vingut aquí?
Home II: T'ho preguntes, però ja ho saps!
Dona I: Potser li ho podries dir i t'ho agrairia.
Home II: Perquè és un masoquista!
Dona II: Et podries explicar?
Home I: Qui, jo o ell? Quant a mi diré que aquí em trobo molt fotut, tot això (assenyala el cercle d'unes 40 persones) m'angoixa, sobretot quan sortim d'un petit grup on s'han dit coses que m'han agradat. A més teníem una aula assolellada, aquí tot és fred...
Home II: Com que som del mateix grup petit dic també el mateix.

L'escolta psicoanalítica dels grups que subscrivim, consistia a considerar la transferència com un valor central de la vida grupal. Transferència que pot ser una manifestació de la resistència o, al contrari, factor de progressió. En veurem exemples. Ens trobem quasi davant d'una obligació, la d'estudiar amb més detall el problema del *clivage* de la (o més aviat de les) transferència (cies). Recordem, i tindrem l'ocasió de recordar-ho encara, que basem el nostre treball en el grup, els de la Universitat Catalana d'Estiu i altres, i mai en el treball individual, és a dir, en l'anàlisi d'una sola persona.

El psicoanalista Angelo Bejarano (vegis article esmentat en les referències bibliogràfiques) ens ofereix un pla de treball que seguirem per aconseguir una millor comprensió:

— els objectes transferencials en el grup,
— els aspectes del *clivage*,
— les conseqüències diverses d'aquest *clivage*.

Transferència i objectes transferencials en el grup

Jacint Carrera, monitor del G.A.I.R.P.S., monitor de la Secció Psicologia Aplicada de la U.C.E., ha afirmat en un treball que es publicarà dins els Annals de la U.C.E., *La resistència*, que la resistència és la transferència i el punt de vista de Bejarano. És a dir, moltes de les nocions de les quals parlarem són ja conegudes, però els exemples a partir dels grups de referència aclariran més les coses.
coses.

Si observem amb escolta psiconalítica el discurs manifest d'un grup, sabem que és una expressió, a vegades un amagatall per a un altre discurs que anomenem el discurs latent. Es tracta, doncs, gràcies a les interpretacions dels monitors del discurs manifest de restablir el sentit del discurs latent.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

La diferència entre els dos discursos dels quals hem parlat és la resistència presentada sota la forma de la transferència. La situació de regressió d'un participant en el grup el condueix als conflictes de defensa, a l'ambivalència. Mencionem les paraules exactes de Bejarano sobre resistència i transferència: "La resistència entesa com tot allò que s'oposa a l'accés a l'inconscient (...) la repetició substitueix la remembrança, es presenta com la trangressió de la regla, s'actualitza en la transferència i ha d'ésser tractada com a resistència a la transferència". Per concretar la transferència grupal i eliminar tota ambigüitat amb la transferència a dos, de l'analitzat cap a l'analitzant, podem parlar, amb Angelo Bejarano, d'objectes transferencials que regeixen aquest fenomen dins el grup. En podem considerar quatre:

- Transferència central vers el o els monitors.
- Transferència lateral vers els altres.
- Transferència grupal vers el grup com a tal.
- Transferència referencial vers el món exterior.

Aquests objectes transferencials són palesos dins la paraula del grup. Donem un exemple de cada un segons les observacions dels grups de la U.C.E. tot i que les transferències es mostren clarament no ens preocupem ara de si es tracta de transferències positives o negatives. El fet transferencial ens preocupa únicament dins la seva referenciació als quatre punts assenyalats:

Dona I: Sembla que cada vegada que parla (es tracta d'un monitor) et caigui aigua freda sobre l'esquena.
Dona II: (En mig de rialles). Parles d'aigua freda... Em fa pensar en una persona que s'ha empassat un paraigües.
Dona I: Ara sí que estan contents, ens ocupem d'ells.
Home I: Fem com si no existissin.
Dona I: Fes-ho tu, si pots, de tota manera, ho volguem o no, seran sempre aquí.
Dona I: Jo, avui, us voldria dir què penso de tots vosaltres (es tractava d'un petit grup), i també voldria que em diguéssiu què penseu de mi.
Home I: Això es pot fer, però fent-ho haurfem d'atacar-nos uns i altres i no sé si finalment no serà contra el nostre grup que farem els atacs.
Home II: Tu poses el grup en primer lloc per evitar un atac personal.
Home I: No, si vols es pot fer el que deia la M., però em sembla que el grup és finalment més fràgil.
Dona I: Vols dir el nostre, o el grup gran.
Dona II: Hi ha també els altres petits grups, els oblides!
Home I: Hi ha també el grup més gran, la U.C.E., sembla que sigui el grup en més perill, ho deien ahir a la taula rodona, potser és l'últim any que es fa...

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Com es veu amb aquest extracte de treball de grup es troben barrejats aquí els dos objectes transferencials: la transferència lateral i la transferència grupal.

Per entendre el que ens interessa, és a dir, el *clivage*, hem de constatar que tres dels quatre objectes transferencials dels quals hem parlat són anomenats interns, és el món tancat del grup, i l'últim és anomenat extern. No n'hem donat cap exemple perquè li hem de consagrar una mica més d'atenció.

L'aparició del món exterior és constant en els grups, és una mena de referència que s'ha amagat fins ara darrera el grup mateix com a punt d'estudi. Els grups es constitueixen en relació amb el món exterior: les multituds que es rebel·len (contra el cabdill, per exemple), l'església i la religió (rebel·lió contra la mort definitiva, contra el dimoni), l'exèrcit (rebel·lió contra l'enemic)... Per exemple, també en el diàleg precedent i a propòsit de dos objectes transferèncials, hem vist amb la menció del grup-U.C.E. l'aparició del món exterior i dels seus perills: "...és potser l'últim any que es fa..." Finalment, aquests quatre objectes tenen en comú una defensa contra la mort, objecte dolent, a través de la unió del grup com a bon objecte. És una pulsió de mort i al mateix temps és una defensa contra la mort mateixa. És la dialèctica kleiniana entre pulsió de vida (món intern, realitat)-pulsió de mort (món extern). Hem parlat en un altre article (*Els fantasmes dins els grups*) dels continguts fantasmàtics del grup i també de les imagos. En el cas dels objectes transferencials precisats, podem constatar les imagos següents:

— El monitor presenta una imago del pare, sense sentit edípic, si és un home sol, amb sentit edípic si hi ha una parella (com ho fem quan és possible) bi-sexual. Hi ha també el mite de l'horda: les germanes encoratgen els germans a matar el pare. Després hi haurà una repartició de les dones. Llegiu el *Totem i Tabú* de Freud.

— Els participants mobilitzen fantasmes lligats a les relacions fraternals (una mica en relació amb el que hem vist abans): mite de l'horda, de la família, de la relació amb la mare.

— Els mateixos fantasmes neixen dins el petit grup sentit com un grup-cos de la mare, és a dir, en la seguretat. Recordem el primer diàleg en el qual el gran grup tenia por, en relació amb el petit, imago de la seguretat.

— El quart objecte és una imago de l'ambient social, i llavors comprenem més l'evocació del perill quan es parla del món exterior. Però hi ha també, d'una manera menys important, moments escassos on el món exterior és viscut sense perill i d'una manera més aviat atractiva, com per exemple en aquesta petita conversa d'un altre grup de la U.C.E., després d'un moment molt difícil de viure (ho assenyala un participant), el món extern és viscut com una possibilitat de sortir de l'angoixa:

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Home I: Quan miro fora m'adono que fa sol i que tinc ganes de trobar-me amb Lluís Llach (un cotxe contra la finestra tenia la ràdio encesa i sonava una cinta de Lluís Llach). Aquesta atmosfera, vull dir, la d'aquí, és ofegant.
Dona I: Ahir deies gairebé el contrari.
Home I: Perquè plovia.
Dona I: O perquè "a tí no te tocaba".
Home I: És veritat que avui ho he passat molt malament.
Dona II: Penses que series millor fora?
Home I: Avui sí.

Aspectes del "clivage" de tranferència

Cal remarcar que l'ambivalència de tots els grups és ben certa. Així, els objectes transferencials són, segons el moment, objectes bons o dolents. Acabem de veure un exemple. Hi ha, doncs, una defensa contra una angoixa que pot ésser, per exemple, una angoixa de persecució. La defensa resulta llavors d'un conflicte entre la pulsió de vida i la pulsió de mort. La defensa contra aquest tipus d'angoixes és el mecanisme del *clivage*. En una certa manera la part "dolenta" del jo és projectada cap a l'exterior, com en l'últim fragment de grup que hem estudiat. En aquestes condicions, angoixes depressives poden anar cap a angoixes de persecució. Hi pot haver una alternància. En els grups, aquestes oscil·lacions es constaten i és interessant ara de notar el mecanisme de diversificació del *clivage* i les seves implicacions.

En una primera categoria de *clivage*, tots els objectes interns del grup són dolents (almenys aquesta és la percepció dels participants). Tothom es vol protegir de les angoixes de trossejament, de destrucció. El llenguatge dels assistents és sempre maniàtic. Podríem donar molts exemples, però ens acontentarem amb assenyalar que moltes vegades s'escolten expressions com: "som atacats, som manipulats, som provocats, ens cal defensar-nos contra (aquí generalment el nom d'un dels monitors o d'un líder, però intern al grup), etcètera... Alguns es defensen des del silenci, altres parlant i parlant, d'altres passant a un petit *acting-out* com pot ésser dormir (o fingir-ho), sortir de la sala (per a vegades tornar-hi)... Llavors es crea una transferència positiva vers l'exterior. Aquesta estructura, Bion l'ha definida com "l'atac-fugida". És generalment un fenomen que passa al principi d'un grup, com una tesi d'exposició.

Una altra categoria de *clivage* és pràcticament l'antítesi de la precedent. El monitor és el bon objecte, el grup, compacte o dividit, el dolent.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Home I: El que em fa pena és aquesta noia sola (es tracta de l'observadora), mai no ens hem ocupat d'ella, com si no existís. ¿Penseu que podem ser un grup, sí, finalment un bon grup, si deixem a part un dels nostres membres?

Però aquesta posició pot fer nèixer una visió de la totalitat, de la unitat del grup. El participant, per exemple, en la seva intervenció, donava el bon paper a la monitora (l'observadora) dient que el grup era dolent amb ella. Dient això recordava també inconscientment una de les regles, un dels principis més discutits pels participants feia poc temps: "els monitors (i observadors) són membres del grup". Aquesta segona posició també pot reactivar una angoixa persecutiva, si, per exemple, la situació ha estat mal interpretada pels monitors.

I d'això pot aparèixer una altra categoria de *clivage*: són bons objectes *tots* els objectes interns, monitor inclòs. La transferència que neix d'aquesta defensa maniàtica va cap a l'exterior. Freud i Melanie Klein han fet la descirpció d'aquesta defensa maniàtica que no exclou el *clivage*, car tot el que és dolent és fora. Aquesta posició es troba en part inclosa en el que Didier Anzieu anomena "la il·lusió grupal".

Home I: Si pensàvem en la mort del grup.
Dona I: Per què?
Home I: Perquè penso que és així.
Dona II: Tu en saps sempre més que els altres!
Dona III: Jo no puc pensar-hi, sobretot des d'ahir, em sembla que arribem a fer un grup unit (un moment de vacil·lació i designant la parella de monitors)?... amb els pares i els germans. Com si haguéssim trobat un objectiu comú. No sé si existeix el bon grup, però em sembla que som un grup!
Dona I: Mira, jo també. Avui tenia mal de ventre, em deia: aniràs al grup o no hi aniràs. Des de fa mitja hora no tinc més mal de ventre...

Hem parlat de tesi i d'antítesi en el *clivage*, ens resta parlar de la síntesi que podria ser l'expressió i l'elaboració de les diverses defenses. El grup, llavors, podria reconèixer exactament en cadascú la seva ambivalència i la seva projecció sobre els objectes transferencials. Llavors, molts esdevindrien bons objectes, però seria també possible de reconèixer i viure amb els objectes dolents. El grup pot, a partir d'aquest moment, analitzar amb el monitor, veure la seva coresponsabilitat en els esdeveniments, descobrir els seus sistemes de funcionament, analitzar les relacions inter-personals, adreçar-se sense agressivitat als monitors, viure sense angoixa depressiva la separació del grup.

Això no és un esquema general per a tots els grups que no tenen les mateixes estructures de *clivage*, que es poden reproduir fins a l'infinit utilitzant els quatre termes dels quals hem parlat. De tota manera, en un petit grup, el *clivage* de transferència serveix al monitor per

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

apreciar les resistències, és a dir la transferència.

Recordem que en una situació, com la que sempre hem viscut a Prada, a la Universitat Catalana d'Estiu, d'alternància de petits i grans grups, s'estableix un *clivage* de tipus defensa maniàtica. La transferència positiva es fa sobre el petit grup sentit com a protecció, cos de la mare, ja n'hem parlat. La transferència negativa es fa sobre el gran grup, sentit com a món exterior. Això, és clar, generalment. De tota manera hi ha una reacció pròpia de l'alternància petit-gran grup.

Conseqüències del clivage

Aquí es parla ràpidament dels efectes causats per la transferència. Ràpidament perquè un estudi aprofundit hauria de considerar els fantasmes, les angoixes, les identificacions.

Dins un grup petit sembla que els millors efectes són adquirits si la transferència ha estat si no totalment resolta sí almenys en gran part. Sobretot si s'han vist i estudiat les projeccions sobre els objectes transferencials tal i com s'han evocat. Això permetria als participants reconèixer i en gran part resoldre les tensions de grup. I també les tensions causades pel *clivage* entre el grup (món aïllat) i el món exterior. Si aquest *clivage* és reconegut, interpretat, els participants podran retransmetre els efectes positius del grup de treball als grups naturals on la vida els integrarà.

A nivell individual, cal remarcar que els efectes del grup no han estat, fins ara, prou estudiats malgrat els treballs fets pel CEFFRAP, la societat francesa de psicoteràpia analítica de grup o els del G.A.I.R.P.S. en aquesta Universitat Catalana d'Estiu. El grup és una realitat específica. Cada participant no pot resoldre el seu problema sol. El grup és un fantasma dins el camp psíquic individual (almenys es mou com un fantasma). Hi ha sempre una imatge grupal que recorda la dialèctica entre l'objecte bo i dolent.

En conclusió, per fer notar encara més la importància del *clivage* transferencial, podem constatar que, dins el que denominem els grups naturals (famílies, ètnies, partits, nacionalitats), el *clivage* és un element de la vida d'aquest grups. D'una banda l'orgull, el "patrioterisme", la superioritat d'una ètnia, la idealització d'unes característiques racials; de l'altra la intolerància, els conflictes, els racismes, els odis, les persecucions... i encara la qüestió: on és la veritat?

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

BIBLIOGRAFIA

Didier Anzieu: *Le groupe et l'inconscient*, Dunod, Paris, 1976.
A. Bejarano: "Resistance et transfert dans les groupes", a *Le Travail Psychanalitique dans les Groupes*, Dunod, Paris.
Bion: *Recherche sur les petits groupes*, Presses Universitaires de France, Paris.
Sigmund Freud: *Psychologie collective et analyse du Moi.*
— *Avenir d'une illusion.*
— *Au-delà du principe de plaisir.*
— *Malaise dans la civilisation.*
D. Lagache: "Le problème du transfert", a *Revue Française de Psychanalyse*.
P. Pontalis: "Le petit groupe comme objet", a *Après Freud*, Juillard, Paris.
J. P. Vidal: "L'*acting-out* collectif et la règle d'abstinence dans les groupes de formation de l'U.C.E. de Prades", a *Bulletin de Psychologie*, vol. XXXII, núm. 338.

(Referències donades en francès, però alguns d'aquest llibres han estat traduïts al castellà).

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

5.

La Física en la revolució tecnològica i en el futur de Catalunya

Manuel Cardona - Josep Maria Tura

1. *Introducció. Consideracions generals sobre l'Estat i el possible desenvolupament futur de les recerques físiques a Catalunya*

La física és la ciència que s'ocupa de les lleis fonamentals que governen el món material. Com a tal constitueix la base de totes les ciències naturals i de les tecnologies que d'elles es deriven. Esmentem com a exemples les tecnologies de l'energia, des de la solar fins a la nuclear, la tecnologia electrònica, en particular la informàtica i la de les comunicacions, la biofísica i l'enginyeria genètica, la química amb els seus dos aspectes, el teòric, eminentment físic, i el preparatiu, i l'exploració de l'espai.

Una característica típica del mètode d'anàlisi física és la possibilitat d'utilitzar diferents nivells d'atac o de comprensió, reemplaçant les lleis microscòpiques (primers principis) per lleis més senzilles d'un caire parcialment experimental, fenomenològic, analògic. Per un procés en certa manera semblant, és impossible desenvolupar en un país com Espanya (i encara més a Catalunya) una base tecnològica industrial sense que es vegi acompanyada d'un desenvolupament paral·lel de

(*) Comunicació presentada a la "Primera Trobada sobre la recerca experimental fonamental en Física i Química als Països Catalans", celebrada a la Universitat Catalana d'Estiu, Prada de Conflent, els dies 27 i 28 d'agost de 1982.

Aquest treball fou demanat als autors per la Fundació Bofill de Barcelona, perquè formés part d'un informe sobre *La revolució tecnològica i el futur de Catalunya* promogut per ella.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

la base de recerques físiques fonamentals. El que hem d'evitar és arribar a la falsa conclusió que la ciència fonamental, en particular la física, és un luxe no necessari per al desenvolupament tecnològic industrial.

Les conseqüències de la política que d'això resulta són greus i condueixen a la situació actual de dependència total de l'estranger en matèries de tecnologia bàsica i avançada que existeix al nostre país.

La física a Espanya està malauradament en un estat de desenvolupament molt inferior al de la gran majoria dels països amb un producte nacional per càpita semblant. A l'Europa Occidental no ens sorprenem de trobar països com Suïssa, Bèlgica, Holanda, Suècia, Itàlia (ja no parlem dels tres grans països: França, Anglaterra, Alemanya) on el desenvolupament de la física i la seva ressonància mundial són molt superiors als espanyols.

La situació esdevé més seriosa quan considerem la superioritat de la física en països com Israel, Dinamarca, Àustria, Txecoslovàquia, Hongria, Polònia i àdhuc Iugoslàvia. La representació d'aquests països a la palestra internacional de la física ja sigui mitjançant treballs publicats a revistes de reconeguda qualitat (no locals) o bé participant a conferències internacionals és superior a l'espanyola. Cal reconèixer, de tota manera, que la situació ha assolit una lleugera millora durant els últims deu anys amb la formació d'uns quants grups d'investigadors joves que avui ja han assolit un cert prestigi internacional. (Esmentem, a títol d'exemple, els grups experimentals i teòrics de física de sòlids formats a l'entorn del professor Cabrera a la Universitat Autònoma de Madrid i el grup estatal de teoria de partícules elementals). De tota manera aquest incipient esforç ha romàs limitat, i els seus aspectes experimentals s'estan ofegant per la manca de mitjans econòmics i com a resultat de la no participació del país a organitzacions internacionals en aquests camps. La majoria de les grans conferències internacionals sobre temes tòpics de física tenen lloc sense o amb una mínima participació espanyola (ja no diem catalana!). L'emigració resta, en la majoria dels casos, l'única possibilitat de realitzar-se per als joves graduats universitaris més brillants. Tenint en compte que la seva edat és la d'establir família, gran part d'ells es casen a l'estranger i no tornen. (Recordem el cas recent de l'Oriol Valls, graduat recent de la Universitat de Barcelona i avui un dels experts internacionals en l'abstrusa teoria de grups de renormalització. És professor a la Universitat de Minessota).

Si la situació general de la física a Espanya és dolenta, la situació a Catalunya, amb un desenvolupament tecnològic i un producte brut per càpita superior a la mitjana espanyola, és encara pitjor. El nombre d'articles que apareixen en revistes internacionals és ínfim. De laboratoris experimentals, segons els estàndards europeus, gairebé no n'existeixen. Amb molt poques excepcions no hi ha personalitats que siguin reconegudes internacionalment com a investigadors de primera línia, si bé hi ha uns quants joves competents i prometedors

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

formats recentment a l'estranger però als quals manca l'orientació, la direcció i l'exemple de persones de reconeguda experiència. Així és d'esperar que aviat es perdin.

La manca de persones de prestigi condueix a l'absència de representació catalana en organismes internacionals directius de la física (editors de revistes, UNESCO, IUPAP[1], International Atomic Energy Commission, European Physical Society...). La gent jove perd tots els avantatges que la proximitat d'aquestes persones representa. Sovint són físics joves en període de formació forçats a ocupar ràpidament posicions administratives per a les quals no estan encara preparats, la qual cosa representa la seva mort científica. Esmentem l'exemple d'un brillant jove professor de Física Teòrica a la Universitat de Barcelona que esdevingué recentment, als trenta anys, conseller d'Ensenyament del Govern d'Euskadi.

La imminent transferència de tasques de recerca i de drets fiscals del govern central a la Generalitat representarà sens dubte una possibilitat de canviar radicalment aquesta situació. El Govern català podrà comptar amb un pressupost destinat a la recerca comparable, com a mínim, al terme mitjà actual espanyol (per càpita). Recordem que en un col·loqui sobre l'organització de la recerca, celebrat l'any 1980 a Barcelona amb motiu de la inauguració del Museu de la Ciència, es va constatar el fet que, si bé les despeses per a recerca i desenvolupament a Espanya són el 0,3 % del producte estatal brut, la part corresponent al Principat de Catalunya només és 0,03 % del seu producte corresponent! A cap disciplina això és tan evident com en el cas de la física.

