
1. DEL PLAER DELS SENTITS AL PLAER DE LES XIFRES O DE L'ALQUÍMIA A LA QUIMIOMETRIA

Enric Casassas i Simó

1.1. SUMARI

La ciència qualitativa de l'antiguitat. El naixement de l'alquímia. L'alquímia medieval: el *Testamentum*. Primers intents de quantificació: oxonians i nominalistes. Nicolau de Cusa. Paracels. Les arts mecàniques i els seus conreadors. El mètode experimental de Galileo Galilei. Primers intents de quantificació en química: van Helmont i Boyle. La ciència i la Il·lustració. El naixement de la química moderna: de Richter a Cannizzaro passant per Lavoisier i Dalton. Els errors aleatoris: Carl Friedrich Gauss. Aplicacions químiques de l'estadística matemàtica de mostres petites. El paper canviant de la química analítica: la segona meitat del segle XX. La quimiometria.

1.2. INTRODUCCIÓ

Parafraçant Kant, podem dir que el coneixement científic s'origina en els nombres, i que aquests són els resultats de mesures. Allò que no es pot quantificar amb xifres no constitueix coneixement científic, sinó sentiment, opinió o superstició. El científic pren mesures sobre parcel·les del món exterior preparades especialment amb la finalitat d'ésser mesurades, parcel·les que anomenem *experiments* o *sistemes observacionals*. Aquests, doncs, sempre són òbviament influïts pels punts de vista previs o pels prejudicis de l'observador. Malgrat que la font del coneixement de la realitat exterior sigui tan fortament subjectiva, la ciència ha

acceptat la convenció que les xifres que en resulten són dades prou objectives per a representar una realitat, i aquesta és la realitat científica. A part de les desviacions que puguin originar-se per la subjectivitat dels sistemes observacionals, ocorre que, per molt bé que aquests sistemes hagin estat preparats i per molta cura que s'esmerci en els mesuraments, els resultats d'aquests, les xifres que són a la base del coneixement, estan sempre subjectes a errors, i els marges d'error dins dels quals aquests resultats estan continguts marquen els límits difusos del nostre coneixement del món.

Aquesta és la manera de considerar el coneixement i el seu origen pròpia de la ciència actual, emergida del Renaixement i de la Reforma, nascuda de Galileu, que hagué de superar atavismes però també la crítica fonamental del pare de l'empirisme, Francis Bacon, qui assenyalava el caràcter artificios de l'experiment galileà, perquè consisteix a extreure fora del seu context un tros del món i a manipular-ne les condicions que l'influeixen fins a fer mesurable la magnitud que l'observador s'ha fixat com a objecte d'estudi. El fet és que el mètode experimental de Galileu s'imposà, en particular en el camp de la física, i és el que ha fet possible de bastir aquest edifici imposant que és la ciència moderna.

En el cas dels químics no es desenvolupà fins molt després, vers les darreries del segle XVIII, la consciència de la necessitat de les mesures experimentals, quan es veié que són les dades numèriques les que permeten l'establiment de les lleis empíriques damunt de les quals es construeixen les hipòtesis o les teories.

L'objecte d'aquesta lliçó és posar de manifest, en primer lloc, com la química passà des d'un estadi inicial qualitatiu, purament observacional, en què l'única cosa que hom registrava eren els efectes dels sistemes sobre els sentits de l'home, els caràcters organolèptics dels sistemes, fins a l'estadi en què les mesures esdevingueren necessàries. En segon lloc, veure de quina manera ha evolucionat el tractament a què el químic sotmet aquestes mesures fins a arribar a l'estadi actual en què l'art de mesurar —des de la preparació de l'objecte o sistema en estudi i de l'experiment per a realitzar el mesurament, fins al tractament del resultat de la mesura— ha arribat a constituir una branca nova de la ciència, una ciència pròpiament: la quimiometria. Si en un principi el químic es movia en un camp en què el gaudi intel·lectual li era fornit a partir de l'excitació dels seus sentits corporals, ara el químic troba la màxi-

ma fruïció no en les xifres mateixes sinó en la seva manipulació, que li descobreix aspectes amagats de l'experiment i tot un cabal d'informació que passava desapercbut als primitius.