És doncs d'esperar que la Generalitat tingui, com a resultat de la transferència de poders en el camp de la recerca, la possibilitat d'assignar un pressupost per a la recerca i la innovació tecnològica unes deu vegades superior a l'actual. Malgrat que aquestes quantitats siguin encara molt inferiors al terme mitjà europeu, la seva col·locació eficient representa una tasca gegantina que transcendirà molts anys a venir. Contràriament a la situació en mans del govern de Madrid, on existeix un C.S.I.C.[2] desorganitzat i ple de personal amb posicions vitalícies, a Catalunya no hi ha gairebé res, cap llast, la qual cosa representa una oportunitat única de crear estructures funcionals i posa una responsabilitat gran a les mans del govern de la Generalitat. Una oportunitat com l'actual no tornarà a presentar-se en els 50 anys vinents. Si no reeixim ara, probablement no reeixirem mai.

Els autors d'aquesta ponència hem tingut ocasió d'observar, durant moltes converses amb científics i professionals espanyols no catalans, que ells esperen de nosaltres la creació d'un model de reforma de la recerca que els serveixi de mostra per a llurs reformes posteriors.

Aquesta ponència conté, a més de la present introducció: una anàlisi dels recursos actuals d'ensenyament i recerca a Catalunya a l'apartat 2; una exposició de les condicions necessàries per millorar-les, que inclou una discussió de les infrastructures necessàries en un insti-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

tut modern de recerca i els mètodes de nomenament de directius i d'investigadors a l'apartat 3; i una proposta de creació d'un institut de recerques físiques fonamentals i aplicades a Barcelona a l'apartat 4.

2. *Anàlisi dels recursos actuals de recerca i d'ensenyament de la física a Catalunya.*

Recursos d'ensenyament.— La carrera universitària de Ciències Físiques s'imparteix a dues facultats: la Facultat de Física de la Universitat de Barcelona i la de Ciències de la Universitat Autònoma de Barcelona (Bellaterra). Les dades estadístiques sobre el nombre d'alumnes vénen expressades en l'annex: el nombre de professors a la Universitat de Barcelona és de 15 numeraris i 48 no numeraris. Aquest professorat es distribueix de la manera següent, agrupant el pesonal numerari, l'interí i el contractat segons les categories acadèmiques actuals: 10 catedràtics, 8 agregats, 32 adjunts, i 13 encarregats de curs. Els ajudants de pràctiques són 29. Aquestes dades revelen uns quants fets interessants que caldria analitzar, com ara el gran nombre d'alumnes (800) de la Universitat de Barcelona comparat amb el petit nombre que es graduen per any (només uns 30, ¿a què es deu?). Aquest nombre ha restat constant els darrers sis anys. El nombre de tesis doctorals ha restat també constant a la Universitat de Barcelona (unes 10 per any) mentre que a l'Autònoma ha baixat lleugerament (de 6 a 3 per any), la qual cosa revela un estancament i cap tendència de millorament de la mala situació en què la física es troba. Referint-nos a l'Autònoma, de la qual tenim informació més completa, el nombre de professors numeraris de física és de 20 i el de no numeraris de 27. Un total de 47, la mida d'un departament de física entre mitjà i gran a nivell internacional (comparable amb els departaments de Stuttgart i de la Universitat de Brawn, on un dels autors d'aquest treball exercí com a professor). Els plans d'estudis es poden consultar als Anuaris d'ambdues Universitats[4,5]. Les assignatures que s'ofereixen són totes raonables. El nombre d'hores de docència és entre 3 i 6, una tasca lleugera, comparable amb les millors universitats del món on s'exigeix una producció de recerca superior a la que es troba a Catalunya. Quant al programa d'especialització, la divisió de la Universitat de Barcelona (física fonamental, teòrica, electricitat i astro-geofísica) ens sembla que es troba fora de l'usatge internacional. Més raonable seria una divisió general entre física teòrica i experimental amb subdivisions: partícules elementals, nuclear, atòmico-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

molecular, matèria condensada (sòlids i fluids), astro-geofísica i biofísica. Com a assignatures comunes a totes les especialitats hi manquen teoria clàssica de camps, física nuclear, mecànica quàntica avançada i física dels sòlids. Quant als cursos d'especialitat, estan descrits de manera molt general (exemple: electrònica aplicada II). No hi ha personal per donar cursos d'especialitat com magnetisme (materials), semiconductors, òptica quàntica, teoria de grups, teoria de sòlids avançada i altres.

Part dels problemes esmentats es deuen a l'estructura de les seccions de le facultat de física dividides en petits departaments o càtedres estancs. Això condueix que els professors repeteixin sempre el mateix curs amb títols tan poc descriptius com "electricitat i magnetisme I i II". Els departaments tenen fins i tot biblioteques pròpies i un d'ells àdhuc un llegidor de microfilms. L'equipament dels grups experimentals és, mesurat amb estàndards europeus, molt restringit, sense cap aparell o sistema gran que es pugui considerar com a facilitat central que atregui l'interès d'altres investigadors o d'organitzacions industrials. Com a resultat el nombre de publicacions en revistes internacionals sobre temes de física experiemntal és molt baix. És considerat avui per avui necessari en una secció de la dimensió de les de Barcelona de centralitzar la major part de facilitats comunes, com són biblioteques, tallers i l'ensenyament, de manera que els professors puguin donar (i de fet s'alternin) els cursos generals. No hi ha res de pitjor que un curs donat deu anys consecutius pel mateix professor. També seria molt útil l'existència d'un director prestigiós de departament que aportés coherència i facilités la convivència i la col·laboració màxima i la concentració sobre un nombre limitat de temes de recerca (l'exemple del professor Cabrera a l'Autònoma de Madrid). Volem també esmentar l'estat deplorable, àdhuc la no existència, de tallers generals de mecànica, fusteria, bufat de vidre, electrònica, etcètera, sense els quals no té sentit d'embarcar-se en recerques experimentals.

Un altre problema fonamental de les universitats espanyoles és el mètode d'assignació de càtedres, les tan discutides oposicions. Aquest procediment que només existeix a Espanya, absorbeix fútilment gran part de l'esforç intel·lectual del país sense garantir la màxima qualitat creadora i docent de l'elegit.

A part les dues seccions de física esmentades també hi ha uns quants grups petits encarregats de la docència de la física com a servei per a altres Facultats, a les escoles d'Enginyers (Barcelona i Terrassa), Escola d'Arquitectura i a la nova Escola d'Òptica de Terrassa. Suposem que també hi ha un professor de física a l'I.Q.S.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Recursos de recerca i desenvolupament.— El problema fonamental que apareix quan es vol fer un inventari dels recursos de recerca i desenvolupament físics a Catalunya és la gran dispersió dels pocs recursos existents. Només existeixen petits grups d'investigadors amb poc contacte els uns amb els altres i quasi tots ells d'una dimensió inferior a la crítica necessària avui en dia per a una recerca eficient. La dispersió pot contrarestar-se en part amb la gestió d'una agrupació professional que inclogui tots els físics de la nacionalitat catalana. Aquesta agrupació és la Secció de Física de la Societat Catalana de Ciències Físiques, Químiques i Matemàtiques, filial de l'Institut d'Estudis Catalans, la qual compta amb 160 membres doctors o llicenciats, la majoria dels físics que paractiquen a Catalunya. Aquest nombre, si bé evidentment petit, no és menyspreable. Per comparar-lo amb el dels països avançats hom ha d'elegir un factor de normalització adequat. Normalitzat respecte al nombre d'habitants resulta quatre vegades més petit que el dels Estats Units (A.P.S., American Phisical Society, 2×10^4 membres) i el d'Alemanya (D.P.G., Deutsche Physikalische Gesellschaft, 6×10^3 membres). Normalitzat prenent com a referència els índex econòmics (producte social brut) resulta semblant al dels països avançats. De tota manera la secció catalana de Física gairebé no assoleix el volum necessari per a una acció col·lectiva.

Els ponents han assajat de fer un inventari de tots els recursos de recerca i desenvolupament que existeixen avui a Catalunya en el camp de la física. Per causa de l'esmentada dispersió la tasca no és fàcil i gairebé no es pot portar a terme. Els resultats són:

Facultat de Física de la Universitat de Barcelona

Genèricament, les activitats principals de la Facultat de Física de la Universitat de Barcelona, centrades en els diferents Departaments, són les següents:

Departament de Termologia: calorimetria, microcalorimetria, biofísica.

Departament d'Òptica: (òptica, física de l'estat sòlid, física atòmica i nuclear). Sistemes òptics, òptica al servei de la microcòpia electrònica. Efecte Mössbauer.

Departament de Física teòrica: (mecànica teòrica, física matemàtica, mecànica quàntica). Teoria quàntica, mecànica estadística, biofísica teòrica, partícules elementals, teoría de camps, relativitat.

Departament d'Electricitat i Electrònica: (electricitat, electrònica, física industrial). Energia solar (fotovoltaica), semiconductors, mecànida de fluids. Energia solar (efecte fototèrmic).

Departament de Física de la terra i del cosmos: (astronomia,

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

física de l'aire, astrofísica, geofísica). Geofísica, sismologia, astrofísica.

Cada una d'aquestes línies d'investigació és seguida per una o per unes poques persones. Cal tenir en compte que hi ha pocs professors numeraris i que els professors no numeraris, més nombrosos, tenen un contracte de renovació anyal.

Secció de Físiques de la Facultat de Ciències de la Universitat Autònoma

Departament d'Electricitat i Electrònica. Es cobreix una gama molt àmplia, i per tant dispersa, de temes que van des de la informàtica i la programació fins a l'estat sòlid fonamental i aplicat. Recursos experimentals mínims.

Departament de Física fonamental: Dues línies de recerca diferents: raigs còsmics i espectroscòpia làser no linial d'àtoms i molècules. Disposen d'un sistema modern de làser a colorant, sistema força delicat que en cas d'avaria estarà molt temps fora de servei.

Departament de Física teòrica: Partícules elementals, es treballa en estricta col·laboració amb el C.E.R.N. de la Junta d'Energia Nuclear sobre diversos temes d'interès molt actual.

Relativitat, treballs dirigits cap al desenvolupament d'una mecànica relativista predictiva que permeti la quantificació.

Departament de Termologia: Segueixen tres línies de recerca: termodinàmica de procesos irreversibles (teoria), transport d'electròlits a través de membranes, propietats tèrmiques de vidres.

Disposen de calorímetres diferencials i d'un equip de mesura de la radiació solar.

Dintre d'altres Facultats de la Universitat de Barcelona i de la U.A.B. treballen petits nuclis de físics:

- Facultat de Química de la U.B.: Departament de metal·lúrgia (1 físic especialista en raigs X).
- Facultats de Medicina (U.B. i U.A.B.): diversos físics especialitzats en física mèdica i en protecció de radioactivitat; biofísica.
- Servei d'Espectroscòpia de la U.B. (2 físics).
- Departament de Cristal·lografia de la Facultat de Geologia de la U.B. (1 físic).
- Historia de la Ciència (3 físics dedicats a l'ensenyament).

Universitat Politècnica de Barcelona

A les càtedres de física de les escoles d'arquitectura i d'engi-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

nyers industrials hi ha un nucli de físics que es dediquen a la física de materials. A la nova Escola d'Arquitectura del Vallès hi ha en formació un grup de físics que es pensen dedicar a la mateixa especialitat.

Escola d'Enginyers Industrials de Terrassa. Càtedra de física, investigació sobre "electretes".

Escola Òptica de Terrassa, de nova formació. Hi ha dos físics que conreen aquesta especialitat.

Escola d'Enginyers, tecnologia nuclear. Hi ha un reactor nuclear experimental. Un nucli de físics treballa en aquest departament.

Recerca en instituts d'investigació

Consell Superior d'Investigacions Científiques. Centre d'Investigació i Desenvolupament de Barcelona.

Hi ha cinc físics treballant: 1 en espectrometria de masses, 2 en microscòpia electrònica, 2 en mecànica tèxtil i en química textil.

Els esmentats laboratoris de microscòpia electrònica i espectrometria de masses porten en l'actualitat un programa sobre la construcció d'una font d'ions secundaris, per tal de poder analitzar sòlids per espectrometria de masses i per atacar amb ions les mostres observades per microscòpia electrònica (*ion etching*). També participen, juntament amb altres laboratoris, en un programa de contaminació atmosfèrica dirigit per l'Institut d'Estudis Catalans. Han iniciat un programa de catodoluminiscència. Instal·laran en breu un aparell ESCA d'anàlisis de superfícies. Institut d'Investigacions Pesqueres, hi ha un físic especialitzat en oceanografia.

Laboratori d'Assaig i d'Investigació de la Diputació de Barcelona. Aquest laboratori fundat per Enric Prat de la Riba, ha quedat molt antiquat. Hi treballen dos físics, responsables de les seccions d'electricitat i assaigs físics i d'acústica.

Observatori de l'Ebre de Tortosa. Hi treballen diversos meteoròlegs.

Recerca en física i la indústria

Existeixen laboratoris de física a les següents indústries:

PIHER (Badalona i Granollers): components electrònics passius i alguns d'actius (resistències, condensadors, isolants, díodes, transistors). Interès vers la producció de cèl·lules fotovoltaiques. Circuits integrats C-MOS.

SEAT: aquesta empresa de l'INI compta a Martorell amb uns laboratoris importants. Hi treballen alguns físics que s'encarreguen dels laboratoris d'acústica i de metal·lúrgia.

TELSTAR, S.A. Terrassa: és una fàbrica especialitzada en bombes i sistemes de buit, on hi treballen físics.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

3. *Propostes generals per millorar la recerca i l'ensenyament a Catalunya*

Gran part de les propostes que fem no són exclusives per a la física. Tanmateix la gran distància *aparent* entre les tasques de la física i les seves aplicacions al món real elimina mecanismes de control de qualitat immediats i automàtics, com existeixen en el cas de la química i de la medicina, i fa més aguda la necessitat d'implantació de les propostes que ací es fan. Un dels problemes més greus és l'esmentat procediment de selecció i nomenament de professorat. La carrera de recerca científica requereix un esforç de superació extraordinari dins d'un ambient de gran competitivitat intel·lectual. L'experiència mostra que això solament és possible quan els càrrecs inicials dels investigadors i professors són per contracte un cert nombre d'anys després del doctorat (entre tres i vuit), i una vegada el candidat contractat per un temps limitat ha provat la seva capacitat per al treball científic independent se li pot encomanar un càrrec vitalici. En aquest moment la societat li dóna el deure i el privilegi de poder decidir ell mateix quin tipus de treball vol conrear. Per atorgar aquest rar i únic privilegi cap tipus de garanties són prou.

Un cop establert aquest principi la qüestió és com cal procedir per tal de decidir el nomenament de docents permanents. El sistema d'oposicions està totalment desacreditat. L'ideal seria la seva eliminació i reemplaçament per un sistema de concursos, amb una comissió qualificadora composta per persones en part foranes a la Universitat pertinent, i que es demanessin informes de científics estrangers prestigiosos: solament investigadors de prestigi reconegut internacionalment haurien d'ésser qualificats per assolir càrrecs *permanents*. Aquest principi, practicat a la majoria dels països científicament avançatas no és practicable avui en dia a Espanya, i encara menys a Catalunya, a causa de la manca de físics suficientment qualificats. El problema pot resoldre's en part amb el sistema de l'habilitació o *venia legendi* a base d'escriure un treball comprensiu de recerca i de donar una o dues conferències magistrals. Els habilitats són aleshores els candidats naturals per a les places permanents que esdevinguin vacants, si bé no s'han d'excloure persones de qualitat demostrada que per qualsevol motiu (col·locació a la indústria, residència a l'estranger, etc.) no tinguin l'habilitació. Caldria que existís també un mètode en casos excepcionals— que un candidat es llicenciï, doctori, habiliti i esdevingui professor a la mateixa institució sense com a mínim passar uns anys en una institució forana. En el cas d'un país petit com Catalunya aquesta clàusula implica dificultats formidables.

El títol dels docents permanents hauria de ser només "professor o catedràtic de física" o potser de "física experimental" i de "física teòrica".

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Cal augmentar la qualitat dels laboratoris de treballs pràctics a les universitats, mitjançant l'establiment de laboratoris on es facin experiments moderns avançats. L'experiència que els professors a l'estranger, fet amb graduats espanyols recents sota la seva falta de formació en matèries experimentals: molts d'ells no coneixen les tècniques de laboratori més elementals (alt i ultraalt buit, electrònica, computació). S'haurien de reforçar els lligams amb la indústria i estimular que es fessin treballs pràctics en laboratoris industrials, especialment tesines de llicenciatura i tesis doctorals sota el control d'un professor universitari i un investigador. Caldria instal·lar un mínim de tallers centrals mecànics, d'electrònica, de bufat de vidre, etcètera, i en general s'haurien d'agrupar els serveis comuns, incloses les biblioteques. La col·laboració entre diferents càtedres hauria de ser fomentada al màxim, i considerar-se envers l'ascens com un punt molt favorable. Cal insistir que els teòrics s'ocupin en part dels problemes dels experimentadors de la casa.

Les diferents càtedres, en particular les experimentals, haurien de disposar d'un mínim de fons per a despeses de recerca. A més d'aquest mínim hauria d'haver-hi un o més organismes estatals, nacionals, o bé fundacions privades, on investigadors que volguessin desenvolupar projectes de recerca fora del marc de les assignacions esmentades poguessin dirigir-s'hi i demanar ajuts. Aquest moment, un cop l'ajuda de recerca es atorgada, és imprescindible un rigorós seguiment del projecte i un control de qualitat. Cal exigir un informe d'autoritats científiques foranes per a la renovació de l'ajut i, possiblement, una presentació oral dels investigadors del projecte davant d'una comissió d'experts una vegada a l'any, o com a mínim, un cop cada dos anys.

En el terreny de la física de partícules elementals, especialment la part experimental, és necessari exhaurir totres les possibilitats d'utilització de centres internacionals (per exemple el CERN). Cal que hi hagi un fons central per finançar viatges a l'estranger, donant preferència a les conferències internacionals patrocinades per la IUPAP (International Union of Pure and Applied Physics, un organisme de la UNESCO) on el sol·licitant *tingui acceptada una comunicació.*

Una altra matèria a la qual caldrà donar certa atenció és el nombre mínim d'hores de docència formal (classes regulars) requerides dels professors universitaris. Una tasca docent massa pesada impossibilita la recerca. L'experiència ensenya que més de *sis* hores setmanals són incompatibles amb una tasca de recerques físiques a nivell internacional. Tres hores són un requeriment raonable, usual a les millors universitats i que permet donar cada any una matèria diferent. Es pot pensar a reduir el nombre d'hores de docència formal si el docent dirigeix tesis doctorals o si assoleix un subsidi de recerques exterior important. També s'hauria d'introduir la institució de l'any sabàtic dedicat exclusivament a la recerca.

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

Finalment volem tornar al tema de la concentració d'activitats de recerca i al volum crític del qual ja s'ha parlat. És evident que Catalunya no disposa ni dels mitjans materials ni dels recursos humans, ni necessita, un nombre gran de centres de recerques físiques. Quant a les universitats, un departament de primera qualitat, amb els petits subdepartaments necessaris per als cursos de servei d'escoles d'enginyers, etcètera, hauria de ser suficient. Avui ja tenim dos departaments (que si fossin d'alta qualitat estimularien la competència) i serà necessari evitar-ne la proliferació.

La gran concentració científica i tecnològica de la zona universitària de Pedralbes posa el Departament de Física de la Universitat de Barcelona en una posició privilegiada. S'hauria d'intentar concentrar les activitats de recerques físiques al voltant d'aquesta zona. Un *colloqui general de física* setmanal o bisetmanal, donat per una distingida personalitat espanyola o forana i sota els auspicis de la Societat Catalana de Ciències, ompliria de vida la comunitat dels físics catalans.

4. *Proposta de creació d'un centre de recerques físiques fonamentals i aplicades a Barcelona*

L'endarreriment en el camp de la recerca física que hem discutit abans requereix un esforç gran per tal de superar-lo. No creiem que aquesta superació pugui fer-se dins de les estructures actuals de les Universitats de Catalunya, ofegades per tasques docents i amb un llast de molts anys sense una atmosfera de recerca competitiva a nivell internacional. El recurs utilitzat a molts països en situacions semblants ha estat la creació d'instituts d'investigacions amb personal dedicat exclusivament a la recerca i a l'ensenyament de com fer aquesta recerca (per exemple direcció de treballs de doctorat). Ens referim a instituts com els del CNRS (França), Societat Max Planck, Deutsche-Elektronen-Synchrotron (DESY) o Societat Frannhofer (Alemanya), Brookhaven (USA), Mol (Bèlgica), Ris (Dinamarca), Weizman Institut (Israel), les Acadèmies de Ciències dels països comunistes i, potser, el CSIC i la JEN espanyols. Aquestes darreres institucions compten amb un gran nombre d'instituts a Madrid (de qualitat molt variable) però, com s'ha vist, tenen poca implantació a Catalunya.

Aquests tipus d'instituts solament poden justificar-se quan conreen projectes que no es poden desenvolupar dins del marc de les universitats (reactors, grans acceleradors) o quan estableixen uns estàndards de qualitat intel·lectual que superen els normals de les universi-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

tats. Acusats en certs mitjans ideològics d'elitisme, se'ls pot acusar d'estar desconnectats de la vida universitària i d'anquilosi produït per la manca de sang jove, del flux continu d'estudiants que passa per la universitat. Aquests inconvenients es poden evitar establint instituts de recerca associats estrictament amb universitats i fent la majoria de llurs places d'investigadors no vitalícies. Els investigadors principals poden, per exemple, ser alguns professionals qualificats, o bé professors universitaris escollits pel seu prestigi científic i que romanguin associats amb una universitat propera a la qual poden tornar una vegada acabat el contracte (per uns cinc anys i renovable) amb l'Institut de recerca. La col·locació a l'institut seria atractiva pel seu prestigi, la reducció de les tasques docents i l'accés a mitjans econòmics i d'infrastructures experimentals adequats. La selecció d'aquests membres clau, amb un contracte per un termini d'uns cinc anys, renovable, l'hauria de fer un comitè d'experts, possiblement amb participació d'estrangers, exteriors a l'institut. L'institut estaria dotat d'un nombre suficient de places per a investigadors joves (doctorals i postdoctorals), mecànics, tècnics a càrrec de l'aparellatge, i personal administratiu. Considerant les condicions discutides al punt 3 suggerim la instal·lació d'aquest institut a la zona de Pedralbes, associat estretament amb la Facultat de Físiques de la Universitat de Barcelona.

Quant als temes de treball haurien de ser part d'un estudi detallat separat. Com sempre el més important són els recursos humans que, com ja hem dit, a Catalunya són limitats en el camp de la física. Per altra banda és necessària una certa coherència dels programes a seguir, que garanteixin la màxima col·laboració. Un cert contacte i col·laboració amb la indústria local és també molt desitjable.

Considerant el cost dels equips necessaris, és quasi impossible pensar en laboratoris equipats per a treballs exeprimentals sobre partícules elementals o àdhuc física nuclear (si bé es podria contribuir a l'anàlisi d'experiments fets als grans centres com el CERN). Resten doncs, els camps de la matèria condensada (sòlids, líquids) i de la física atòmica i molecular (no comptem la geofísica i la biofísica, temes interdisciplinaris sobre els quals seria necessari treballar en col·laboració amb la indústria). Es pot pensar per exemple a posar èmfasi en tècniques espectoscòpiques: òptica, làser, fotoelectrons, raigs X, microscòpia electrònica (microsondes incloses), tècniques d'alt buit dedicades a espectroscòpia de superfícies Auger, LEED (Low Energy Electron Diffraction), pèrdues d'energia... Els aparells podrien posar-se a disposició de la indústria, amb la deguda coordinació, quan aquesta els necessités.

Les tècniques analítiques esmentades haurien de tenir un gran interès per a algunes indústries locals que no es poden permetre l'elevat cost dels aparells requerits. Cal també esmentar que en el camp de la física de superfícies hi ha, avui per avui, a l'Autònoma de Madrid, tres joves investigadors catalans que prometen molt i que ja tenen un cert prestigi internacional.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

No volem cloure aquest punt sense donar unes idees generals sobre el volum de l'empresa de la qual parlem. El nombre mínim d'investigadors hauria de ser d'uns 30, 10 directius (amb plaça de professor universitari a una de les universitats catalanes, o bé d'investigador a un centre de recerca però amb permís per a treballar a l'Institut) i 20 investigadors, prometedors professionalment, més joves. D'acord amb els cànons usuals a nivell internacional 30 investigadors requereixen uns 60 empleats addicionals entre tècnics, mecànics i administratius. El cost anual típic a nivell europeu o USA per a despeses corrents, sous i càrregues socials inclosos, és d'uns US$ 80.000 a 100.000 *per investigador.*

Les inversions inicials necessàries haurien de ser d'uns US$ 250.000 *per investigador experimental*, distribuïdes al llarg d'uns cinc anys, tenint en compte que dels 30 investigadors uns 10 haurien de ser teòrics i 20 experimentadors.

Les xifres que acabem de donar han de considerar-se com una pauta general (sense incloure els edificis) i indiquen què es podria fer i quin seria el cost aproximat. Si bé les quantitats poden semblar altes, àdhuc fora de la realitat catalana, els ponents opinen que la manca de recursos humans és la principal barrera per a la realització del projecte que acabem de presentar.

NOTES

1. International Union of Pure and Applied Phisics.
2. Consell Superior d'Investigacions Científiques.
3. Museu de la Ciència. Obra Cultural de la Caixa de Pensions. Barcelona, 13, 14 i 15 de novembre del 1980.
4. Universitat de Barcelona, *Nomenclàtor-1980.*
5. Universitat Autònoma de Barcelona, Facultat de Ciències, *Memòria d'activitats (1981).*

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

ANNEX

UNIVERSITAT DE BARCELONA. FACULTAT DE FÍSICA

Professors: 15 numeraris i 48 no numeraris

	Catedràtics	Agregats	Adjunts	Encarregats de curs
Numeraris	8	2	5	–
Interins	1	5	15	–
Contractats	1	1	12	13
TOTALS	10	8	32	13

Ajudants de pràctiques: 29

	1975-76	1976-77	1977-78	1978-79	1979-80
Alumnes matriculats	700	657	725	610	780
Tesines llegides	19	12	18	15	18
Revàlides Llicenciatura	3	4	1	6	11
Tesis Doctorals llegides	9	11	12	12	10

UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA. FACULTAT DE CIÈNCIES (Secció de Físiques)

Curs 1980-81. Alumnes de tota la secció: 108 (8,48 % de la Facultat)
Professors: 20 numeraris i 27 no numeraris

Curs	Llicenciats	Tesis Doctorals
73-74*	14	6**(42 %)
74-75	22	6 (27 %)
75-76	27	4 (14 %)
76-77	40	4 (10 %)
77-78	34	6 (17 %)
78-79	21	3 (14 %)

* Primera promoció de la Universitat Autònoma.
** Llicenciats fora de la Universitat Autònoma.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

6.

La noció de proximitat en matemàtiques

Josep Guia

1. *Nombres reals i extensions contínues*

Als orígens de l'aritmètica trobem l'operació de *comptar* una col·lecció d'objectes distingibles, i el resultat d'aquesta operació és un *nombre enter*. Als orígens de la geometria trobem l'operació de *mesurar* una magnitud mitjançant una altra que es pren com a unitat de mesurar, i el resultat d'aquesta operació pot ésser un nombre enter, (un càntir d'una arrova de ví té una capacitat de dotze litres enters), un nombre fraccionari (una faixa morellana té un pam i mig d'ample) o un nombre irracional (el perímetre d'una roda és 2π vegades més gran que el radi; la diagonal d'un taulell quadrat és $\sqrt{6}$ vegades més gran que el costat del taulell).

Dites així les coses, sembla que l'aparició de diferents tipus de nombres com a resultat d'efectuar mesures[1] sigui fruit del caprici de triar una o altra unitat de mesura. Així, els nombres fraccionaris poden tenir una expressió entera si agafem com a unitat de mesura una fracció adequada de la unitat inicial (per exemple, un determinat espai de temps ben usual pot expressar-se com a mitja hora —nombre fraccionari— o, fraccionant prèviament la unitat de referència, com a trenta minuts —nombre enter—); i, en aquesta mateixa línia d'estalvi numerari, algú podria pensar a desprendre's dels irracionals sense més que evitar de mesurar una magnitud amb una altra d'incommensurable amb ella, per molt que la fraccionéssim. Tanmateix, el *mig* o

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

l'*arrel de dos* hi romandrien ben vius, almenys tant com ho són l'u i el dos.

Aquest simulacre de genocidi numerari ens mostra que, mentre els fraccionaris eren susceptibles d'*evitar-se* i de reduir-se a enters, dels irracionals sols podríem *lliurar-nos-en* mitjançant la tàctica de l'estruç[2]. Alguna cosa en comú, doncs, tenen els nombres racionals (enters i fraccionaris) que no és compartida pels irracionals. En efecte, els racionals són l'expressió numèrica de magnituds *discretes* (o *discrecionables*, si se'm permet el neologisme) i els irracionals són l'expressió numèrica de magnituds *contínues*. En el primer cas, el procés de mesura té un final; en el segon cas, el procés de mesura continua indefinidament, amb aproximacions cada vegada majors.

L'exemple que potser il·lustra millor la idea del *medi continu* és el *temps*: des del rellotge de sorra fins al més sofisticat cronòmetre, tots han estat aparells de mesura que ens marcaven el temps transcorregut, a partir d'un moment donat, amb menor o major aproximació a la realitat. Tanmateix, per molt que afinés el marcador (donant-nos-hi, si fos possible, pulsacions de milionèsima de segon), entre una pulsació i la següent enregistrada hi hauria un temps que passa *contínuament*, sense talls ni salts[3].

Els nombres reals (racionals més irracionals) són el resultat numèric de totes les mesures possibles, realitzades o per realitzar, són la genuïna expressió matemàtica de la continuïtat[4]. Els matemàtics, però, no han introduït els nombres reals a partir de les magnituds contínues de la física, com ara el temps o el moviment, sinó a partir de les figures geomètriques (la circumferència, el quadrat, ...), les quals són, això sí, formes perfectes, abstractes, obtingudes a partir de formes físiques concretes (la roda, el taulell, ...)[5]. És per això que, tot i que els nombres reals s'aprofiten per descriure qualsevol procés continu, han sorgit lligats a les extensions contínues de les figures geomètriques (longitud, àrea, volum, ...). Per això es diu que la geometria és la ciència del *continu* mentre l'aritmètica és la ciència del *discret*[6]. *Comptar*, amb unitats enteres o fraccionades, és una operació aritmètica. *Mesurar* una longitud, una àrea, un volum, ... és una operació geomètrica. Els resultats són els nombres reals. Així, doncs, qualsevol extensió geomètrica contínua pot prendre's com a representació gràfica dels nombres reals. En particular, es pren la figura geomètrica més senzilla: la línia recta.

2. *Extensions contínues i proximitat*

Una magnitud contínua, en un procés de mesura, és susceptible de sotmetre's a una aproximació continuada, indefinida. Això vol dir que els valors mesurats poden ser tan pròxims com hom vulgui del

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

seu valor real. Però els valors mesurats són, així mateix, valors reals corresponents a parts d'aquesta magnitud. Així, doncs, tant si ens situem en la magnitud com si ho fem en la seva traducció de mesures numèriques (els nombres reals), observem que l'*ésser continu* comporta una relació interna (entre els punts o els estadis *contigus* de la magnitud, entre els nombres reals *contigus*) d'*ésser infinitament pròxims*. L'existència d'aquesta relació de proximitat *ad infinitum* és un tret essencial, necessari, de les magnituds contínues.

Necessari però no suficient: la recta racional (= recta real *sense* els irracionals) no és un medi continu i, en canvi, és usual de dir, per exemple, que el 0 (nombre racional i punt límit de la successió de racionals 1, 1/2, 1/3, ... 1/n, ...) és infinitament pròxim a l'esmentada successió o que hi ha punts de la successió tan pròxims com hom vulgui del 0. Després tornarem sobre aquesta *reciprocitat* que se li dóna al mot "pròxim" en el llenguatge col·loquial —que també n'hi ha— de les matemàtiques. Ara, però, insistim en el punt on érem: que la relació *ésser tan pròxims com hom vulgui* no ens assegura la continuïtat del medi. La intuició ens pot jugar males passades: dintre de la recta real la recta racional és efectivament *densa* (entre dos racionals qualsevol, a i b, $a < b$, sempre existeix una altra racional c tal que $a < c < b$) però no *contínua* (els intervals oberts $]-\infty, \sqrt{2}[$ i $]\sqrt{2}, +\infty[$, que contenen respectivament els racionals menors i majors que $\sqrt{2}$, separen tots els racionals en dues parts no pròximes, *inconnexes*. De fet, el que fins ara hem anomenat *continuïtat* rep en matemàtica el nom més precís de *connexió*). La *densitat* d'una magnitud no implica, doncs, la seva *continuïtat/connexió*. La *continuïtat/connexió* és quelcom més que la proximitat *ad infinitum*, car aquesta, com hem vist, pot donar-se en un medi no continu[7].

Altres mots habitualment emprats per designar la noció de continuïtat/connexió són "adjacència" i "contigüitat". Segons I. N. Lobachevski ([23], pàg. 168), "l'*adjacència* és una propietat distintiva dels cossos que permet d'anomenar-los *geomètrics* en retenir aquesta propietat i fer-ne abstracció de la resta, siguin essencials o accidentals". Sobre aquesta propietat s'edifica la topologia, ciència que esdevé així la part de la geometria que estudia "les propietats de les figures que no es modifiquen per una deformació contínua" (M. Fréchet [14], pàg. 131) o, en paraules més explícites, "les propietats (de les formes geomètriques) que es conserven sota l'acció de deformacions arbitràries, amb la sola condició que aquestes deformacions no provoquin en la figura ni talls ni fusions"[8], és a dir, deformacions que no destrueixin les adjacències existents entre les parts d'una figura i que tampoc no en creïn de noves[9].

Dotar el concepte bàsic d'adjacència, en les seves diverses manifestacions, d'una terminologia precisa és una tasca ineludible. Una tasca en part no realitzada, com es dedueix dels textos següents:

"És precísament sobre la propietat de proximitat o adhe-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

rència que es basen la resta de propietats topològiques. El concepte d'adherència expressa la noció que un punt està infinitament pròxim d'un conjunt". (A. D. Alexandrov [3], v. 3, pàg. 193).

"Els conceptes d'adjacència, d'entorn, de l'infinitament pròxim, (...) són (...) els conceptes fonamentals de la topologia". (P. S. Alexandrov [3], v. 3, pàg. 231).

"Un *espai topològic* és un conjunt d'objectes de naturalesa arbitrària (els quals s'anomenen punts de l'espai) en el qual els punts adherents de cada subconjunt són donats d'alguna forma". (P. S. Alexandrov [3], v. 3, pàg. 265).

"Perquè un conjunt pugui tenir alguna analogia amb un espai (...) és necessari que hom hi pugui reconèixer els punts pròxims. S'hi pot arribar, en particular, si hom pot definir-hi una distància". (M. Fréchet [14], pàg. 129).

"En la topologia, la noció essencial no és la de distància, sinó la de límit o la d'entorn". (M. Fréchet [14], pàg. 132).

"Les *estructures topològiques* (o *topologies*) donen una formulació matemàtica abstracta a les nocions intuïtives d'*entorn*, de *límit* i de *continuïtat*, a les quals ens mena la nostra concepció de l'espai". (N. Bourbaki [14], pàg. 43).

Més enllà de la controvertida noció de *proximitat*, dels principals conceptes suara esmentats com a bàsics de la Topologia (adjacència o connexió, adherència, entorn i punt límit o la seva generalització: punt d'acumulació) cada autor ha agafat com a concepte definidor d'*espai topològic* el que més li ha convingut (i encara d'altres: oberts, tancats, fronteres, filtres, xarxes, etc.)[10] i sobre ell ha postulat els axiomes inicials, i ha definit posteriorment els altres conceptes en funció del primer. Així, Bourbaki ([14], pàg. XII) justifica la tria inicial del concepte d'*entorn* (que no és la seva) de la següent manera:

"Si nosaltres partim del concepte físic d'aproximació, serà natural de dir que una part A d'un conjunt E és un entorn d'un element *a* d'A (...) si tots els punts d'E "suficientment pròxims" d'*a* pertanyen a A". I si, aleshores, hom enuncia com a axiomes les propietats bàsiques dels entorns

1) Cada element x de l'espai té almenys un entorn U_x, i cada U_x conté el punt x.
2) Un conjunt que conté un entorn d'un punt és també entorn d'aquest punt.
3) La intersecció de dos entorns d'un punt és també un entorn d'aquest punt.
4) Per a cada punt x i per a cada entorn seu U_x, existeix un altre entorn seu, U'_x, contingut en U_x, de manera que U_x és entorn de cada punt d'U'_x.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

tenim construït un flamant espai topològic. Bourbaki ([4], pàg. XIII) tanca el cercle (noció intuïtiva —axiomàtica— concepte definit) tot dient: "Per arribar a la noció d'entorn hem partit del concepte vague d'element "suficientment pròxim" d'un altre. Inversament, una estructura topològica permet ara de donar un sentit precís a la frase "tal propietat és certa en tots els punts *suficientment pròxims* d'*a*"; això significa, per definició, que el conjunt de punts que tenen aquesta propietat és un entorn d'*a* en l'estructura topològica en qüestió". Tanmateix, malgrat la *plasticitat* de l'explicació bourbaquista, no és aquesta la millor ni la més convincent interpretació de la noció de proximitat.

3. *Proximitats simètriques i no simètriques*

Ja hem vist com, per a Bourbaki, l'*ésser infinitament pròxim* es tradueix topològicament en el concepte d'entorn. Igualment, per a Thron ([30], pàg. 14) "el concepte intuïtiu de *proximitat* es tradueix en el concepte matemàticament més manejable d'entorn" o per a D. Hinrichsen i J. L. Fernandez ([20], pàg. 90) "el nostre primer interès hauria d'ésser l'obtenció d'una definició del que significa *suficientment pròxim d'un punt* o *tan pròxim d'un punt com hom vulgui*, i això ens condueix al concepte d'*entorn*". Així, aquests autors opten, en el cas d'un punt límit d'una successió (o en el cas, més general, d'un punt d'acumulació d'un conjunt), per dir que "hi ha punts de la successió (o del conjunt) que són *infinitament pròxims* del punt límit (o del punt d'acumulació)" i amb això signifiquen que sempre podem trobar punts de la successió (o del conjunt) que pertanyen a un entorn qualsevol del punt límit (o del punt d'acumulació). És en el mateix sentit que S. B. Steckin ([3], v. 3, pàg. 35) utilitza l'expressió *arbitràriament pròxims*.

D'altra banda, però, hem vist més amunt que A. D. Alexandrov feia sinònimes *proximitat* i *adherència* ("el concepte d'adherència expressa la noció que un punt està infinitament pròxim d'un conjunt"). Que S. B. Steckin i A. D. Alexandrov, cadascú pel seu cantó però en la mateixa obra, donen sentits oposats al mot *proximitat* és xocant, si més no. Tanmateix, encara xoca més que ho faci un sol autor, en la mateixa obra i amb poques planes entremig: M. Fréchet, si bé enuncià que "*a* és un punt d'acumulació del conjunt E, si en E hi ha elements "infinitament pròxims" d'*a*" ([13], pàg. 168) i, encara més, "en lloc de dir que un conjunt E conté punts infinitament pròxims d'un punt *a*, hom pot dir que hi ha punts d'E que estan en un entorn d'*a* estret com hom vulgui"[11] ([13], pàg. 172), si bé Fréchet, doncs, també va traduir inicialment la noció de proximitat pel concepte d'entorn, a la pàgina 179 del llibre ressenyat hi agafa l'ac-

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

cepció *recíproca*: un punt d'acumulació d'un conjunt és infinitament pròxim d'aquest conjunt.

Usar indistintament unes expressions o unes altres, és a dir, suposar que la proximitat és una relació simètrica, no ofereix cap problema sempre que això sigui realment així en l'espai en què treballem. Per exemple, els espais mètrics, en què la relació de proximitat és mètrica, *rígida*, ve donada per una *distància*. I continuarem sense tenir cap problema, més enllà dels espais mètrics, sempre que els sistemes d'entorns dels punts de l'espai compleixin —a més dels quatre axiomes ja referits anteriorment— la següent condició de *simetria*:

5) Donats dos punts qualssevol, el primer pertany a tots els entorns del segon si, i només si, el segon pertany a tots els entorns del primer.

Els espais així caracteritzats constitueixen una classe d'espais topològics coneguda com a espais R_0 [12], els quals, segons S. A. Naimpally [26], dissentint d'una opinió anteriorment formulada per P. S. Alexandrov [1], "juguen un paper fonamental en diverses situacions i, en alguns aspectes, són més naturals que els espais T_0 [13]".

Quan la relació de proximitat no és simètrica —i cal posar-se en aquest cas si hem de ser fidels a la intuïció o, fins i tot, encara que la intuïció no hi arribés, que per alguna cosa hi és la imaginació—, aleshores és quan s'ha d'optar entre dir que *tal* és pròxim de *qual* o que *qual* és pròxim de *tal*. Altrament, l'ús ambivalent del mot pot produir paradoxes *lingüístiques*, com després hom veurà, si hom té la paciència de llegir i entendre, que, per cert, no són sinònims, com tampoc no ho són mirar i veure, sentir i escoltar, etc.

Abans, però, potser caldrà posar alguns exemples, extrets "de la vida real", que ens facin més planera la comprensió de proximitats no simètriques. Imaginem, en primer lloc, un espai selvàtic amb un home provist d'arc i fletxes i un tigre. L'activitat que hi domina, definitòria, és la cacera i cadascú té, en funció d'ella, un radi d'acció diferent: l'home, fins on li arribi la fletxa; el tigre, el que pugui abastar amb el famós "salt de tigre". Si la relació de proximitat la basem en la capacitat de caçar (cosa ben natural, per cert, en un medi on d'això en depèn la supervivència) l'home pot estar pròxim del tigre (= pot tenir-lo a tret de fletxa) sense que el tigre estigui pròxim de l'home, és a dir, sense que el tigre tingui a l'home a l'abast del seu salt.

Un altre exemple ens el pot proporcionar el nostre sistema solar, tot entenent-hi per proximitat el fet de girar un cos al voltant d'un altre. En aquest espai, la Lluna és pròxima de la Terra i aquesta ho és del Sol, pero no a l'inrevés, car ni la Terra gira al voltant de la Lluna, ni el Sol —a desgrat de la Inquisició— gira al voltant de la Terra.

Fins i tot en les relacions humanes podem trobar models que ens il·lustren sobre l'existència de proximitats no simètriques: tan sols cal entendre "estar pròxim de..." com a "estimar a...". La histò-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

ria de la humanitat no és plena d'amors no correspostos? Almenys, això diuen que diuen les novel·les[14].

Per acabar d'embolicar la troca, a més de la *proximitat* genèrica que informa i justifica l'existència dels espais topològics, hi ha una *proximitat* específica: la dels anomenats *espais de proximitat*[15], els quals es corresponen amb una classe d'espais topològics més generals que els mètrics i més restringits que els R_0. Espais, per tant, de proximitat *simètrica* (estan per sota dels R_0), tal i com postula un dels seus axiomes definitoris. Ara, resulta que en aquests espais hom diu que *un punt és pròxim d'un conjunt si, i només si, pertany a l'adherència del conjunt*, i això ho trobem, per exemple, en el mateix llibre de Thron ([30], pàg. 194) en què llegíem que "el concepte intuïtiu de proximitat es tradueix en el concepte matemàticament més manejable d'entorn". Petits desajustaments lingüístics.