1.3. L'ANTIGUITAT. LA GRÈCIA CLÀSSICA

De fet, l'art de la mesura es començà a practicar a l'antigor remota: els mestres d'obres o els arquitectes construïren edificacions estables des de temps llunyans; els astrònoms foren capaços d'establir calendaris, de predir eclipsis i de construir passadissos a les piràmides per on passava la visual a certa estrella cert dia de l'any; els agrimensors mesuraven lots de terrenys; per al comerç a la menuda, els venedors feien servir pesos i mesures. Però aquestes no eren pròpiament tasques de la ciència que s'acabà imposant, la dels grans filòsofs, malgrat els esforços de Pitàgores (~580 - ~497 aC) i els seus deixebles per a fer de les xifres matèria d'estudi si no de culte. Aquestes eren o bé les tasques d'uns artesans i d'uns capatassos d'esclaus que volien resoldre problemes pràctics, pertanyents a allò que després coneixeríem amb el nom d'*arts mecàniques*, les que s'aprenen als obradors fent d'aprenent, i no a les escoles, o bé, en un ordre diferent, eren les tasques d'unes castes de sacerdots que pretenien acumular en exclusiva cabals de coneixements, posar les xifres al servei de la boira d'unes religions, xifres amb les quals aquests torsimanyans dels déus manipularien els ingenus i aconseguirien les quotes de poder que han detingut a totes les societats d'aquelles civilitzacions antigues, sigui dit així per a no generalitzar. Entre les arts mecàniques practicades des de més antic, n'hi ha algunes de caràcter netament químic: des dels inicis de l'època històrica, l'home sap adobar pells i tenyir roba, sap treballar i acolorir la ceràmica i fabricar vidre, sap preparar cosmètics, sap conservar algunes matèries putrescibles —almenys en alguns territoris, l'art d'embalsamar cadàvers adquirí gran perfecció—; sobretot, sap obtenir metalls i aliatges a partir de minerals. Des d'aquells temps, doncs, l'home sap com moure's en camps que avui considerem de química aplicada, o de tecnologia química, però no sembla que els coneixements corresponents s'hagin adquirit d'altra manera que mitjançant tempteigs qualitius innumbrables i assaigs intuïtius, sense que s'hagi produït cap sistematització que pugui ésser considerada l'embrió d'una ciència, o, almenys, sense que se n'hagi conservat cap rastre, d'aquesta siste-

matització, si és que existí. No sembla que cap d'aquestes activitats s'hagués desenvolupat mitjançant pràctiques quantitatives que exigissin cap mena de tècnica de mesurament, fora de les tècniques docimàstiques per al control del treball amb metalls preciosos. Se sap que, entre aquestes, fou conegut des de temps molt allunyats el procediment de copel·lació i que el de cementació és més modern (fou, però, descrit ja per Plini el Vell, 24-79 dC) [1]. Són procediments que requereixen mesures de massa —la de la mostra que s'ha d'analitzar i la del botó d'or pur final—, que impliquen, doncs, l'ús de la balança, potser l'instrument de mesura conegut des de temps més remots, que probablement fou obsequi directe dels déus a l'home, ja representat repetidament en pintures de l'antic Egipte, les quals mostren, entre d'altres aplicacions, la pesada de les ànimes dels difunts, en escenes anàlogues a les de les nostres pintures romàniques on el diable tracta de fer trampa estirant avall el platet dels pecats.

La gran ciència de la Grècia clàssica és la d'Aristòtil (384-322 aC). Per tal de bastir la seva física, Aristòtil establí postulats o principis a partir dels quals procedí a deduccions sistemàtiques seguint els canons de la lògica més estricta, canons que ell mateix elaborà amb detall. Cal dir que els postulats o principis dels diferents capítols de la ciència aristotèlica procedien sempre de l'observació de la natura, moltes vegades de quantitats ingents d'observacions; procedien de la realitat exterior que Aristòtil observà amb ulls penetrants però sovint a través de tels espessos de prejudicis, en particular en temes que als químics ens interessien, com quan, discrepant de les intuïcions de Demòcrit (~460 - ~360 aC) admeté la continuïtat de la matèria, com quan acceptà els quatre elements primordials d'Empèdocles d'Agrigento (492-435 aC), l'aire, el foc, l'aigua i la terra, com quan introduí el cinquè, la quinta essència o èter (que sobreviurà fins a les portes del segle XX), com quan considerà transferibles les propietats de la matèria, com quan cregué descobrir que la natura té horror al buit.