Tot generalitzant els esmentats espais de proximitat, M. W. Lodato [24] ha introduït els coneguts com a *espais de proximitat de Lodato* (anomenats per ell *de proximitat simètrica generalitzada*), els quals són topològicament equivalents als R_0. R_0 enfora, quan hom lleva la simetria dels axiomes definitoris d'un espai, l'espai resultant és qualificat amb el prefix *quasi*. Així, els espais *quasi-mètrics, quasi-uniformes* i *quasi-pròxims*[16].

Direm un mot sobre els espais uniformes que acabem d'esmentar, sense presentació prèvia, entre els espais mètrics i els espais de proximitat. Res millor que recórrer a les pròpies paraules del seu creador[17], A. Weil ([31], pp. 3 i 4):

"Sabem que la noció de distància és utilitzada en nombrosos treballs de topologia i no ens expliquem per quina raó tal noció té un paper tan destacat en una branca de les matemàtiques en la qual, parlant pròpiament, no és més que una intrusa".

"... caldrà abandonar la noció de distància; i convé preguntar-se amb què convé substituir-la".

"... totes aquestes propietats (dels espais mètrics) tenen un origen comú, que és simplement la possibilitat de comparar entre si els entorns donats en tots els punts de l'espai. No cal res més, en realitat, per establir gairebé totes les propietats essencials dels espais mètrics: això és el que em proposo de fer veure en la present memòria, després d'haver formulat al §1 el sistema d'axiomes al qual hom es troba conduït de forma completament natural. Anomeno *uniformes* els espais que satisfan aquests axiomes...".

El mateix, més o menys, diu N. Bourbaki ([4], pàg. XIV) (A. Weil és un dels bourbaquistes), un cop ja traduïda la noció intuïtiva de proximitat pel concepte topològic d'entorn: "Tal com hem dit, una estructura topològica sobre un conjunt permet de donar un sentit precís a la frase: "si x és suficientment pròxim d'a, x posseeix la propietat P(x)". Tanmateix, llevat del cas en què hauria estat definida una distància, hom no troba quin sentit atribuir a la frase:

"qualsevol parell de punts x, y, suficientment pròxims, posseeix

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

la propietat P(x, y)". Això és així perquè no tenim, *a priori*, cap mitjà per comparar entre si els entorns de dos punts diferents. La noció de parell de punts pròxims, però, intervé freqüentment en l'anàlisi clàssica (entre altres, en els enunciats sobre continuïtat uniforme). És important, doncs, de donar-li un sentit precís amb la màxima generalitat; hom ha definit unes estructures més riques que les topològiques: les *estructures uniformes*".

Aquests tres nivells estructurals més enllà dels espais mètrics (espais uniformes, de proximitat i topològics) han estat objecte de diverses teories unificadores, de manera que cadascuna de les tres estructures es pogués desprendre de la teoria global com a una determinada particularització. En aquest sentit tenim els treballs de A. Császar [8], M. Hacque [18], M. Katetov [21], H. Herrlich [19] i el més recent de D. Doitchivov [10] d'una senzillesa i elegància extraordinàries.

Tornant a la qüestió de les dues possibles, i en certa manera recíproques, traduccions matemàtiques de la noció de proximitat —per entorns o per adherències—, tant als espais de proximitat com a les seves generalitzacions és la segona accepció la que preval. Agafant aquesta idea com a punt d'arrencada, D. B. Gauld [17] ha axiomatitzat directament els espais topològics així:

Un espai topològic és un conjunt X en el qual introduïm una relació (de "proximitat"), δ, entre els punts d'X i els subconjunts d'X ($x\ \delta\ A$ es llegeix com a x és pròxim d'A) la qual compleix els següents axiomes:

1) Cap punt no és pròxim del subconjunt buit:

$$x\ \delta\ A \Rightarrow A \neq 0$$

2) Si un punt pertany a un subconjunt, aleshores n'és pròxim:

$$x \in A \Rightarrow x\ \delta$$

3) Si un punt és pròxim de la unió de dos subconjunts, aleshores és pròxim almenys d'un dels dos:

$$x\ \delta\ (A \cup B) \Rightarrow x\ \delta\ A \text{ o } \delta\ B$$

4) Si un punt és pròxim d'un subconjunt i tots els punts d'aquest subconjunt són pròxims d'un altre subconjunt, aleshores el primer punt és pròxim d'aquest segon subconjunt:

$$x\ \delta\ A \text{ i } \forall a \in A,\ a\ \delta\ B \Rightarrow x\ \delta$$

En l'espai topològic definit d'aquesta manera tan *natural*[18], l'adherència d'un sobconjunt ve donada per

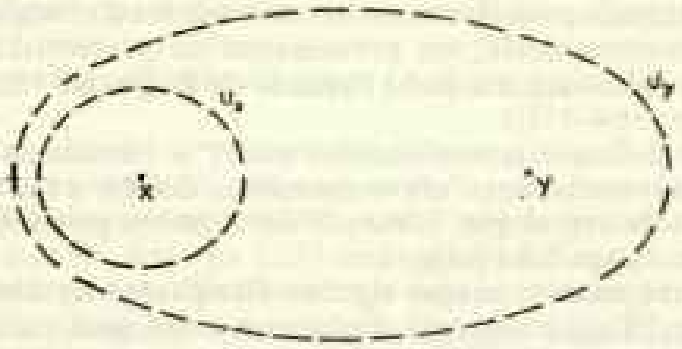
$$\overline{A} = \{x / x\ \delta\ A\}$$

i els oberts per

$$\vartheta = \{O \subset X / \forall\ x \in O,\ x\ \not\delta\ (X \setminus O)\}$$

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Mantenir en aquestes alçades la noció de proximitat lligada a la d'entorn fa que, en espais topològics generals (no necessàriament R_0), hauríem de dir que un punt, x, que pertany a tots els entorns d'un altre, y, és pròxim d'aquest altre; i si aquest altre no pertany a algun entorn d'x, y no és pròxim d'x.



Ara, si l'expressió "ésser pròxim de ..." la utilitzem per designar el fet de "pertànyer a l'adherència de ...", en el mateix supòsit anterior, com que y pertany a l'adherència d'x hauríem de dir que y és pròxim d'x, i com que x no pertany a l'adherència d'y hauríem de dir que x no és pròxim d'y.

Aquesta pradoxa aparent és ben evitable: només cal, amb el permís dels bourbaquistes, deixar de dir que la noció de proximitat ve traduïda pel concepte d'entorn. Per tant, la traducció topològicament coherent de la noció de proximitat és el concepte d'adherència i, així, direm que un punt és pròxim d'un altre (punt o conjunt) si pertany a l'adherència d'aquest altre, és a dir, si aquest altre conté punts que pertanyen a qualsevol entorn del primer. Hauríem de dir, doncs, que el punt límit d'una successió és pròxim de la successió (hi ha punts de la successió que pertanyen a qualsevol entorn del punt límit) i *no* que hi ha punts de la successió arbitràriament pròxims del punt límit.

NOTES

1. Segons Newton, citat per A. D. Alexandrov ([3], v. 1, pàg. 47), "per nombre entenem, més que una col·lecció d'unitats, un quocient abstracte entre una certa magnitud i una altra que prenem com a unitat".

2. Una variant, no sé si *dialectal*, d'aquesta tàctica, és la de l'*estruç nacionalista valencià*: amagar el cap sota un llibre, és a dir, refugiar-se en la cultura. És la "passió" cultural del País Valencià.

3. Si en la realitat el temps no passés contínuament sinó a salts infinitament petits, impossibles de *comptar* amb un cronòmetre, tant és. Per a la major part dels matemàtics, *no comptable* (= *no numerable*) i *continu* són la mateixa cosa. Una magnitud contínua, doncs, és aquella que la *densitat* de les seves unitats elementals constituents les fa incomptables, sigui quin sigui l'ordre en què es

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

disposin aquestes unitats. La cautela del "sigui quin sigui" hom la trobarà explicable amb l'exemple dels nombres racionals: sobre la recta real (és a dir, ordenats habitualment) són densos, però ordenats d'altra manera, segons va demostrar G. Cantor [7], són comptables, tant com els nombres sencers positius.

4. "El sistema dels nombres reals és la imatge abstracta de tots els valors possibles d'una magnitud que varia contínuament" (A. D. Alexandrov [3], v. 1, pàg. 47).

5. Un dels principals problemes de la matemàtica del segle XIX fou la definició rigorosa dels nombres reals, tot prescindint de qualsevol recurs a la intuïció geomètrica. Vegeu sobre aquest punt l'article de P. Dugac "Els fonaments de l'anàlisi" ([11], v. 1, pp. 364-370).

6. C. P. Bruter defineix la matemàtica com "la ciència de la forma i de la quantitat" i afegeix, més endavant "els matemàtics donen a l'estudi de la forma els noms de *geometria* i de *topologia*. L'estudi del nombre porta el nom d'*aritmètica* i d'*àlgebra*" ([6], v. 1, pp. 53 i 54).

7. No és correcte, doncs, ni que sigui en llenguatge de divulgació, equiparar tots dos conceptes: "Tota col·lecció d'objectes en la qual existeix un concepte natural de continuïtat, o de l'infinitament pròxim, és un espai topològic" ([3], v. 3, pàg. 194); "Tot el misteri (del continu) rau en el pas al límit" ([6], v. 1, pàg. 64).

8. A. D. Alexandrov ([3], v. 3, pàg. 164). És interessant de continuar la cita car en el text apareix el mot "continu/a" en un sentit diferent de l'usat fins ara per nosaltres: "Per a conferir a la noció de deformació contínua una precisió major que la que dóna la intuïció és necessari referir-se a la definició de funció contínua coneguda per l'anàlisi. Direm aleshores que es tracta d'una transformació arbitrària de tots els punts d'una figura i que en aquesta transformació les coordenades cartesianes dels punts imatges s'hi expressen mitjançant una funció contínua de les coordenades dels punts originals, ensems que les coordenades antigues es poden expressar com a funcions contínues de les noves". A partir d'ara usarem el mot "continu/a" exclusivament en aquesta darrera accepció.

9. Les descripcions de la topologia suara esmentades potser no aporten una idea prou completa del seu objecte. Diguem-ne que, prèviament (?) a plantejar-se l'acció de deformacions contínues sobre determinades figures, hi ha la definició i l'estudi de l'espai en el qual aquestes figures se situen. És en aquest sentit, doncs, que Thron ([30], pàg. 13) afirma que "un problema bàsic de topologia és definir un espai general". Sobre l'evolució històrica de la definició d'espai topològic veure [16].

10. Com a curiositat, reproduïm el comentari d'A. Monteiro [25], amb data de 1941: "En els recents treballs de topologia, es pot observar una tendència a reemplaçar l'ús de la noció de *derivat* per la de *clausura* (o adherència). Açò és així pel fet que els axiomes enunciats mitjançant la noció de clausura tenen, en general, una forma més simple. Alguns autors, per exemple Bourbaki i els seus col·laboradors, prefereixen prendre com a noció primitiva la noció de conjunt obert (o la de conjunt tancat, la qual cosa és equivalent)".

11. És de justícia assenyalar que aquest text, i aquesta idea, han estat reproduïts, gairebé lletra per lletra, per N. Bourbaki, dotze anys més tard i sense citar Fréchet. I quan el citen és amb to desqualificador (vegeu, per exemple, [5], pàg. 150).

12. Els espais R_0 varen ser introduïts per N. A. Shanin [29] i redescoberts i batejats com a R_0 per A. S. Davis [9].

13. L'axioma T_0 és degut a Kolmogorov, segons testimonien els qui primer el publicaren, P. S. Alexandrov i H. Hopf [2]. "Donats dos punts —diu el T_0— sempre existeix un entorn d'un d'ells que no conté l'altre".

14. Per exemple, a *Solitud*, de Víctor Català, el pastor no correspon l'apassionat amor que Mila li té. Agraeixo la cita a M. Conca.

15. Els espais de proximitat han estat introduïts per V. A. Efremovic [12]

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

i prèviament suggerits per F. Riesz [28].

16. S. A. Naimpally i B. D. Warrack ([27], pp. 104-115) fan una documentada exposició de les diferents generalitzacions dels espais de proximitat, després d'haver comentat irònicament que "alguns autors han treballat amb axiomes més dèbils que els d'Efremovic (veure nota 15), i així poden introduir una topologia arbitrària sobre un conjunt donat. Amb tals proximitats generalitzades, com ara les quasi-proximitats, para-proximitats, pseudo-proximitats i proximitats locals, ja existents en la literatura, hom podria preguntar-se si es definiran tantes relacions de proximitat generalitzada com prefixos possibles poden posar-se al mot "proximitat"!".

17. Aquest afer de la paternitat dels espais uniformes és una mostra més de la manca de comunicació, durant molts anys, entre matemàtics de l'Europa Oriental i de l'Occidental; agreujada potser per la pertinença o no a diferents escoles. El cas és que D. Kurepa [23] impugna justificadament la paternitat exclusiva que hom li atorga a A. Weil sobre els espais uniformes.

18. Amb la mateixa intenció *pedagògica* manifestada per D. B. Gauld, vaig presentar [15] una introducció als espais topològics, en la qual traduïa la noció de proximitat pel concepte de *derivat*. La pretesa formulació dels axiomes *d'una manera natural* resultava una mica forçada pel fet que havia de suposar que un punt mai no era pròxim a si mateix (un punt mai no és d'acumulació de si mateix), i en aquest axioma la intuició xerricava.

D'altra banda, és de justícia citar A. Appert com a precedent de l'axiomàtica de D. B. Gauld, tot i que aquest no n'hi fa referència. A. Appert va formular [4] l'axiomàtica dels *espais* (v_α) (= espais topològics sense l'axioma 3), anomenat de *distributivitat*) basant-se en la noció de "punt *contigu* d'un conjunt". *Pròxim* per a D. B. Gauld és el mateix que *contigu* per a A. Appert, el qual va justificar així la tria del mot: "Tenint compte de l'etimologia llatina del mot *contigu* (*cum*, *tangere*: tocar amb), el terme *punt contigu de* és la traducció exacta del *Berührungspunkt* d'Alexandrov i Hopf".

Diguem, finalment, per completar la nota, que si utilitzem directament la notació de *clausura*, els quatre axiomes definidors de més amunt s'escriurien així: 1) $\phi = \phi$, 2) $A \subset \overline{A}$, 3) $\overline{A \cup B} \subset \overline{A} \cup \overline{B}$, 4) $A \subset \overline{B} \Rightarrow \overline{A} \subset \overline{B}$.

REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES

[1] P. S. Alexandrov: *Some Results in the Theory of Topological Spaces, Obtained within the Last Twenty-Five Years*, Russian Math, Surveys 15 (1960), núm. 2, pp. 23 a 83.

[2] P. S. Alexandrov / H. Hopf: *Topologie I*, Springer-Verlag, 1935.

[3] P. S. Alexandrov / S. B. Steckin / A. D. Alexandrov i altres: *La Matemática: su contenido, métodos y significado*, Alianza Editorial, S.A., Madrid, 1973 (primera edició: Moscou, 1956).

[4] A. Appert: "Sur les topologies transitives", a *Bulletin de l'Academie Royale*, Bèlgica, 1937, pp. 135 a 142.

[5] N. Bourbaki: *Topologie générale*, Hermann, Paris, 1971 (primera edició: Paris, 1940).

[6] N. Bourbaki: *Eléments d'histoire des Mathématiques*, Hermann, Paris, 1960.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

[7] C. P. Bruter: *Topologie et Perception*, Maloine-Doin, 1974.
[8] G. Cantor: "Ein Beitrag zur Mannigfaltigkeitslehre", a *Journ. fur die Reine und Angew. Math.*, núm. 84, 1978, pp. 242 a 252.
[9] A. Császár: *Fondements de la Topologie Générale*, Gauthier-Villars, Paris, 1960.
[10] A. S. Davis: "Indexed systems of neighborhoods for general topological spaces", a *Amer. Math. Monthly*, núm. 68, 1961, pp. 886 a 893.
[11] D. Doitchinov: *Les espaces topologiques, les espaces de proximité et les espaces uniformes d'un point de vue général*, Séminaire Choquet, 17e année, 1977-1978 (C4-01) - (C4-04).
[12] P. Dugac i altres: *Abrégé d'histoire des Mathématiques (1700-1900)*, Hermann, Paris, 1978.
[13] V. A. Efremovic: "Espais infinitessimals" (en rús), a *Dokl. Akad. Nauk.*, SSSR 76, 1951, pp. 341 a 343.
[14] M. Fréchet: *Les Espaces abstraits et leur théorie considérée comme introduction a l'analyse générale*, Gauthier-Villars, Paris, 1951 (primera edició: Paris, 1928).
[15] M. Fréchet / N. Bourbaki i altres (ed. a cura de F. Le Lionnais): *Las grandes corrientes del pensamiento matemático*, Eudeba, Buenos Aires, 1962 (primera edició: Paris, 1948).
[16] J. Guia: "Apuntes para una introducción a la topología General, a *Actas Primeras Jornadas Matemáticas Hispano-Lusas*, 1973.
[17] J. Guia: "Sobre l'evolució històrica de la definició d'espai topològic", en el *Llibre-Homenatge al Dr. Peset*, Universitat de València, 1982.
[18] D. B. Gauld: "Nearness. A Better Approach to Topology", a *Math. Chronicle, núm. 7, 1978, pp. 84 a 90.*
[19] M. Hacque: "Sur les Estructures", a *C. R. Acad. Sc. Paris*, núm. 254, 1962, pp. 1.905 a 1.907 i 2.120 a 2.122.
[20] H. Herrlich: "A concept of nearness", a *Gen. Top. and its Appl.*, núm. 4, 1974, pp. 191 a 212.
[21] D. Hinrichsen / J. L. Fernández: *Topología General*, Urmo, 1977 (primera edició: La Havana, 1974).
[22] M. Katetov: "On continuity structures and spaces of mappings", a *Comment. Math. Univ. Caroline*, núm. 6, 1965, pp. 257 a 278.
[23] D. Kurepa: "Genesis of uniform spaces", a *Math. Balkanika*, vol. VI, núm. 17, 1976, pp. 99 a 106.
[24] I. N. Lobachevski: *Collected Works*, Gosthehizdat, 1949.
[25] M. W. Lodato: "On topologically induced generalized proximity relations", a *Proc. Amer. Math. Soc.*, núm. 15, 1964, pp. 417 a 422.
[26] A. Monteiro: "La notion de fermeture et les axiomes de séparation", a *Port. Math.*, núm. 2, 1941, pp. 290 a 298.
[27] S. A. Naimpally: "On R_0-topological spaces", a *Ann. Univ. Sci. Budapest Eotvos Sect. Math.*, núm. 10, 1967, pp. 53 i 54.
[28] S. A. Naimpally / B. D. Warrack: *Proximity Spaces*, Cambridge University Press, 1970.
[29] F. Riesz: "Stetigkeitsbegriff und abstrakte Mengenlehre", a *Atti IV Congr. Intern. Mat.*, núm. 2, 1908, pp. 18 a 24.
[30] N. A. Shanin: "Separació en espais topologics" (en rús), a *Doklady SSSR 38*, 1943, pp. 110 a 113.
[31] W. J. Thron: *Topological Structures*, Holt-Rinehart-Winston, 1966.
[32] A. Weil: *Sur les espaces a structure uniforme et sur la topologie générale*, Hermann, Paris, 1937.

Aquest treball va ésser exposat per l'autor a la Secció "Ciències" de la Universitat Catalana d'Estiu, durant l'estada d'agost de 1982.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

7.

Energia solar. Fotòtrops en ajut de la indústria

Josep Maria Roqué i Margenat

A causa dels augments dels preus del petroli s'ha notat un interès renovat de la comunitat científica i tècnica mundials en mètodes que usin elements biològics per captar l'energia solar i emmagatzemar-la. La possibilitat de fer ús de la riquesa vegetal al nostre país, per tal d'esmorteir els problemes derivats d'aquests augments i d'altres de contaminació, sembla menyspreada o ignorada, en contraposició clara a l'actitud dels països més desenvolupats, on aquesta possibilitat s'ha anat estudiant en els darrers anys. Aquest retard ens pot permetre de seguir uns camins ja esbossats i aprofitar-nos d'alguns resultats obtinguts. Però, realment val la pena?

Per què l'energia solar?

L'energia solar és de totes les fonts d'energia disponible a la superfície de la Terra (a nivell del mar) la més important quantitativament. La comparació amb altres fonts d'energia es pot veure a la Taula I.

Les longituds d'ona de la radiació solar estan compreses en un interval ampli. La distribució de l'energia corresponent no és uniforme sinó que es rep més energia en la zona de la llum visible (vegeu Taula II) en una quantitat que representa un 50 % de l'energia incident total. En canvi la radiació ultraviolada en prou feines representa un 5 % del total.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Taula I. Fonts d'energia assequible a la superfície de la Terra, per cm^2 i any.

Radiació solar directa (1)	331 kcal
Altres fonts energètiques (radioactiva, volcànica, elèctrica, meteorits i raigs còsmics)	16 cal

Taula II. Distribució de l'energia segons la longitud d'ona de la radiació solar abans de travessar l'atmosfera.

Intervals de Longituds d'ona, nm	Percentatge d'energia incident	Valors absoluts Kcal/cm^2/any
total	100.0	1.062
150-350	4.3	45
350-400	5.4	57
400-700	37.0	390
700-1000	24.5	270
> 1000	29.0	300

Al nivell del mar, la diferència de percentatges és més gran a causa de l'absorció de radiació ultraviolada pels gasos de l'atmosfera.

Eficiència de la radiació solar

Les radiacions solars poden provocar reaccions fotoquímiques, induïdes principalment per les ultraviolades, però també hi poden intervenir les visibles.

Indirectament l'energia solar provoca les descàrregues elèctriques en l'atmosfera i també la cavitació sònica, com un efecte cooperatiu amb les marees.

Cenyint-nos a les reaccions fotoquímiques, recordem breument que la capacitat d'una substancia per absorbir llum depèn de la seva estructura molecular, especialment de la disposició (configuració) electrònica dins la molècula. Quan un fotó xoca (interacciona) amb un electró, aquest passa a un nivell d'energia superior si el fotó té una longitud d'ona (o freqüència) adequada (energia suficient). La molècula es troba aleshores en un estat excitat. La llum que no és absorbida no afecta la molècula.

L'existència d'estats excitats facilita la reacció de les molècules que s'hi troben, bé mitjançant reaccions de síntesi o bé de degrada-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

ció. Cal remarcar que la radiació ultraviolada es més efectiva en reaccions de descomposició (degradació) que no pas de síntesi.

Desplaçament de l'eficiència de la radiació

En la Terra primitiva, fa uns 4 Ga[2], els únics compostos capaços de captar energia solar (amb l'estructura adequada per fer-ho) eren els gasos de l'atmosfera i altres substàncies senzilles (de complexitat molecular molt limitada), les quals absorbeixen la llum ultraviolada i no la llum visible.

Els compostos orgànics més complexos, formats fotoquímicament o per altres mitjans (com per exemple la calor d'origen volcànic), eren fàcilment degradats per la llum ultraviolada.

En la fotosíntesi, de manera encadenada, en una sèrie de reaccions d'oxidació-reducció, els electrons d'energia elevada es transporten fins a sintetitzar substàncies clau, NADPH i ATP[3], que reduiran els acceptors.

Aquest efecte destructor sobre el vapor d'aigua va permetre protegir altres molècules, a causa de la formació d'oxigen, el qual forma fotoquímicament ozó. L'acumulació progressiva de l'ozó en l'atmosfera provocà l'afebliment de la intensitat de les radiacions ultraviolades que arribava a la superfície de la Terra. Avui dia només hi ha una "finestra" en la zona de 240-290 nm.

Per tant, varen tenir lloc dos processos d'importància cabdal en l'evolució posterior del planeta. Primer, el fet d'evitar l'arribada de les radiacions ultraviolades destructores. El segon procés l'examinarem tot seguit.

Complexació dels captadors de radiacions

Paral·lelament al procés anterior, la llum visible passà a ser la radiació més efectiva per a la síntesi de sistemes més complexos desplaçant la ultraviolada d'aquesta comesa. Aquests dos processos es considera que van ser necessaris per a l'aparició de la vida sobre la Terra.

La fotosíntesi va aprofitar, per primer cop fa uns 3.3 Ga, probablement mitjançant bacteris porpra o verds, la radiació solar en la zona del visible, gràcies a un llarg procés (superior a 1 Ga) d'evolució (transformació) i selecció de substàncies orgàniques cada cop més complexes.

Un exemple d'aquestes substàncies, químicament molt relacionades amb les que realment van fer possible l'aparició de la fotosíntesi són els pigments verds clorofiles, els grocs carotenoids i els blaus o vermells ficobilines. Aquestes substàncies representen un invent de la naturalesa quasi perfecte de molècula apta per absorbir la llum visible d'origen solar. En la fotosíntesi, de manera encadenada, en una sèrie

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

de reaccions d'oxidació-reducció, els electrons d'energia elevada es transporten fins a sintetitzar substàncies clau, NADPH i ATP^3, que reduiran els acceptors diòxid de carboni, nitrogen o nitrats.

Hi ha una classe de clorofila, el P 700, que es troba en quantitats molt inferiors a les altres clorofiles. No obstant això li està reservada la funció d'enllaç del sistema més primitiu (fotosistema I) amb el més evolucionat (fotosistema II) dintre de l'aparell més complex de fotosíntesi en les plantes superiors. El fotosistema I conté clorofila i carotenoide capaços d'absorbir directament els fotons de la llum i és en canvi incapaç de produir oxigen. En les plantes el fotosistema II accepta els electrons procedents en darrer terme de l'aigua, mitjançant un acceptor Q. A través d'una sèrie d'intermediaris els electrons són acceptats pel P 700 del fotosistema I. Aquest procés fotosintètic de les plantes va ajudar, juntament amb la fotòlisi de l'aigua, a la formació de la capa d'ozó atmosfèric.

En el cas que, en el procés fotosintètic, l'acceptor sigui el diòxid de carboni es formen en els fotòtrofs corresponents hidrats de carboni (assimilació).

Balanç energètic

És interessant veure quina és l'envergadura del procés fotosintètic en l'actualitat (Taula III). Destaca el valor, prop de 7 cops superior, de les plantes marines, el qual no és solament imputable a la diferència en superfície entre el mar i la terra ferma. Aquesta producció d'energia ($3 \cdot 10^{21}$ J) equival a deu vegades el consum mundial d'energia (1970), però l'ús que se'n fa en el consum d'aliments suposa només un 0,5 % ($1,5 \cdot 10^{9}$ J).

Qui és però el responsable d'aquest enorme bescanvi d'energia? Hi ha organismes fotòtrofs que són procariotes i d'altres que són eucariotes. D'aquests darrers podem distingir les plantes superiors i en un segon grup els organismes unicel·lulars (euglenoids, dinoflagellats, diatomees...) i algues (verdes, terroses, roges). Les algues són les que duen a terme més del 50 % de tota l'activitat fotosintètica de la Terra. Cal remarcar que llur medi és exclusivament l'aquós.

Taula III. Assimilació anual de diòxid de carboni per les plantes.

Plantes marines	4.6	10^{11} tones
Plantes terrestres	0.6	10^{11} tones
Total	5.2	10^{11} tones
equivalent a	3 10^{21} J	

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Vida vegetal i contaminació

Les aigües brutes de les nostres cases i indústries són ideals per fer créixer algues fotosintètiques. Les algues poden usar-se per al menjar del bestiar, ésser cremades per donar electricitat o bé fermentades per donar metà. Al mateix temps que s'aprofiten les deixalles, l'aigua resulta purificada. A Califòrnia s'ha observat que aquest sistema costa de la meitat a tres quartes parts del cost d'un sistema purificador convencional. Mitjançant aquest sistema s'han aconseguit rendiments aproximats de 60 tones pes sec/Ha/any que donarien 74/Mw/h d'electricitat. Hi ha instal·lacions per a bestiar i aviram, les brutícies dels quals es tiren en piscines on hi creixen algues; un 40 % del nitrogen d'aquestes deixalles es recupera en forma d'algues, les quals serveixen d'aliment un altre cop als animals. Les algues verdes que actualment es fan servir contenen un 50-60 % de proteïnes, però es podrien explotar encara les algues blau-verdes que tenen un 60-70 % de proteïnes. Actualment s'hi està treballant per tal de seleccionar la més adient. Aquest procés de depuració és a l'abast de cada municipi independentment.

Al Japó, des de fa alguns anys, es conreen diverses espècies d'algues en vivers situats en badies; algunes d'aquestes algues són directament comestibles per l'home (les *Porphyra*).

Moltes plantes desenvolupen tolerància per certs contaminants. Per exemple (*Agrostis tenui* tolerable al coure, s'acumula en les arrels i no passa a altres parts de la planta. El desenvolupament d'aquesta tolerància és important, ja que altament, a nivells de contaminació elevats, s'eliminaria la població normal. Aquest fet es pot aprofitar per afermar piles de deixalles metàl·liques, reduint-ne la contaminació.

Altres plantes, com *Marcientia polymorpha* i *Senecio vulgaris*, presenten una adaptació específica molt notable a contaminants com el plom i els herbicides derivats de trazaina.

Vida vegetal i crisi energètica

S'ha calculat que per satisfer la dieta d'una persona de nivell social (nord-americà) mitjà calen 2.240 m^2 de terra (inclosos aliments, fibres, tabac, gra i fusta). Per tant als Països Catalans caldrien per alimentar a aquest nivell la població actual 20.404 km^2, els quals equivalen a la meitat aproximadament de la superfície del Principat. Paral·lelament amb la població actual del Principat serien suficients 12.992 km^2, aproximadament la superfície de Lleida per satisfer aquelles necessitats. Sembla, doncs, que és possible a casa nostra un més gran aprofitament de l'explotació agrícola i forestal.

A causa de la manca de proteïnes arreu, fins i tot als països desenvolupats, motivada pel creixement de la població i a més pel baix

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

rendiment del procés d'obtenció de proteïnes càrniques a partir de vegetals, cal tendir al consum cada cop més elevat de proteïnes vegetals. La primitiva dificultat que no tots els aminoàcids essencials es trobaven en les proteïnes vegetals va ésser superada amb l'explotació de la soja. A partir d'aquesta planta s'ha posat a punt un procés industrial que obté "carn vegetal" amb l'aspecte i el paladar de carn magra fresca.

Enguany (1979) s'ha observat que *Psophocarpus tetragonolobus*, planta originària del Sudest asiàtic, és superior a la soja per ser utilitzada per a l'alimentació. La seva aclimatació a Europa encara no s'ha realitzat.

Una altra font important de proteïnes són les fulles. Hi ha procediments que obtenen fins 25 tones/Ha de proteïnes de l'alfals. Durant el procés s'obtenen també fibra, hidrats de carboni i compostos nitrogenats.

Un altre aprofitament és destinar les plantacions a combustible. Amb aquesta finalitat es destinen normalment pantans, terrenys fangosos i aiguamolls on es fan créixer les plantes adequades, que se seguen periòdicament.

Finalment vull remarcar que la conversió de fusta en productes químics per a la producció de la majoria de plàstics sintètics i fibres és tècnicament possible. A partir de la fusta s'obté etanol (intermedi en la fabricació de etilè i butadiè), fenol i furfural. Aquest procés amb l'increment del petroli està arribant a ésser econòmicament rendible. Aquesta aplicació fa possible, a més, utilitzar la fusta menys valuosa.

Conclusions

He exposat en primer lloc alguns aspectes relacionats amb l'energia solar més amb la intenció de fer pensar que no pas amb la de donar resultats sense volta de full.

En segon lloc, i relacionat amb la primera part, he indicat alguns mitjans biològics concrets amb els quals crec que hauríem de comptar per tal d'esmorteir alguns problemes que la nostra societat industrial (dita avançada) té plantejats. Entre aquests voldria destacar:

1) Es considera molt important l'aclimatació de *Psophocarpus tetragonolobus*, de riquesa proteínica superior a la soja, no solament per raons estrictament econòmiques sinó també polítiques, les quals no puc analitzar ací.
2) La purificació d'aigües brutes per mètodes biològics més rendibles que els tradicionals.
3) L'explotació de les aigües de poca fondària de les nostres costes amb espècies comestibles.
4) La producció de proteïnes vegetals per tal d'obviar la necessitat ja tradicional d'importació de carns.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

5) La fabricació de plàstics i altres productes a partir de la fusta la qual cosa suposa de retruc una millora en el sector forestal tradicionalment escassament rendible.

Els detalls dels diversos procediments i altres dades es troben a la bibliografia que indico a continuació.

NOTES

1. Hi ha en la bibliografia un fort confusionisme pel que fa a les dades de la radiació solar ja que no se sol especificar si es fa referència a la de la part més alta de l'atmosfera (R), a la que arriba al nivell del mar com a radiació directa (0.27 R), o bé a la radiació difosa (0.33 R). El valor que dóno ha estat calculat a partir de la constant solar a nivell del mar.
2. Ga és la forma abreujada de giga-any equivalent a mil milions d'anys.
3. Formes abreujades de la forma reduïda de la nicotinamida-adenina-dinucleòtid-fosfat i de l'àcid adenosina-trifosfòric.

BIBLIOGRAFIA

C. González: *Quim. Ind.*, vol XXIV, núm. 5, 1978, pp. 366 a 372.
J. de Rosnay: *Recherche*, vol. IV, núm. 32, 1973, pp. 278 a 280.
M. de Meuron-Landolt, *Recherche*, vol. III. núm. 24, 1972, pp. 510 a 516.
J. Postgate, *Recherche*, núm. 7, 1976, pp. 335 a 347.
World Energy Conf., *World Energy Resources 1985-2000*, IPC Science-Technology Press, Guildford, 1978.
J. M. Roqué, a *Soluciones químicas a la contaminación*, I Congr. Nac. Quim., Vigo, 1977, Asoc. Nac. Quim., España, 1978.
A. D. Bradshaw, a *Effects of Air Pollutants on Plants*, ed. a cura de T. A. Mansfield, Cambridge University Press, 1976.
I. S. Goldstein, *Science*, núm. 189, 1975, pp. 847 a 852.
Verband der Chemischen Industria, *Umwelt und Chemie*, Herder, 1975.

Aquesta comunicació fou presentada a la U.C.E. de Prada de Conflent l'estiu del 1979.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

8.

Tractament periodístic de la polèmica "Pais Valencià/Regne de València" a la premsa valenciana

Enric Saperas

1. *Presentació*

1.1 L'objectiu que em plantejo a l'hora d'iniciar aquestes tres sessions és invitar-vos a *observar, descriure i explicar* com un fet social, polític o cultural —un fet informatiu—, per ell mateix objectiu, pot ser interpretat per *diverses verbalitzacions* de caire subjectiu quan és avaluat pels mitjans de comunicació de masses.

L'estudi de la premsa és un camp privilegiat per a aquest tipus d'anàlisi de l'*opinió pùblica* perquè les tècniques de l'*anàlisi de contingut* desenvolupades per la *sociologia de la comunicació de masses* ens permet mesurar amb un breu marge d'error quines són les *actituds prèvies* de cada òrgan d'expressió a l'hora d'avaluar un fet informatiu.

1.2 Per mostrar-vos com estudiar el tractament periodístic donat a una informació, he triat una mostra de premsa relativament petita formada per les informacions donades pel "Diario de Valencia" i "Las Provincias" entorn de la presentació del Projecte de Llei Orgànica de l'Estatut d'Autonomia del País Valencià al Ple del Congrés dels Diputats el dia 10 de març d'enguany. Com ja sabeu, aleshores s'enfrontaven les posicions polítiques de la U.C.D. (que defensava l'"Estatuto del Reino de Valencia") i del P.S.P.V./P.S.O.E. (que donava suport a l'Estatut de Benicàssim de tipus consensuat). Doncs bé, la mostra triada recull les informacions d'ambdós diaris sobre aquesta polèmica durant la setmana del vuit al catorze de març d'enguany.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Com és interpretat un mateix fet per diversos diaris? Quina mena d'actituds prèvies de tipus ideològic regeixen les opinions d'ambdós diaris? o, com basteixen llurs informacions? Aquestes són algunes de les preguntes que intentarem respondre.

1.3. Un dels mites més estesos en el món de la premsa —i dels mitjans de comunicació de masses en general— és el de l'*objectivitat* de la informació. Encara avui dia, a les Facultats de Ciències de la Informació i als Manuals de Redacció Periodística, s'ensenya als alumnes la ingènua (per no dir malintencionada) idea que el periodista ha de ser objectiu per damunt de tot. Només un breu aprofundiment en la realitat informativa de cada dia llença per terra aquesta fal·làcia encara tan estesa. En aquestes tres sessions veurem com dos periòdics arriben a bastir dues *realitats d'opinió* totalment diferents a partir d'un mateix fet informatiu i en un mateix context ciutadà.

Cal tenir en compte que tot òrgan de premsa, com l'individu, es defineix particularment, i es diferencia dels altres per les *actituds que li són pròpies*. Per *actitud* entenc *tota predisposició prèvia d'un individu a l'hora d'avaluar qualsevol símbol o objecte o aspecte de la seva societat de manera favorable o desfavorable*[1]. Tots els qui m'esteu escoltant —i jo mateix— gaudim d'una *autonomia personal o de pensament* basada en les nostres creences o sistemes de valors, això és, per un conjunt d'actituds o de predisposicions prèvies que ens permeten d'interpretar el món que ens envolta segons la nostra ideologia. El fet de trobar-nos reunits a la Universitat Catalana d'Estiu implica una certa convergència, entre nosaltres, d'actituds o de creences, si més no, referides a les nostres arrels comunes d'identitat cultural i nacional. Però tornem a la premsa diària: l'anàlisi de contingut que farem més endavant ens permetrà *descriure* quin tipus d'actituds han governat els dos diaris analitzats lluny, molt lluny, del fantasma vacil·lant i trampista de l'objectivitat.

Qualsevol manifestació verbal d'una actitud l'anomanem opinió[2]. Un mateix fet informatiu avaluat per diversos diaris (amb llurs actituds pròpies) donen lloc a diverses opinions (*o verbalitzacions d'una actitud*).

L'opinió d'un mitjà de comunicació de masses es diferencia radicalment d'una opinió individual perquè, atesa la seva naturalesa massiva i pública, configura una part molt important de l'*opinió pública*. Tothom parla de l'opinió pública, però només uns pocs escollits poden produir-la: els homes polítics i els tècnics dels mitjans de comunicació. En les nostres societats de masses una opinió esdevé pública quan és difosa massivament i passa a ser compartida per una massa d'individus[3]. La premsa és potser —en competència ferotge amb la televisió— el mecanisme social més adient per crear una opinió pública. Al meu entendre, la premsa supera la televisió en aquesta funció atorgadora d'opinió pública en gaudir d'una audiència més minvada i més afí al sistema de valors o d'actituds que defineix ideològicament cada diari[4].

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Com veurem en descriure els resultats de la nostra anàlisi, un diari pot organitzar perfectament un *estat d'opinió* fins a dividir una ciutat com València en dos bàndols radicalment oposats: no oblidem que la televisió no ha participat en aquesta polèmica, i la ràdio tampoc no ha intervingut gaire en la creació d'aquest estat. Cadascun dels diaris tractats en l'anàlisi es dirigeix a una audiència *ideal* caracteritzada per un elevat grau de cohesió ideològica. En aquest sentit, "l'opinió pública al·ludeix a les actituds dels ciutadans entorn d'un *tema conflictiu quan són membres d'un mateix* grup social"[5]. L'opinió pública doncs, no és pas estructural, sinó conjuntural.

Tanmateix, voldria advertir que la nostra anàlisi s'atansarà exclusivament a dos òrgans de premsa que ofereixen una petita mostra de l'opinió pública valenciana; val a dir, però, que molt significativa i de relleu en ser els dos eixos al voltant dels quals s'organitzà la polèmica País Valencià/Regne de València[6]. L'estudi de l'opinió pública valenciana implicaria una anàlisi complexa que ultrapassa la simple consideració dels mitjans de comunicació de masses.[7]

1.4 Un altre fet que tractarem a bastament ateses les característiques de la nostra mostra és la *simbologia verbal* emprada per la premsa per bastir llurs opinions i facilitar una ràpida identificació amb els seus lectors. La polèmica oberta entorn de la denominació de "la comunitat valenciana" és una bona mostra de com la simbologia d'una col·lectivitat pot ser manipulada per *legitimar verbalment* qualsevol mena d'acció política. Tot fenomen social de relleu demana un *context verbal de legitimació.*[8]

1.5 L'anàlisi de contingut[9] és la tècnica que emprarem per descriure la mostra periodística triada. Dins els estudis de la sociologia entorn dels "mass media", l'anàlisi de contingut ha ocupat un lloc central ja des dels anys quaranta. Bernard Berelson, potser el divulgador més conegut d'aquesta tècnica d'anàlisi, la definí l'any 1952 com una *tècnica de recerca objectiva, sistemàtica i quantitativa per descriure el contingut manifest de la comunicació.*[10] Resseguint la definició donada per Berelson, la nostra tasca analítica ha de ser *objectiva* perquè els resultats de l'anàlisi no poden dependre del tarannà ideològic de l'analista; així, la nostra mostra analitzada per diversos estudiosos ha de donar els mateixos resultats. Alhora cal que sigui *sistemàtica* recollint totes les dades significatives per a l'organització del discrus a fi de bastir una descripció exhaustiva. Ensems ha de ser també *quantitativa* (aquest tret és l'ànima de l'anàlisi) mitjançant el càlcul numèric i percentual de les freqüències d'aparició de les diverses categories i elements que articulen el contingut manifest de la comunicació: els resultats de l'anàlisi han de ser presentats per tabulació.[11]

Així, doncs, ens esmerçarem a trobar totes les *unitats de contingut que organitzen un text observant la seva freqüència.*

Com trobar aquestes categories o unitats de contingut? Quin tipus de freqüència cal mesurar?[12] Les unitats de contingut que in-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

tentarem localitzar no són paraules o noms propis sinó *temes (tòpics) o unitats d'informació* (de contingut pur). Per exemple, seran temes o unitats d'informació de la nostra anàlisi *P.S.O.E.-P.S.P.V.-pancatalanisme, P.S.O.E.-P.S.P.V.-responsabilitat històrica, U.C.D.-defensa del "Estatuto del Reino de Valencia"*, o *espanyolitat-regió valenciana*. Un mateix subjecte pot ser comú a diversos temes o unitats d'informació referits a un predicat informatiu o contingut manifest. La quantificació de la freqüència dels temes ens permetrà un coneixement aprofundit de la *intencionalitat* (actituds prèvies que han determinat l'avaluació del fet informatiu) de l'emissor a l'hora de produir el missatge. El diari mai no informa sense una intencionalitat concreta i, en aquest sentit, l'anàlisi de freqüències ens pot assabentar del tractament periodístic donat a una informació.