1.4. L'ÈPOCA HEL·LENÍSTICA: EL NAIXEMENT DE L'ALQUÍMIA

Quan, a l'època hel·lenística, la cultura grega entra en contacte a Egipte o a Babilònia amb cultures més orientals es produeix bruscament un gran floreixement cultural, polifacètic, amb una ex-

pansió enorme de les ciències naturals, com a fruit d'allò que podríem anomenar la liberalització que resultà del trencament dels murs d'aïllament dels recintes sagrats on s'havien acumulat durant mil·lennis coneixements reservats, ara difosos per la influència dissolvent dels grecs, lliurepensadors per no dir llibertaris, capaços de discutir al carrer totes les doctrines i totes les opinions. Són d'aquesta època innovacions múltiples de caràcter pràctic o aplicat que exigeixen mesuraments i càlculs diversos. Es produeixen intents de quantificació d'algunes propietats de la matèria, com, per exemple, la densitat o el pes específic dels líquids o dels sòlids, del qual ja havien parlat en èpoques més antigues Arquímedes i Hipòcrates (460 aC - ?), però ara és Claudi Galè (130-200), entre d'altres, qui en fa patent l'interès, i Sinesi (370-413) qui descriu un hidròmetre o densímetre ben anàleg als actuals, del qual després es perdé el coneixement, i no fou fins al segle XVII que Robert Boyle pogué reinventar l'artefacte. És en aquest ambient on del contacte entre la filosofia grega, d'una banda, i la mentalitat que deriva del conreu de les «ciències» místiques, secretes, de les cultures orientals, d'altra banda, neix l'alquímia. Aquesta, que es caracteritza per la pretensió d'obtenir or i argent a partir de metalls bàsics i d'obtenir un elixir que garanteixi salut, joventut i llarga vida, comporta la realització d'experiments conscients suportats per allò que podríem anomenar ja teories. Alguns volen considerar l'alquímia només com una protoquímica, però de fet és molt més, és tota una composició mental que determina una posició activa enfront de les diverses formes de la creació, un afany de perfeccionar la creació o de completar-la segons les orientacions que va marcar Déu en un principi, i les vies per a aconseguir-ho són tant el perfeccionament de la matèria com el perfeccionament personal global —intel·lectual, moral i físic. Això sí, els treballs a què se sotmet l'alquimista serveixen per a desenvolupar operacions i instruments de laboratori i per a acumular coneixements sobre substàncies que en conjunt seran útils per a l'eclosió de la química pròpiament dita.

1.5. L'OCCIDENT CRISTIÀ: OXONIANS I NOMINALISTES

La filosofia d'Aristòtil s'introduí a l'occident cristià, on provocà problemes amb la doctrina agustiniana dominant fins que Al-

bert el Gran (1206-1280) i Tomàs d'Aquino (1225-1274), ambdós dominicans, l'assimilaren dins de la gran síntesi aristotèlico-escolàstica de la ciència teològica. Amb això, també la física i la cosmologia d'Aristòtil caigueren sota el mantell protector de l'Església, i pretendre discutir-les esdevingué inútil i amb el temps també perillós quan l'Església hagué posat en moviment els seus ens repressius. Nogensmenys, la idea aristotèlica que les propietats són quelcom independent de la quantitat i, en conseqüència, no susceptibles de quantificació fou discutida molt aviat. Fou discutida, en part, per influència de les escoles mèdiques [2, 3], en especial per la de Montpeller, on Arnau de Vilanova (1238-1311) composà els seus *Aphorismi de gradibus*, que encaixen amb la teoria dels graus de l'àrab Alkindi i amb allò que esdevindria la llei de les proporcions numèriques de Tomàs Bradwardí (1290-1349). També Ramon Llull (1232-1316) fou sensible a aquestes influències farmacològiques que propugnen la teoria dels graus quan va escriure *De levitate et ponderositate elementorum*. En una major part, però, fou discutida a partir d'imperatius sorgits de l'especulació filosòfica mateixa, segons iniciaren professors d'Oxford com Robert Grosseteste (1175-1253) [4], promotor dels estudis científics i fundador de l'escola experimental en aquesta Universitat, i introductor dels mètodes matemàtics en l'estudi dels fenòmens naturals, i com el més insigne dels franciscans de l'època, Roger Bacon (1214-1294), que aprofundí aquestes idees o tendències i que féu experiències d'alquímia i d'òptica, que en el seu text *Antidotarium* articulà ja tota la teoria de la gradació de les qualitats, que atacà directament la posició filosòfica d'Aristòtil, els llibres del qual ell hauria cremat, i recomanà mirar directament el món en lloc de llegir autoritats dubtoses. Aquestes idees foren seguides a Oxford mateix per professors com els franciscans Tomàs Bradwardí, ja esmentat, matemàtic, autor d'un tractat sobre les proporcions i les lleis que les regeixen, i Guillem d'Occam (~1290-1349), renovador del nominalisme, teòric del mètode inductiu de la ciència experimental —que s'ha de bastir a partir de l'observació de realitats singulars—, crític del mètode deductiu i defensor de la llibertat de l'investigador en matèria de doctrines de física que no es refereixen a la teologia. A la Universitat de París, els nominalistes adoptaren aquestes línies de pensament, començant per Joan Buridan (1300-1358) i Nicolau d'Oresme (1323-1382), també franciscans. El primer estudià les lleis del moviment, discutí la possibilitat