Com calcular les freqüències temàtiques i quina mena de freqüències cal mesurar? De primer, una vegada trobades totes les unitats d'informació de relleu cal observar l'orientació política que el diari els ha donat, defugint qualsevulla intervenció o valoració ideològica de l'analista. Per això, a cada unitat d'informació li assignarem un valor positiu-negatiu-neutre que ens permeti de valorar l'orientació política de la informació immediatament rebuda pel lector[13]. El diari sempre ha de suggerir, a l'hora d'avaluar un fet, la seva tendència o actitud prèvia i no pot amagar-la excessivament si no vol arriscar-se a no ser comprès pels lectors. Posem un exemple clarificador: la unitat d'informació *P.S.O.E.-P.S.P.V.-defensa Estatut Benicàssim* és, generalment, avaluada positivament per "Diario de Valencia" i negativament per "Las Provincias". Tanmateix, un diari pot avaluar una mateixa unitat d'informació com a positiva, negativa o neutra alternativament.

Si aquesta tasca es realitza acuradament haurem aconseguit una tècnica d'anàlisi molt refinada i científica, és a dir, aliena al tarannà ideològic de l'analista.

Per a donar compte de la freqüència de cada unitat d'informació farem ús de tres càlculs de freqüència (càlcul de freqüència absoluta, càlcul de politització absoluta i càlcul de politització ponderada)[14] als quals ja farem referència més endavant una vegada hàgim presentat tabuladament les unitats d'informació d'ambdós diaris.

1.6 Ateses les característiques tan particulars de la mostra de premsa analitzada (amb una important referència als senyals d'identitat del País Valencià) clourem la nostra anàlisi amb un estudi anomenat de *contingència* o *associatiu* que ens permeti d'observar la intensitat d'*atracció o repulsió mútua de les diverses paraules de més relleu en la verbalització simbòlica*. Veurem com les paraules-símbol (*—sign-vehicles—* segons Lasswell), com ara *Reino de Valencia, senyera, País Valencià, Espanya, llengua valenciana, Catalunya, pancatalanisme*, etcètera, presenten intensitats diverses de repulsió i d'atracció segons l'emissor que basteix el missatge. En aquest àmbit farem ús de l'*anàli-*

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

si de contingència o *associativa* creat per Charles Osgood als Estats Units els anys cinquanta.

2. *Anàlisi del tractament periodístic de la informació a "Las Provincias"*

2.1 "Las Provincias" (L.P.) és el diari més representatiu dels sectors socials, culturals i econòmics més conservadors de la ciutat de València (aquests sectors es troben molt presents a la nostra mostra analitzada: U.C.D., Grup d'Acció Valencianista, Valencia 2000, Confederación empresarial valenciana, etcètera). L. P. té una difusió d'uns 35.000 exemplars diaris[15] i nodreix la seva informació, referida a la polèmica oberta per la presentació al Congrés de Diputats del Projecte de Llei del "Estatuto del Reino de Valencia", amb una gran quantitat de declaracions dels sectors ja esmentats. La informació estricta del diari es troba fortament integrada amb les dites declaracions fins al punt que tota la informació presenta un caire *valoratiu* amb una forta *orientació política* (que nosaltres estimarem —veure I.5— assignant una valor *positiu, negatiu o neutre*); en aquest sentit, L. P. manca d'editorials que expressin la seva opinió o valoració de la polèmica. L. P. és un òrgan de premsa que *tracta de reflectir públicament —tracta de crear opinió pública orientada políticament— l'opinió de certs sectors polítics, socials, econòmics i culturals.*

Aquesta orientació, d'antuvi, es pot observar si ens fixem amb els autors dels articles d'opinió publicats sobre la polèmica "Reino de Valencia/País Valenciano". Vegeu la Taula núm. 1:

Taula núm. 1. Articles d'opinió. Autors i títols. "Las Provincias"

Dia 9-III-82

Ignacio Gil Lázaro. (Secretari regional tècnic d'Alianza Popular del Reino de Valencia). *9 de marzo*; pàg. 5.
Dimas Bonmatí *¿País o Reino? En Babia*; pàg. 5.
María Consuelo Reyna (secció fixa). *País: 175 votos*; pàg. 5.

Dia 10-III-82

María Consuelo Reyna. *País: Nuestro viejo Reino*; pàg. 5.

Dia 11-III-82

Pascual Martín Villalba y Medina (President del Grup d'Acció Valenciana). *Carta a un amigo*; pàg. 5.
Círculo Cultural Aparici y Guijarro i "TOTS". *Carta abierta a Don Paco Ordóñez*; pàg. 5.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

María Consuelo Reyna. *País: Un gesto valiente. Defender nuestra identidad. Voto de castigo*; pàg. 5.

Dia 12-III-82

María Consuelo Reyna. *País: Por siempre Jordi*; pàg. 5.

Dia 13-III-82

Francisco Domingo Ibáñez (President de Valencia 2000). *Bla, bla, bla...*; pàg. 5.
pàg. 5.
Pedro Altares. *Ordóñez y los suyos*; pàg. 5.
María Consuelo Reyna. *País: Constancia. Palomares*; pàg. 5.

Quant a les declaracions reflectides en la informació general, una comptabilització dels grups polítics o culturals enquestats dóna, aproximadament, un 60 % de declaracions d'homes de la U.C.D., un 25 % de declaracions de grups culturals valencians (Valencia 2000 i Grup d'Acció Valencianista, Comissions falleres) un 2 % de la Confederació Empresarial valenciana, un 11 % de l'esquerra valenciana (P.S.O.E.-P.S.P.V. i P.C.P.V.-P.C.E.) i 2 % d'altres partits polítics (A.P., P.N.B., P.S.A., U.D.C.-C.D.C.). S'observa, doncs, una convergència de declaracions dels grups polítics *favorables aferrissadament* a la denominació *Reino de Valencia*.[16]

2.2 Observem ara els resultats de l'anàlisi del contingut manifest de la informació i dels articles d'opinió apareguts a L. P. (veure Taula núm. 2).

Taula núm. 2. Resultats de la codificació. "Las Provincias"

Unitats d'informació	*Pos.*	*Neg.*	*Neutr.*	*Tot*	*Orient. Dominant*	*% Freq*
1. Ambigüitat-P.A.D.	6	29	—	35	—	3'9
2. A.P.-Votació positiva	6	3	—	9	+	1'02
3. Estatut Benicàssim-Necessitat consens segons P.A.D.	—	—	2	2	0	0'2
4. Pancatalanisme. Conflicte Catalunya-València	—	21	—	21	—	2'3
5. Espanyolitat/Reino Valencia	30	—	—	30	+	3'4
6. Confederación Empresarios Valencianos. Sí Estatuto Reino de Valencia	3	—	—	3	+	0'34

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

7.	Derrota Estatuto del Reino	—	55	—	55	—	6'25
8.	Suport Grup d'Acció Valencianista al Estatuto Reino de Valencia	14	—	—	14	+	1'59
9.	Grup d'Acció Valencianista denuncia. Pancatalanisme	—	4	—	4	—	0'45
10.	Vot Minories Corts	—	20	6	26	—	2'95
11.	Minoria Catalana-Pancatalanisme	—	5	—	5	—	0'5
12.	P.C.P.V.-P.C.E. votació negativa contra Est. Reino Valencia	—	6	—	6	—	0'6
13.	Suport P.S.O.E.-P.S.P.V. Estatut de Benicàssim	—	22	11	33	—	3'75
14.	Suport P.C.E. P.C.P.V. Estatut Benicàssim	—	7	3	10	—	1'13
15.	P.S.O.E.-P.S.P.V. acusacions de Pancatalanisme i favorable P.P.C.C.	—	13	—	13	—	1'47
16.	P.S.O.E.-P.S.P.V. Negativa als símbols proposats Estatuto Reino Valenciano	—	14	—	14	—	1'5
17.	P.S.O.E.-P.S.P.V. acusa U.C.D. manipulació símbols/ senyals identitat valenciana	—	9	—	9	—	1'02
18.	P.S.O.E.-P.S.P.V. Responsabilitat històrica	—	27	—	27	—	3'06
19.	Suport P.S.O.E.-P.S.P.V. denominació País Valencià	—	21	6	27	—	3'06
20.	P.S.O.E.-P.S.P.V. suport al "valenciano"	—	11	—	11	—	1'25
21.	Poble valencià-serenitat davant de la derrota del Reino	12	3	—	15	+	1'7
22.	Alegria P.S.O.E.-P.S.P.V. per la derrota del Poble Valencià i del Estatuto del Reino	—	14	—	14	—	1'5

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

23.	Poble Valencià recolzava majoritàriament Est. Reino	14	—	—	14	+	1'5
24.	Espanyolitat Región Valenciana	31	6	—	37	+	4'2
25.	U.C.D.-Defensa senyera amb blau	12	—	—	12	+	1'3
26.	Necessitat diàleg U.C.D.-P.S.O.E.-P.S.	6	—	5	11	+	1'25
27.	U.C.D. defensa "lengua valenciana"	8	—	—	8	+	0'9
28.	València 2000 denuncia Pancatalanisme denominació P. Valencià	6	—	—	6	+	0'6
29.	València 2000 recolza Estat. del Reino	20	—	—	20	+	2'27
30.	València 2000 i Grup d'Acció valencianista defensen identitat i símbols valencians	16	—	—	16	+	1'8
31.	Responsabilitat històrica de l'esquerra derrota Estatut	—	8	8	—	—	0'9
32.	Defensa diari denominació "Reino de Valencia"	63	—	63	—	+	7'1
33.	Crítica Diari denominació País Valencià	—	36	36	—	—	4'0
34.	Abril Martorell	57	—	73	16	+	8'2
35.	Emilio Attard	15	—	26	11	+	2'9
36.	Manuel Broseta	24	8	42	10	+	4'7
37.	Paco Domingo	28	—	31	3	+	3'5
38.	Felipe Guardiola	—	16	26	10	—	2'9
39.	Juan Lerma	4	6	12	2	—	1'3
40.	Martí Villalba	15	—	15	—	+	1'7
41.	Enrique Monsolís	11	—	14	3	+	1'5
42.	Calvo Sotelo	3	7	13	3	—	1'4
43.	Felipe González	—	3	14	11	0	1'5
Total		404	374	880	102		100 %

43 Unitats d'informació. Orientació dominant: 21 negatiu, 20 positiu, 2 neu.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Aquesta Taula de dades d'anàlisi es troba formada per les *unitats d'informació més significatives* (43 unitats o temes), llur valoració orientativa (positiva, negativa, neutra), indicació de l'orientació dominant, i *l'índex de freqüència* corresponent a cada unitat d'informació. Aquest índex sorgeix de multiplicar el total de repeticions de cada unitat d'informació per cent i dividint-ho pel nombre total de repeticions de totes les categories (tòpics).

Taula núm. 3. Unitats d'informació amb major índex de freqüència

Abril Martorell (+)	8'29 %
Defensa denominació "Reino de Valencia" (+)	7'15 %
Derrota Estatut Valencià (–)	6'25 %
Manuel Broseta (+)	4'7 %
Espanyolitat "Región Valenciana" (+)	4'2 %
Crítica denominació País Valencià (–)	4'09 %

Nota: els parèntesis indiquen l'orientació dominant

Si observem els resultats de la codificació de les dades de l'anàlisi podem deduir que es tracta d'un discurs molt orientat políticament i amb un nombre molt minso d'unitats amb orientació dominant neutra: a quaranta-una unitats orientades (vint-i-una de negatives i vint de positives) li corresponen només dues de neutres. Deduïm, doncs, el paper important de les *actituds* (del diari) com a font d'intencionalitat valorativa.

Amb les dades presentades a la Taula núm. 3 hom pot observar com les unitats d'informació més significatives (amb major índex de freqüència) basteixen els temes-clau (*Key-word*) entorn dels quals L. P. basa la seva *estratègia d'argumentació*: defensa total d'Abril Martorell com a líder polític i defensor dels signes d'identitat del poble valencià. Les declaracions d'Abril Martorell són recollides extensament i la seva imatge política és elogiada contínuament en l'única secció fixa del diari a càrrec de María Consuelo Reyna, titulada "País".

> "Fernando Abril es incapaz de traicionar al pueblo valenciano. Dimitió como vicepresidente por defender los intereses valencianos y ha dado y continuará dando la cara hasta el final. Hasta el último aliento. Y no es una exageración". (Consuelo Reyna, 10-III-82, p. 5).

Però sens dubte, és entorn de la denominació de "Reino de Valencia" que s'organitza el discurs i la informació de L. P. La paraula

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Estatuto sempre va associada a *del Reino de Valencia*. Aquesta denominació apareix a quatre de les sis primeres planes estudiades amb titulars molt expressius, com ara per exemple:

> Dia 7: El P.S.O.E. ante una responsabilidad histórica: *el Estatuto del Reino de Valencia sigue en el aire.*
> Si Fernández Ordóñez mantiene el "sí". *El Estatuto del Reino de Valencia podría ser aprobado.* Dia 9.
> Dia 10: *Decepción en U.C.D. y A.P. y alegría en el P.S.O.E. tras la "derrota" del Estatuto del Reino de Valencia.*

Aquesta denominació arriba a tenir en alguns números una densitat molt considerable. Per exemple, el dia 9 s'arriba a una mitjana de 12 */Reino de Valencia/* per pàgina, amb un total de quatre pàgines: 48 vegades.

En la informació general donada pel mateix diari s'inclouen valoracions polítiques molt marcades. Per exemple:

> "Apenas 48 horas antes de que empiece el debate del Estatuto del Reino de Valencia que cuenta con el respaldo mayoritario del pueblo de Valencia". (7-III-82, p. 1, cols. 4 i 5).

Quant a les declaracions, aquestes són majoritàriament referides a la defensa d'aquesta denominació. Vegeu aquests exemples:

> "... que incorporará las señas propias de identidad que forman parte del subconsciente colectivo del pueblo y configurada con un gran respeto de las provincias que componen la región valenciana". (Declaracions d'Abril Martorell, dia 7, p. 1, col. 5).

> "Este Estatuto del Reino de Valencia es el único posible y el que va a contar con el mayor respaldo del pueblo valenciano, ya que de una vez para siempre reconoce las aspiraciones del mismo".
> "Dentro de este contexto aclaró que se trataba de una victoria del pueblo valenciano. U.C.D. sólo recoge los deseos del pueblo y los defiende, que es en definitiva lo que deben hacer los políticos". (Declaracions de Vicente Garrido, portaveu U.C.D.-València, dia 9, p. 4, cols. 4 i 5).

Però sens dubte és en els articles d'opinió (recordem la manca d'editorials) on la denominació "Reino de Valencia" té un *total recolzament*:

> "Muchos han comprendido, ¡por fin!, que aquí no estamos discutiendo por un simple nombre, sino por poner a sal-

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

vo la identidad de un pueblo que no se resigna a ser degradado a la simple categoría de "país"". (María Consuelo Reyna, dia 11, p. 5, col. 4).

"A los diputados que votaron "sí", el pueblo valenciano les pide ahora continúen en su postura, con serenidad y firmeza, que no permitan nunca que esta tierra nuestra, este viejo Reino nuestro, sea rebautizado con el nombre de país valenciano". (María Consuelo Reyna, dia 10, p. 5, col. 4).

"Que nadie desconozca la verdad: el Reino de Valencia quiere persistir en el sentido de su fértil por integrador regionalismo. Un regionalismo profundo ejercitado en el marco de la suprema aspiración de España (...). Fuere cual fuere el resultado de la sentencia parlamentaria, seguiremos en la contienda —sin desmayos ni renuncias— para que las generaciones futuras no sientan la vergonzosa orfandad de haber perdido su origen". (Ignacio Gil Lázaro, dia 9, p. 5, cols. 3 i 4).

Aquesta denominació és, doncs, molt estesa tant per la informació general (espectacularment els editorials de la primera pàgina), com per les declaracions i els articles d'opinió fins a esdevenir l'eix de l'argumentació de l'opinió de L. P.

La derrota de l'Estatut es realitza amb una bipolarització semàntica entorn de l'oposició "decepció" *vs.* "alegria" associades a Poble Valencià i U.C.D., i a P.S.O.E., respectivament:

"... y en los semblantes las primeras lágrimas de la natural decepción iban apareciendo". (Informació general. Dia 10, p. 6, col. 1).

"*Alegría en el P.S.O.E.* Valencia (de nuestra redacción). Según informaciones de miembros del P.S.O.E., parece que en el partido, aquí en Valencia, se había celebrado con alegría la derrota del Estatuto de Autonomía del Reino de Valencia. Según nuestro informante hasta se llegó a brindar con champagne". (Informació general. Dia 10, p. 4, col. 3, requadrat).

"En la tribuna de invitados, con los aplausos casi delirantes de la Oposición, los invitados valencianos tuvieron algo más que palabras". (Informació general. Dia 10, p. 7, col. 1).

Las declaracions són convergents, però també es recullen declaracions de polítics del P.S.O.E. totes referides a la necessitat d'un nou diàleg i a l'Estatut de Benicàssim.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

"Estamos cansados de manifestar nuestra españolidad y España, a través del Congreso de Diputados, no ha correspondido a Valencia. Es vergonzoso que en San Sebastián se haya quemado una bandera española, pero hoy se ha quemado al pueblo valenciano y a Valencia)". (Declaracions de Paco Domingo Ibáñez. Dia 10, p. 6, col. 5).

"Los ojos de lágrimas de tristeza al comprobar cómo el P.S.O.E. y P.C.E. —más media docena de irresponsables— pretendía masacrar nuestro viejo Reino". (María Consuelo Reyna. Dia 10, p. 5, col. 5).

L'espanyolitat de la "regió valenciana" ha estat una altra de les categories o unitats d'informació més freqüents, bàsicament apareguda en les declaracions i articles dels presidents de València 2000 (P. Domingo) i del Grup d'Acció Valencianista (Martí Villalba).

Voldria destacar el tractament periodístic rebut pel P.S.O.E. en la mostra estudiada. Aquest partit, alhora que la U.C.D., constitueix un dels eixos de la informació oferida per L. P. Les freqüències dels temes associats al P.S.O.E. són les contingudes en la Taula núm. 4.

Taula núm. 4. Índex de freqüències dels temes associats al P.S.O.E.

P.S.O.E. Responsabilitat històrica (–)	3'06 %
P.S.O.E. Suport denominació País Valencià (–)	3'06 %
P.S.O.E. Acusacions de pancatalanisme i favorable als P.P.C.C. (–)	1'47 %
P.S.O.E. Negativa als símbols identitat valenciana propos. a l'estatut del "Reino de Valencia" (–)	1'5 %
P.S.O.E. Suport al "Valenciano" (–)	1'25 %
Necessitat diàleg U.C.D.-P.S.O.E. (–)	1'25 %
P.S.O.E. Acusa U.C.D. de manipular símbols identitat valenciana (–)	1'02 %

Observem, doncs, com el P.S.O.E. és avaluat completament amb orientacions negatives associat-lo contínuament amb "tòpics" molt criticats com la responsabilitat històrica, pancatalanisme, o País Valencià, reduint el percentatge de les declaracions d'aquest partit i del P. C. (quasi absent en la informació general) de l'11 %. Un dels trets més característics de la informació donada entorn del P.S.O.E. —no recollit a la Taula núm. 2— és l'associació de la paraula P.S.O.E. amb la partícula negativa *no* quasi permanent durant els dies 7, 9 i 10 (no a l'Estatut, no és cert el que afirma el P.S.O.E., no als símbols, no a

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

la "lengua valenciana", "no a la senyera", "no al Reino", "con su voto negativo el P.S.O.E. firmará su sentencia de muerte"). (Grup de Dones Valencianes. Dia 7, p. 17, col. 3).

La quasi totalitat de les freqüències mesurades a la Taula núm. 4 procedeixen de declaracions de gent d'U.C.D., València 2000 i Grup d'Acció Valencianista i dels articles d'opinió.

> "Si no votan sí el martes y el miércoles y no prestan su conformidad a la votación de globalidad, asumirán para ellos solos una gravísima responsabilidad histórica de la que sus propios electores les pediran responsabilidades". (Declaracions de Manuel Groseta. Dia 7, p. 6, col. 2).

> "(P.S.O.E. si vota no)... asume una actitud extraparlamentaria". (Declaracions de Fernando Abril. Dia 7, p. 6, col. 1).

> "Ayer socialistas y comunistas, con minorías varias, decidieron borrar del mapa nuestro viejo Reino". (María Consuelo Reyna. Dia 10, p. 5, col. 4).

> "No hay que olvidar que destacados dirigentes del anterior partido socialista, y con responsabilidades importantes actualmente, participan de la teoría de que Cataluña, Valencia y Baleares constituyen "un marco nacional en desarrollo". Estas ideas, absolutamente incompatibles con la consolidación de la democracia, han estado presentes de alguna manera todos estos años y son el orígen remoto de nuestras diferencias políticas". (Declaracions de Fernando Abril. Dia 7, p. 1, col. 5).

> "El P.S.O.E. en Cataluña pone sobre la mesa de la Generalitat una demanda de mayor defensa de la unidad de la lengua en los Països Catalans". (Declaracions de Fernando Abril. Dia 11, p. 1, col. 5).

> "Acusar al P.S.O.E. de pancatalanismo es falso. Es falso que los socialistas seamos catalanistas (...). Estamos totalmente en contra de la idea descabellada de los países catalanes. Si existre un pretendido o real imperialismo de los países catalanes, eso no va con nosotros". (Declaracions de Manuel Broseta. Dia 11, p. 20, col. 2).

> "Lerma acusa a U.C.D. con un lenguaje más bien brusco, de pretender recuperar símbolos franquistas". (Informació general. Dia 7, p. 1, cols. 4 i 5).

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

"(...) y eso es una chorizada que no vamos a aceptar". (Declaracions de Lerma. Dia 7, p. 6, col. 2).

Respecte dels altres grups polítics i culturals els índex de freqüència són els següents:

Taula núm. 5. Índex de freqüencies referida als grups polítics i culturals

Vot minories a les corts (–)	2'95 %
València 2000 recolza Estatuto Reino Valencia (+)	2'27 %
València 200 i Grup d'acció valencianista defensen identitat i símbols valencians (+)	1'8 %
Suport Grup d'acció valencianista Estatuto Reino de Valencia (+)	1'59 %
U.C.D. defensa senyera amb blau (+)	1'3 %
A.P. votació positiva (+)	1'02 %
U.C.D. defensa "lengua valenciana" (+)	0'9 %
València 2000 denuncia pancatalanisme denominació País Valencià ( )	0'6 %
Minoria catalana-Pancatalanisme ( )	0'5 %
Grup d'acció valencianista denuncia Pancatalanisme ( )	0'45 %

Assenyalem la presència molt important de València 2000 (el seu president, sempre l'anomenen amb el nom de Paco Domingo, a "Diario de Valencia" l'anomenen, Francisco Domingo) i del Grup d'Acció Valencianista i del seu president Martín Villalba.

Quant a Minoria Catalana i Jordi Pujol les crítiques són quantitativament escasses, però qualitativament intenses; així com les crítiques al "pancatalanisme" de Catalunya:

"Elementos del P.S.U.C. manipulando al P.C. valenciano...". (Declaracions de Martí Villalba. Dia 13, p. 18, col. 1).

"Por supuesto que queremos que se hable nuestra lengua —concluyó— pero no la de Gerona ni la de San Feliu de Guíxols. No estamos dispuestos a que al Mediterráneo se le diga la Mar Catalana". (Declaracions de Martí Villalba. Dia 13, p. 18, col. 3).

"Fuera tapujos: la existencia de un Max Cahner no es un hecho neutral, es beligerante. Las posiciones y lo que persigue se conocen y no llevan intenciones de desvanecerse, sinó al revés". (Declaracions de Fernando Abril. Dia 11, p. 1, col. 4).

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

"Eso y las consecuencias de su intolerable intromisión al mostrarse claramente beligerante —precisamente él, precisamente el hombre que defendió en el Congreso los "països catalans"— en cuestiones que afectan a la denominación de nuestro territorio (...). Eso demuestra que, entre catalanes y valencianos, no hay pegas para el diálogo, para actuar como hermanos. Con lo único que hay pegas es con los pancatalanistas. Como Pujol". (María Consuelo Reyna. Dia 12, p. 5, col. 5).

"Se hizo hincapié en que se trataba de un problema de Estado y de la convivencia pacífica del pueblo valenciano, tradicionalmente tranquilo y últimamente sometido a una serie de tensiones por provocaciones venidas desde fuera". (Informació general. Dia 9, p. 4, col. 5).

"Y por si no estaba claro, en el II Congreso, mi partido se volvió a reafirmar en su oposición a los países catalanes. No se puede decir que la izquierda quiere que aquí hablemos en catalán y mucho menos lo puede decir un político. Los comunistas somos internacionalistas y siempre hemos pensado que el nacionalismo únicamente obedece a intereses burgueses". (Declaracions d'Antonio Palomares (P.C.P.V.). Dia 13, p. 18, col. 3).

Observem, doncs, com:

a) Es produeix una forta integració entre informació general i opinió. Les declaracions i els articles d'opinió representen l'opinió pròpia del L. P.
b) Les declaracions, articles d'opinió i l'orientació positiva de les unitats d'informació es troben concentrades en U.C.D., València 2000 i Grup d'Acció Valencianista.
c) El "poble valenciá" és identificat plenament amb l'Estatut del "Reino de Valencia" i de l'acció dels partits polítics i grups culturals abans esmentats.
d) La denominació de "Reino de Valencia" es constitueix com a eix del discurs de premsa de L. P. Alhora que les orientacions negatives cap al P.S.O.E. (associat a la denominació País Valencià) el complementen. El discurs és políticament molt orientat i es divideix en dos camps: un de positiu i un de negatiu.

2.3 Per mesurar aquesta tendència a l'orientació política de la informació l'anàlisi de contingut ha desenvolupat uns càlculs estadístics[17] per mesurar el grau de politització, la qual cosa és força interessant a l'hora de comparar dos o més diaris.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Per a la nostra anàlisi he triat dos càlculs: el càlcul de politització absoluta (CPA) i el càlcul de politització ponderat (CPP). El CPA s'obté —referit a una unitat d'informació— multiplicant el total de freqüència o de repetició de la unitat per cent i dividint-ho pel total de repeticions de la dita unitat. Només es consideren les unitats orientades positivament o negativament per obtenir el percentatge. Així, si una unitat d'informació presenta 4 positius, 6 negatius, i 5 neutres, el grau o càlcul de politització absoluta és:

$$\frac{10 \times 100}{15} = 66'6\ \%$$

El càlcul de politització ponderada (CPP) és més fidel, ja que té en consideració l'índex de freqüència. El CPP d'una unitat d'informació, en un grup d'unitats d'informació, és el producte del CPA per l'índex de freqüència. Així, en el cas anterior, si l'índex de freqüència és el 6'3 el CPP serà:

$$\frac{66'6 \times 6'3}{10} = 41'95\ \%$$

A partir d'aquests càlculs es pot observar que les unitats d'informació més significatives presenten els següents graus d'orientació política:

Taula núm. 6. Càlcul de politització absoluta i càlcul de politització ponderada de les unitats d'informació més significatives

	T. Freq.	*C.P.A.*	*C.P.P.*
Derrota estatut "Reino Valencia"	6'25 %	100 %	62'5 %
Defensa denominació Reino Valen.	7'15 %	100 %	71'5 %
Abril Martorell	8'29 %	78 %	64'6 %
Espanyolitat regió valenciana	4'2 %	100 %	42 %
Denominació País Valencià	4'09 %	100 %	40'9 %
Francisco Domingo	3'5 %	90 %	31'5 %
Responsabilitat històrica esquerra	3'06 %	100 %	30'6 %
Suport P.S.O.E.-P.C. Estat. Benicàssim	3'75 %	66 %	24 %
Conflicte Catalunya-València-Pancatalanisme	2'3 %	100 %	23 %
Joan Lerma	1'3 %	83'3 %	0'9 %

Nota: aquestes unitats han estat escollides arbitràriament per facilitar la seva comparació amb les obtingudes al "Diario de Valencia". Tanmateix, s'inclouen els índexs més elevats de freqüència.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Observem, doncs, com els índex de polititzaciò ponderada presenten xifres molt elevades, atesa la forta polititzaciò de la informaciò general i de l'opinió de L. P.

2.4 Observem la Taula núm. 7. A partir d'una anàlisi de contingència o associativa podem deduir el grau de repulsió o d'atracció que cada unitat d'informació de relleu presenta pel que fa a les altres unitats d'informació. Una anàlisi d'aquestes característiques ens permet observar no les freqüències sinó les co-presències establertes entre els temes considerats, la qual cosa ens permet delimitar molt finament les actituds de l'emissor (prèvies a les opinions verbals que són mesurades per l'índex de freqüència i pels càlculs de PA i PP). L'anàlisi de contingència o d'associació ha sorgit en el camp de la psicologia social i és un complement molt important per a l'anàlisi de contingut. La quantificació s'obté mitjançant una valoració de l'analista de tres valors, obtenint com a resultat una quantificació que oscil·la del valor 0 (grau de repulsió total) al valor 1 (grau d'atracció total), passant per tres valors intermedis: 0'3 (grau d'associació ocasional, però significativa); 0'5 (grau d'associació intencionada lleugera); i 0'8 (grau d'associació intencionada molt marcada).

Així, */Reino de Valencia/* va associada totalment a */Estatut/*, */Autonomia/*, */poble valencià/*, i presenta una repulsió semàntica total amb */Estatut de Benicàssim/*, */País Valencià/*, */pancatalanisme/*, */Minoria Catalana/*, */enfrontament valencies/*, */irresponsabilitat/*, */trencament pactes autonòmics/*.

Aquesta tècnica ens permetrà una comparació molt interessant amb el "Diario de Valencia" que organitza unes associacions completament diferents.

2.5 Per cloure l'anàlisi d'aquest diari ens referirem a les fotografies i els dibuixos que constitueixen els dos elements essencials de l'espectacularització de la informació d'un diari[18]. "El dibuix es troba situat en el grau més elevat d'espectacularització, perquè transmet per la imarge els graus d'orientació política somniades pel diari. El segueix, en segon lloc, la fotografia. És el mode de transmissió ideal (...) és un mode d'espectacularització secundària per transmetre, d'una banda les oposicions, i d'altra les adhesions quan aquestes no són violentes"[19].

En el tractament gràfic de la informació és on es veu més el grau d'adhesió política de L. P. Quasi la meitat de les fotografies són referents a manifestacions o actes al teatre Talia dels sectors socials convocats *sempre* per Valencia 2000 (el seu president té dues fotografies) i pel Grup d'Acció Valencianista.

Pel que fa a les fotografies a totes sis manifestacions apareixen senyeres amb blau, així com la imatge del Rei En Jaume I en una d'elles. El dibuix representa un mapa d'Espanya i "la regió valenciana" amb una llàgrima plorant per la derrota de l'Estatut.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Taula núm. 7. Taula d'anàlisi associativa o de contingència.
"Las Provincias"

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.
1. Reino de Valencia	1	0	1	0	1	0	0	0'6	0	0	0'5	0	0	0	0'3	1
2. País Valencià		1	0	0	1	1	0'3	0'5	0	0	0	0'8	0'5	0	0'5	0
3. Estatut			1	1	1	0	0'6	0'8	0	0'3	0	0	0	0'3	0'3	1
4. Benicàssim				1	0	1	0'8	0	0	0	0	0	0	0'5	0'8	0
5. Autonomia					1	0	0	0'3	0'3	0	0'3	0	0	1	1	0'3
6. Pancatalanisme						1	0'5	0	1	0	0	0	0	0	0	0'3
7. P.S.O.E.-P.S.P.V.							1	0'5	0	0	0	0	1	0'3	0'8	0
8. U.C.D.								1	0	0'3	0'3	0	0	0'3	0	1
9. Minoria Catalana									1	0	0	0	0	0	0	0
10. Espanyolitat										1	1	0	0	0	0	1
11. Regió Valenciana											1	0	0	0	0	0
12. Enfrontament valencians												1	0	0	0	0
13. Irresponsabilitat													1	0	0	0
14. Trencament pactes autonòmics														1	0'5	0
15. Consens															1	0
16. Poble valencià																1

Observacions: el grau associatiu oscil·la entre els valors 0 i 1.

0 grau de repulsió total.
1 grau d'atracció total.
0'3 associació ocasional.
0'5 associació intencionada lleugera.
0'8 associació intencionada molt marcada.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Taula núm. 8. Fotografies i dibuixos

Manifestacions amb senyeres amb blau	6
Paco Domingo	2
Abril Martorell	1
Lerma	1
Consell A.P. del "Reino de Valencia"	1
Congrés dels Diputats.	1
Calvo Sotelo-Monsolís	1
M. Palomares (P.C.)	1
Fotografies. Total	14
Dibuix (València plorant)	1

3. *Anàlisi del tractament periodístic de la informació a "Diario de Valencia"*

3.1 D. de V. es caracteritza per una *diferenciació total*, gràficament i informativament, *entre opinió/editorial, informació general i articles d'opinió*. Si s'observa la taula núm. 11 ens adonarem que la informació general (valorada com a neutra) té una manifestació molt important, ja que davant 20 unitats d'informació orientades (positivament o negativament) n'hi ha 12 de caire neutre. La seva funció no intenta ser tant com crear *una opinió pública*, com *reflectir l'opinió pública*, ultra això, D. de V. manifesta també una intencionalitat pròpia, però la diferencia clarament respecte a la resta de la informació.

En les seves pàgines d'opinió es manifesten polítics i homes de cultura de la U.C.D., P.S.O.E.-P.S.P.V., P.N.P.V., i el sector crític d'U.C.D. Vegeu Taula núm. 9

Taula núm. 9. Articles d'opinió

Dia 9-III-82

Emilio Attard (U.C.D.). *El voto "no", guillotina del Estatuto*, pàg. 2.
Manuel Sánchez Ayuso (Diputat P.S.V.P.-P.S.O.E.): *Las razones de un no*, pàg. 2.
Manuel Martín Sospedra (Professor de Dret Polític de la Universitat de València). *El Estatuto: una pieza de Kafka*, pàg. 6.

Dia 10-III-82

Jesús Montesinos (Director del "Diario de Valencia"). Secció fixa, "El punto". *Y Abril no votó*, pàg. 3.

UAB Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General CEDOC

Dia 11-III-82

J. Montesinos: *Autonomía cuanto antes*, pàg. 3.
Francesc Agües i Vila (president del Consell del P.N.P.V.). *El vot útil nacionalista*. (En català), pàg. 13.

Dia 12-III-82

J. Montesinos. *Se buscan negociaciones*, pàg. 3.

Dia 14-III-82

Colectivo de profesionales y políticos (U.C.D.-crítica). *Carta abierta a Leopoldo Calvo Sotelo*, pàg. 5.

Observem, doncs, una pluralitat molt àmplia d'opinions, completament oposades entre elles, i es publica un article en *català* del president del consell del Partit Nacionalista del País Valencià (més endavant parlarem de l'ús del català a D. de V.).

D. de V. elabora la seva informació general amb dades recollides directament i fent un ús molt minso de declaracions directes. La informació és referida quasi meitat i meitat a la dreta i a l'esquerra valencianes.

3.2 Els editorials referits a la polèmica País Valencià/Reino de Valencia (vegeu Taula núm. 10) tenen un mateix tema comú: cal evitar els enfrontaments d'un poble valencià (sobretot a la ciutat de València) dividit en dos per uns interessos obscurs de la dreta política i cultural i de la "falta de imaginación" de l'esquerra. Els quatre editorials critiquen fortament la U.C.D., són favorables a l'Estatut de Benicàssim i recolzen parcialment el P.S.P.V.-P.S.O.E.

Taula núm. 10. Els editorials, títols i dies de publicació

Dia 9:	*Los pueblos no olvidan.*
Dia 19:	*Autonomía: empezar de nuevo.*
Dia 12:	*Cuidado con los provocadores.*
Dia 14:	*Valencia no es el "Far West".*

Els editorials manifesten clarament la posició de D. de V. pel que fa a la polèmica:

> "El absurdo y artificial enfrentamiento de un pueblo por culpa de unos y otros ha conseguido, finalmente, que cualquiera que sea el resultado de la votación nadie quede satisfecho y muy pocos valencianos pueden ver en el texto a aprobar el reflejo fiel de sus aspiraciones autonómicas". (Editorial. Dia 9, p. 5).

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

"A partir de este momento la autonomía valenciana pierde todo su valor como proyecto colectivo y pasa a ser el más puro ejemplo de como el sentimiento de un pueblo puede ser utilizado para intentar ganar unas elecciones". (Editorial. Dia 9, p. 5).

"La responsabilitat de U.C.D. del Reino de Valencia y de sus actuales dirigentes por haber llevado al pueblo y a su partido a esta situación (...). Han jugado con un pueblo y con un partido". (Editorial. Dia 10).

"Alguien está dispuesto a conseguir que Valencia pierda los papeles, y en plenas fiestas falleras, los valencianos demos un espectáculo incivilizado frente al mundo. Gentes que no aceptan la regla de los votos, que son demócratas cuando les conviene, pueden conducir el último intento de conseguir la autonomía, de entendernos sin vencedores ni vencidos, a un callejón sin salida (...) de que la cabalgata del Reino deje de ser un espectáculo fallero para convertirse en una cancha donde se insulte al pueblo valenciano. En su momento, alguien forzó un movimiento para apoyar sus tesis políticas; ahora sus promotores tienen el deber y la responsabilidad de controlar sus desmanes (...). La derrota de U.C.D. del Reino de Valencia demuestra como su intransigencia no era el camino". (Editorial. Dia 12, p. 4).

"No podemos aceptar que algunos grupos se atribuyan todo el poder, toda la representación, y, utilizando las fiestas, las manifestaciones populares, manipulen la genial crítica fallera para convertirla en el pozo donde verter todas sus frustaciones". (Editorial. Dia 14, p. 4).

Veiem, doncs, com els editorials són plenament contraris a la denominació "Reino de Valencia", a la U.C.D. i als grups valencianistes (València 2000, per exemple).

D. de V. en parlar del País Valencià empra les paraules *País, comunidad valenciana, País valenciano*. L'expressió *Pueblo valenciano*, és emprada molt poques vegades.

3.3 Observem ara els resultats de l'anàlisi de contingut referida a la mostra de D. de V. (vegeu Taula núm. 11).

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Taula núm. 11. Resultats de la codificació.
"Diario de Valencia"

Unitats d'informació	*Pos.*	*Neg.*	*Neut.*	*Tot.*	*Orient. Domin.*	*% Freq*
1. Acció Cultural del País Valencià	5	–	–	5	+	0'8
2. Dreta valenciana-manipulació símbols d'identitat	–	4	–	5	–	0'6
3. Necessitat dissolució Corts per fracàs Govern votació Estat.	–	6	10	16	0	2'5
4. Recolzament Confederación Empresarios valencianos a U.C.D. i a l'Estatut "del Reino"	–	5	–	5	–	0'8
5. Enfrontament entre valencians	–	44	–	44	–	7'14
6. Necessitat Estatut Valencià de consens	16	9	2	27	+	4'3
7. Defensa diari Estatuto Benicàssim	20	–	6	26	+	4'2
8. U.C.D.-Defensa Estatut "del Reino"	–	13	2	15	–	2'4
9. Espanyolitat - Regió Valenciana	–	2	–	2	–	0'32
10. Responsabilitat esquerra i manca d'imaginació davant dreta	3	8	6	17	–	2'7
11. Grup d'Acció Valencianista defensa Estatut "del Reino"	–	5	3	8	–	1'2
12. P.A.D.-Votació contrària a l'Estatut	3	2	12	17	0	2'7
13. P.S.A.-votació no a l'Estatut	–	6	2	8	–	1'2
14. P.N.B.-Abstenció-Votació negativa	–	2	4	6	0	0'9
15. Minoria Catalana-ambigüitat	–	6	8	14	0	2'2
16. Crítica D. de V. a la denominació del Reino de Valencia	2	14	11	27	–	4'3
17. Defensa D. de V. denominació País Valencià	12	–	9	21	+	3'4

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

18.	Defensa P.S.O.E.-P.S.P.V. de l'est. del País Valencià	33	—	2	35	+	5'6
19.	Pancatalanisme	—	6	2	8	—	1'2
20.	P.S.O.E.-P.S.P.V. recerca consens	22	—	—	22	+	3'5
21.	U.C.D.-Trencament pactes autonòmics	—	17	6	23	—	3'7
22.	Derrota U.C.D.-responsabilitat per la derrota	—	22	5	27	—	4'3
23.	Irresponsabilitat/ electoralisme d'U.C.D.	—	28	—	28	—	4'5
24.	València 2000 defensa l'Estatut "del Reino"	—	8	3	11	—	1'7
25.	Abril Martorell	—	37	10	47	—	7'6
26.	Emilio Attard	—	—	13	13	0	2'1
27.	Manuel Broseta	4	—	8	12	0	1'9
28.	Santiago Carrillo	—	—	10	10	0	1'6
29.	Calvo Sotelo	12	6	13	31	0	5'06
30.	Alfonso Guerra	6	—	7	13	0	2'1
31.	Francisco Domingo	—	—	3	3	0	0'4
32.	Joan Lerma	14	—	6	20	+	3'24
33.	Manuel Fraga	—	5	1	6	—	0'9
34.	Felipe González	12	—	4	16	+	2'5
35.	Fernández Ordóñez	4	3	12	19	0	3'08
36.	Antonio Palomares	3	1	6	10	0	1'6
Total		171	259	186	616		100 %

36 unitats d'informació. Orientació dominant: 8 pos., 16 neg., 12 neutre.

D. de V. realitza un discurs prou equilibritat pel que fa a l'orientació dominant: 16 negatius, 12 neutres i 8 positius. I les unitats d'informació amb un major índex de freqüència són:

Taula núm. 12. Unitats d'informació amb major índex de freqüència

Enfrontament valencians, provocat ( )	7'14 %
Abril Martorell ( )	7'6 %
Suport P.S.P.V.-P.S.O.E. Estatut Benicàssim ( )	5'6 %
Calvo Sotelo ( )	5'06 %
Irresponsabilitat, electoralisme U.C.D. ( )	4'5 %
Derrota U.C.D. responsabilitat per la derrota ( )	4'3 %
Crítica denominació Reino de Valencia ( )	4'3 %

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Per a D. de V. també Abril Martorell és la unitat d'informació més important, però amb una orientació negativa. És l'únic polític atacat contínuament per aquest diari amb 37 unitats de signe negatiu i 10 de caire neutre. El dia 10 publiquen (p. 3) un titular que ho resumeix tot: *"Abril llevó al gobierno al fracaso parlamentario"*. El dia 14 es publica una pàgina sencera firmada per un "Colectivo de profesionales y políticos" pertanyents a la U.C.D. crítica on es demana a Calvo Sotelo la dimisió de Fernando Abril per la seva "intolerància" i "política suïcida".

Però la unitat d'informació més característica i entorn de la qual s'argumenta tota l'opinió del diari, i bona part dels articles d'opinió, és *l'enfrontament provocat dels valencians* que ja hem observat a l'editorial, enfrontament que es troba associat (com ja veurem a l'anàlisi associativa) continuament a les expressions *Reino de Valencia* i U.C.D. També en aquest sentit les falles són interpretades d'una manera molt crítica, sobretot aquelles que es realitzaren a favor del Estatut "del Reino". Tanmateix, la recerca de consens per part del P.S.O.E. i la necessitat de tornar a l'Estatut de Benicàssim són valorats molt positivament.

Taula núm. 13. Índex de freqüències dels temes associats al P.S.O.E.

Suport P.S.O.E.-P.S.P.V. de l'Estatut del País Valencià (+)	5'6 %
P.S.O.E.-P.S.P.V. recerca de consens (+)	3'5 %
Responsabilitat esquerra manca d'imaginació (—)	2'7 %

Observem que el P.S.O.E.-P.S.P.V. és avaluat completament amb una orientació positiva, exceptuant la "falta de imaginación ante la derecha" i és associat a poques unitats d'informació.

> "En la necesidad del acuerdo, el P.S.O.E. accedió a abandonar la vía 151 para negociar un Estatuto por el 143 (...) quedó pactado en la madrugada del 1 de mayo de 1981 (...) U.C.D. había cedido en la denominación de país y el P.S.O.E. aceptó introducir el azul en la bandera, y se alcanzó el consenso en el tema de la lengua. Pero los dirigentes centristas se arrepintieron a escasas horas de la firma". (Article d'opinió de Sánchez Ayuso. Dia 9, p. 4, col. 3).

> "La comisión ejecutiva federal del P.S.O.E. lamenta la ruptura del acuerdo que había alcanzado en Benicàssim y considera que es preciso reconstruir una fórmula de concordia, que nazca en el propio País Valenciano y que haga posible un estatuto de todos". (Comunicat del P.S.O.E. Dia 11, p. 2, col. 3).

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Taula núm. 14. Índex de freqüència dels temes associats a U.C.D.

Irresponsabilitat, electoralisme d'U.C.D. (–)	4'5 %
Responsabilitat d'U.C.D. Derrota estatut "del Reino" (–)	4'3 %
U.C.D.-trencament pactes autonòmics (–)	3'7 %
U.C.D.-defensa estatut del Reino de Valencia (–)	2'4 %

La U.C.D. és, doncs, valorada molt negativament en totes les unitats d'informació associades.

"El Gobierno de U.C.D. no consiguió ayer la mayoría de votos para imponer el estatuto del Reino de Valencia que defendía junto con CD, según las tesis de Fernando Abril". (Informació general. Dia 10, p. 1, col. 2).

"Un miembro del Gobierno señaló a D. de V. que, realmente, la estrategia de un sector de U.C.D. y de la derecha de imponer como fuera su versión sobre lo que es Valencia al resto de U.C.D. y del Parlamento ha conducido al Gobierno a una derrota grave". (Informació general. Dia 10, p. 3, col. 1).

"El Congreso de Diputados votó por mayoría contra la propuesta de U.C.D. para llamar Reino de Valencia a la comunidad autonómica (...) quedó muy claro la imposibilidad de llegar a un acuerdo sobre la base del Reino de Valencia". (Article de J. Montesinos. Dia 11, p. 3).

"Porque el señor Abril necesita de los quince o veinte mil votos del blau para no quedar en el nivel de los tres diputados en esta circunscripción, y para ello necesita, cuanto menos, ya que tiene el blau en la senyera, salvar la cara ante su electorado". (Article d'opinió de Martínez Sospedra. Dia 9, p. 6).

"Esta vez, más que nunca, hemos de aprovechar la última ocasión y alejarnos de los falsificadores para conseguir sacar adelante la autonomía de todos, con la denominación que más satisfaga a todos". (Editorial. Dia 5, p. 3).

Observem doncs:

a) Es diferencia molt clarament la informació general, (molt neutra), de l'opinió dels editorials i dels articles d'opinió que manifesten valoracions de tot signe polític.
b) No es fa ús generalitzat de les declaracions, ja que es troben incorporades a la informació general oferides pel diari.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

c) Defensa total de País Valencià i crítica total a les gestions d'U.C.D., la qual és considerada responsable d'haver dividit el País Valencià en dos sectors. En aquest sentit l'enfrontament entre valencians és l'eix bàsic entorn del qual es realitza l'opinió i la informació general de D. de V.
d) El discurs no es troba excessivament orientat i presenta molts elements neutres de relleu.

3.4 Si fem ús dels càlculs de freqüència, de polititzaciò absoluta i de polititzaciò ponderada (vegeu 2.2) obtenim els següents resultats:

Taula núm. 15. Càlcul freqüències; C.P.A. i C.P.P. de les unitats d'informació més significatives

	Freq.	*C.P.A.*	*C.P.P.*
Abril Martorell	7'6 %	78'7 %	59'8 %
Derrota estatut del Reino de Valencia	4'3 %	81'4 %	35'002 %
Suport P.S.O.E. estatut Benicàssim	4'2 %	76'9 %	32 %
Crítica denominació Reino Valencia	4'3 %	59'25 %	25 %
Joan Lerma	3'24 %	70 %	22'68 %
Denominació País Valencià	3'4 %	57'14 %	19'42 %
Conflicte Catalunya-València-pancat.	1'8 %	75 %	9 %
Espanyolitat-regió valenciana	0'3 %	100 %	3 %
Francisco Domingo	0'4 %	0 %	0 %

Observem com els índexs de polititzaciò ponderada presenten xifres molt reduïdes, atès el caràcter majoritari de la informació general no interpretativa.

3.5 Si realitzem una anàlisi associativa (vegeu Taula núm. 16) observarem com les unitats d'informació de més relleu s'atrauen o es rebutjen mútuament. Per exemple, U.C.D. és associada amb valor 1 amb enfrontament valencians, irresponsabilitat, trencament pactes autonòmics, etcètera. Observi's atentament l'anàlisi associativa i es podrà observar quina mena d'*actituds* manifesta D. de V.

3.6 El tractament fotogràfic de la informació segueix un criteri paral·lel al de la informació general, recolzant gràficament el contingut de la informació sense cap mena de monopolititzaciò per cap partit polític. No es presenta cap peu de foto de caire interpretatiu (llevat d'un peu de foto del dia 10: "El ex vicepresidente del Gobierno, Fernando Abril, fue el perdedor de ayer"); la resta de peus de fotos són estrictament informatius, adés amb el nom del personatge, adés amb la indicació del lloc que es reflecteix a la fotografia.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Taula núm. 16. Fotografies aparegudes a Diario de Valencia

U.C.D.	10	fotografies
P.S.O.E.-P.S.P.V.	5	"
A.P.	1	"
P.S.A.	2	"
Minoria Catalana	1	"
Francisco Domingo	1	"
P.C.P.V.	2	"
Corts Madrid	1	"
Pintada: "Ni espanyols, ni catalans: Valencians!"	1	"

Molt més significatius són els dibuixos que apareixen publicats els dies 9, 10 i 11 on es realitza la funció d'espectacularització de què parlàvem a 2.4. En concret, el dia nou apareix (un dia abans de la votació i en plena polèmica) un mirall on es reflecteix la paraula *Estatuto* a l'inrevès i diverses persones mirant-ho estranyats: sens dubte es refereix a la confusió provocada entorn de l'Estatut fins a capgirar-lo completament: l'espectacularització es realitza, doncs, com a funció crítica. El día 10 apareix un dibuix en el qual es representa un home assegut a una voravia pensant "Habrá estatuto para Abril?" i l'endemà (día 11) apareix el mateix dibuix on l'home esmentat, amb un telèfon a la mà, confirma: "Confirmado, Estatuto después de Abril". Es realitza, doncs, una espectacularització de caire crític referida a Abril Martorell que, diguem-ho una vegada més, convergeix quasi tots els valors negatius.

3.7 Per cloure l'anàlisi de D. de V. vull referir-me a la publicació d'un seguit d'*anuncis en català*.

La publicació d'aquests anuncis en català favorables al País Valenciá i a la identitat cultural valenciana pot ser interpretada com una tendència a recolzar aquests grups culturals que, com ara l'Acció Cultural del País Valenciá, lluiten per la defensa de la cultura i dels signes d'identitat del poble valencià.

Encara més, l'Acció cultural del País Valencià emet i publica dos comunicats (els dies 9 i 10) així com recull una declaració d'Eliseu Climent el dia 10.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Taula d'anàlisi associativa o de contingència.
"Diario de Valencia"

		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.
1.	Reino de Valencia	1	0	0'3	0	0'3	0	0	1	0	0	0'5	1	1	1	0	0
2.	País Valencià		1	0'8	0'5	0'8	0	0'8	0	0	0	0	0'3	0'5	0'8	1	0
3.	Estatut			1	1	1	0	0'3	0'6	0	0	0'8	0'8	0'5	0'8	0'8	0
4.	Benicàssim				1	0	0	1	0	0	0	0	0'3	0	0'3	0'8	0
5.	Autonomia					1	0	0	0'3	0	0	1	1	0	1	1	0
6.	Pancatalanisme						1	0	0	0	0	0	0'5	0	0	0	0
7.	P.S.O.E.-P.S.P.V.							1	0	0	0	0	0	0	0	1	0
8.	U.C.D.								1	0	0	0	1	1	1	0'3	0
9.	Minoria Catalana									1	0	0	0	0	0	0	0
10.	Espanyolitat										1	0'5	0	0	0	0	0
11.	Regió Valenciana											1	0	0	0	0	0
12.	Enfrontament valencians												1	1	1	0'3	1
13.	Irresponsabilitat													1	1	0	0
14.	Trencament pactes autonòmics														1	1	0
15.	Consens															1	0
16.	Poble valencià																1

Observacions: el grau associatiu oscil·la entre els valors 0 i 1.

0 grau de repulsió total.
1 grau d'atracció total.
0'3 associació ocasional.
0'5 associació intencionada lleugera.
0'8 associació intencionada molt marcada.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Taula núm. 17. Relació d'anuncis en català a "Diario de Valencia"

Dia 10, pàg. 3.

"Els escriptors valencians tenen la paraula". Conferències organitzades per la Diputació de València.

Dia 11, pàg. 7.

50è. Aniversari de les Normes de Castelló. Comunicat 58. (Actes a 6 llocs: Elx, València, etc.).

Dia 11, pàg. 7.

Distribució adhesius "P.V. innegociable": Homenatge a Sanchís Guarner.

Dia 14.

50è. Aniversari de les Normes de Castelló. *Comunicat 61. 5è. aplec d'estudiants. Fes-te soci d'Acció Cultural del País Valencià*, pàg. 13.

4. *Anàlisi comparada d'ambdós diaris*

4.1 Com a resum comparatiu, encara que molt simplificat vegeu Taula núm. 18.

Taula núm. 18. Resum comparatiu d'ambdós diaris —recull breu—

Las Provincias	Diario de Valencia
Integració total de la informació general (de caire interpretatiu), declaracions líders polítics i articles d'opinió.	Diferenciació total de la informació general, opinió editorial, articles d'opinió.
Monopolitització declaracions: U.C.D., Grup d'Acció Valencianista i València 2000, Comissions Falleres i Confederación Empresarial Valenciana i A.P.	Diversitat de declaracions: U.C.D., València 2000, P.S.O.E.-P.S.P.V., P.C.P.V., P.S.A., Minoria Catalana, A.P., P.A.D., Acció Cultural del País Valencià, Partit Nacionalista del País Valencià.
Articles d'opinió: U.C.D., València 2000, A.P.	Articles d'opinió: U.C.D., P.S.O.E.-P.S.P.V., P.N.P.V.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Manca d'editorials.

Tractament fotogràfic referit a U.C.D. i manifestacions amb senyeres amb blau.

Defensa *Estatuto de Autonomía del Reino de Valencia*. Crítica "pancatalanismo" del País Valencià.

Protagonisme total d'U.C.D., València 2000 i Grup d'Acció Valencianista.

Màxima unitat de la informació: Abril Martorell: defensa i elogis.

Reino de Valencia com a eix positiu del discurs. Pancatalanisme com a eix negatiu.

Responsabilitat històrica del P.S.O.E.

Crítica al P.S.O.E.

Defensa signes d'identitat: blau, *lengua valenciana*, *reino*.

Estatuto del Reino de Valencia.

Identificació poble valencià amb *Estatuto del Reino*, U.C.D., València 2000, G.A.V.

Manca referència declaracions líders estatals.

Politització absoluta i ponderada de la informació molt elevada. Manca orientació neutra.

Dibuixos: "València plora per l'Estatut "del Reino"".

Absència català.

Conflicte Catalunya-València i pancatalanisme. Atacs Jordi Pujol,

Editorials d'opinió.

Tractament fotogràfic diversificat, paral·lel a la informació general.

Defensa denominació País Valencià (relativa). Crítica denominació "imposada" de "Reino de Valencia" (total).

Protagonisme U.C.D. (valorat negativament): reflecteix les opinions dels sectors crítics d'U.C.D. Diversificació referències partits polítics.

Màxima unitat de la informació: Abril Martorell: crítica total —culpable enfrontament valencians. Publicació carta sector crític U.C.D. on es demana la seva dimissió.

Enfrontament entre valencians com a eix central (negatiu), necessitat recerca *consens* com a eix positiu (associat al P.S.O.E.).

Irresponsabilitat-electoralisme d'U.C.D.

Defensa (relativa) P.S.O.E.

Crítica manipulació electoralista signes identitat: divisió provocada entre valencians. No es defineix sobre els signes d'identitat.

Estatut de Benicàssim.

Valencianos, pueblo valenciano sense cap identificació. Negació qualsevol identificació amb cap estatut per enfrontaments provocats.

Referència declaracions líders estatals.

Politització absoluta i ponderada informació molt baixa. Presència

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Max Canher, P.S.C.-P.S.O.E., manipulació P.S.U.C.-P.C.P.V.	orientació neutra.
P.S.O.E., P.C., Benicàssim.	Dibuixos: disbauxa de l'Estatut "del Reino" i crítica Abril Martorell.
Presència PP.CC.	Anuncis publicats en català; una declaració i un article en català.
	Absència conflicte Catalunya-València.
	P.S.P.V.-P.S.O.E., P.C.P.V.-P.C.E., Benicàssim.
	Absència PP.CC.

NOTES

1. Daniel Katz, "The Functional Approach to the Study of Attitude", a *The Public Opinion Quaterly*, vol. XXIV, 1960, pág. 165. "Attitude is the predisposition of the individual to evaluate some symbol or object or aspect of his world in a favorable or unfavorable manner [...] Attitudes include both the affective, or feeling core of liking or disliking, and the cognitive, or belief, elements which describe the object of the attitude, its characteristics, and its relations to other objects".

2. D. Katz, *op. cit.*, pàg. 165: "Opinion is the verbal expression of an attitude".

3. A. A. Moles, *La comunicación y los mass-media*, Editorial Mensajero, Bilbao, 1975, pàg. 515.

4. La ja famosa frase d'Umberto Eco, "Il pubblico fa male a la televisione?" (veure Miquel de Moragas, *Sociología de la comunicación de masas*, Editorial Gustavo Gili, S.A., Barcelona, 1979), té molt menys sentit referida a la premsa, perquè el comprador d'un diari pot escollir aquell diari més afí al seu sistema de valors, malgrat que una "decodificació aberrant" també es pot donar. La televisió no gaudeix d'una audiència selectiva, sinó tot el contrari.

5. L. W. Doob, *Public Opinion and Propaganda*, Nova York, 1951, pàg. 35. "Public Opinion refers to peoples attitudes on an issue when they are members of the same social group".

6. W. Albig, *Public Opinion*, Nova York, 1938, pàg. 3. A Jürgen Habermas, *Historia y crítica de la opinión pública*, Editorial Gustavo Gili, S.A., Barcelona, 1981, pàg. 266, Albig parla de l'opinió pública entesa com a "expression on an controversial topic".

7. Un estudi complet de l'opinió pública implicaria l'estudi dels següents components: coneixement dels media, estructures del poder polític, relació administració-grups de pressió-masses, paper dels líders d'opinió (veure D. Katz, *op. cit.*, pàg. 167), i jo afegiria les creences col·lectives i els sistemes de valors dominants.

8. H. D. Lasswell, *Nations and Classes. The Symbols of Identification*, a Berelson/Janowitz (ed.), *Reader in Public Opinion and Communication*, Free Press, Nova York, 1966.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

9. Som conscients de les limitacions que presenta l'anàlisi de contingut referit bàsicament al contingut manifest. Des de Lasswell fins a Violette Morin el *content analysis* ha progressat, però tanmateix sempre ha patit d'una certa manca d'anàlisi qualitativa amb un excés conscient de dades quantitatives. Aquestes limitacions poden ser superades amb escreix per les noves tècniques, encara en desenvolupament, de la semiòtica narrativa.

10. B. Berelson, *Content Analysis in Communication Research*, Hafner Publishing Company, Nova York, 1952, pàg. 18. "Content Analysis is a research technique for the objective, systematic, and quatitative description of the manifest content of communication".

11. B. Berelson, *op. cit.*, pp. 16 i 17.

12. Prenc com a base teòrica l'excel·lent llibre de Violette Morin, *Tratamiento periodístico de la información*, ATE, Barcelona, 1974. Primera part titulada: "El tratamiento periodístico y la unidad de información", pp. 13 a 41.

13. V. Morin, *op. cit.*, pàg. 31.

14. Aquests càlculs fan referència als exposats per V. Morin, *op. cit.*, pp. 39 i 40.

15. Aquesta xifra és aproximada, ja que ha estat oferta per una periodista de *Las Provincias*.

16. En el punt 2.2 analitzarem el contingut d'aquestes declaracions i articles d'opinió.

17. V. Morin, *op. cit.*, pp. 40 i 41.

18. V. Morin, *op. cit.*, pp. 35 i 36.

19. V. Morin, *op. cit.*, pàg. 36.

BIBLIOGRAFIA

Bernard Berelson: *Content Analysis in Communication Research*, Hafner Publishing Company, Nova York.

L. W. Doob: *Public Opinion and Propaganda*, Free Press, Nova York.

Daniel Katz: "The Functional Approach to the Study of Attitude", a *The Public Opinon Quaterly*, vol. XXIV.

Albert Kientz: *Para analizar los mass-media*, Fernando Torres editor, Valencia.

Harrold D. Lasswell: *Nations and Classes: The Symbols of Identication*, (1935) a Berelson/Janowitz (ed.), *Reader in Public Opinion and Communication*, Free Press, Nova York, 1950.

Violette Morin: *Tratamiento periodístico de la información*, ATE, Barcelona, 1974.

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

Relació d'autors

Dr. Heribert Barrera i Costa. Departament de Química Inorgànica de la Facultat de Ciències de la Universitat Autònoma de Barcelona

Aureli Caamaño i Ros. Catedràtic de Química i Física d'I.B.

Dr. Manuel Cardona. Institut Max-Planck de Física de l'Estat Sòlid (Stuttgart)

Jacint Carrera. G.A.I.R.P.S. - Grup d'Anàlisi Institucional i de Recerca en Psicologia Social (Perpinyà)

Dr. Enric Casassas i Simó. Departament de Química Analítica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona

Jep Gouzy-Anrich. G.A.I.R.P.S. - Grup d'Anàlisi Institucional i de Recerca en Psicologia Social (Perpinyà)

Josep Guia. Professor de la Facultad de Matemàtiques de la Universitat de València

Dr. Joan Miró i Ametller. Departament de Química del Col·legi Universitari de Girona

Dr. Pere Molera i Solà. Departament de Metal·lúrgia de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona

Carles Pibernat. Químic

Dr. Jesús Puvuelo i Galiano. Químic

Josep Maria Roqué i Margenat. Químic

Dr. Enric Saperas. Professor adjunt de la Facultat de Ciències de la Informació de la Universitat Autònoma de Barcelona

Herman Servent i Tarragona. Catedràtic de Química i Física d'I.B.

Dr. Josep Maria Tura. Laboratori de Microscòpia Electrònica del Centre d'Investigació i Desenvolupament del C.S.I.C. a Barcelona

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

SUMARI

Introducció
Joaquim Romaguera i Ramió 7

I Qüestions de cinètica química 9

Presentació
Joan Miró i Ametller 11
Nomenclàtor 15
1. Introducció a la cinètica química
Heribert Barrera i Costa 21
2. Conceptes i aproximacions útils en la cinètica de reaccions simples
Aureli Caamaño i Ros 43
3. Catàlisi
Jesús Puyuelo i Galiano 59
4. Biocatàlisi
Josep Maria Roqué i Margenat 77
5. Cinètica electroquímica
Armand Servent i Tarragona 95
6. Instrumentació analítica
Enric Casassas i Simó 113
7. Cinètica de polimerització
Joan Miró i Ametller 145
8. Cinètica de les transformacions metàl·liques
Pere Molera i Solà 175
9. El reactor químic
Carles Pibernat 185

II Miscel·lània

1. Gènesi històrica d'una secció de la Universitat Catalana d'Estiu: Psicologia aplicada
Jep Gouzy-Anrich 201
2. La resistència
Jacint Carrera 211
3. El fantasma dins els grups
Jep Gouzy-Anrich 215
4. El "clivage" (partició) de la transferència en els grups
Jep Gouzy-Anrich 225
5. La Física en revolució tecnològica i en el futur de Catalunya
Manuel Cardona-Josep Maria Tura 233
6. La noció de proximitat en matemàtiques
Josep Guia 247
7. Energia solar. Fotòtrops en ajut de la indústria
Josep Maria Roqué i Margenat 259
8. Tractament periodístic de la polèmica "País València/Regne de València" a la premsa valenciana
Enric Saperas 267

Nota sobre els autors 299

UAB
Biblioteca de Comunicació i Hemeroteca General
CEDOC

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC

Heribert Barrera i Costa
Aureli Caamaño i Ros
Manuel Cardona
Jacint Carrera
Enric Casassas i Simó
Jep Gouzy-Anrich
Josep Guia
Joan Miró i Ametller
Pere Molera i Solà
Carles Pibernat
Jesús Puyuelo i Galiano
Josep Maria Roqué i Margenat
Enric Saperas
Herman Servent i Tarragona
Josep Maria Tura

UAB
Biblioteca de Comunicació
i Hemeroteca General
CEDOC