del moviment de rotació de la Terra i admeté la unitat de les lleis físiques que regeixen els espais celestes i les regions sublunars o terrestres. El segon, deixeble seu, va anar molt més enllà, i a partir del concepte de la relativitat del moviment acceptà que la Terra gira sobre el seu eix, amb arguments similars als que molt després faria servir Galileu. Entre els uns i els altres constituïren una escola de pensament que va anar introduint durant el segle XIV la idea que les propietats són mesurables i que s'han de mesurar experimentalment, que la ciència s'ha de construir per via inductiva a partir dels experiments i que l'expressió matemàtica dels fenòmens pot contribuir a llur interpretació i a l'esclariment de llurs causes. No obstant això, fou una línia de pensament escolàstica, centrada en la retòrica o la dialèctica, i d'experiments, en realitzà ben pocs, i de mesuraments experimentals encara menys, entre d'altres raons, a causa de la poca varietat dels instruments de mesura disponibles i del caràcter primitiu d'aquests. Aquesta escola de pensament, però, obrí la via que féu possible el treball dels físics del segle XVII, amb Galileu al capdavant.

1.6. L'ALQUÍMIA MEDIEVAL: EL *TESTAMENTUM* [2]

Simultàniament, es produeix a l'occident cristià una florida de l'alquímia, que ha arribat d'orient mitjançant les traduccions àrabs dels autors antics. D'entre els filòsofs cristians ja esmentats, Roger Bacon i Albert el Gran foren indubtablement conreadors d'aquest art, i és amb aquest títol que figuren, com Ramon Llull, en obres de referència com *Das Buch der grossen Chemiker* [5]. Però cal dir que tota l'activitat experimental de l'alquímia, o gairebé tota, fou simplement qualitativa. En principi, l'alquimista no fa mesures, l'alquimista es deixa influir per la matèria o per les seves transformacions només a través dels sentits. Vol obtenir or, i arriba a anomenar-lo l'or dels filòsofs o l'or filosòfic —proveït d'una virtut o capacitat d'acció perfeccionadora— a fi de distingir-lo de l'or comú, inert, que és el susceptible als procediments docimàstics.

L'ús de la pesada com a operació química no ultrapassà, sembla, la de l'anàlisi dels metalls preciosos. Les operacions de síntesi química, totes les operacions de les reaccions del laboratori alquímic, des del naixement de l'alquímia i al llarg de tota l'edat mitjana, es realitzen generalment a ull: se n'afegeix un raig més, un polsim

més, es mira què passa, s'observa el resultat, que s'ensuma, que es tasta si cal... Si bé el mesurament és la clau que obre les portes de l'intel·lecte, l'observació pels sentits il·lumina la sensibilitat i mobilitza els diversos estrats de la consciència, i és precisament això el que l'alquimista persegueix. Teofrast (327-287 aC) descriví ja l'assaig de l'or mitjançant la pedra de toc. Aquest és un procediment que permet quantificar sense haver de mesurar, només per comparació visual de dues empremtes, la que fa l'aliatge en examen sobre el jaspi o la basanita i la que hi fa l'agulla o palleta patró; és a dir, que retorna al reialme dels sentits allò que la copel·lació o la cementació reservaven al de la balança.

En cert sentit, els alquimistes medievals es comporten com a més addictes a Aristòtil que tots els escolàstics oxonians i nominalistes que hem esmentat abans, que havien sotmès a crítica els aspectes de la física aristotèlica relatius a la consideració de les qualitats com a «natures essencials» no susceptibles de mesurament. Prendrem com a exemple paradigmàtic el llibre del segle XIV de títol *Testamentum*, del qual existeix un exemplar de text bilingüe en català i en llatí a la biblioteca del Corpus Christi College, d'Oxford, llibre que fou falsament atribuït a Ramon Llull i que ha estat estudiat magistralment per l'erudita florentina Michela Pereira, que el considera un dels vehicles més autèntics, complets i desenvolupats per a la recerca alquímica en el seu sentit més profund, el de la recerca d'un operador universal de la perfecció material, superat ja l'objectiu merament metal·lúrgic que tenia als orígens. Veurem que, en relació amb el tema concret que estudiem aquí, aquest text només dóna referències quantitatives molt vagues quan descriu la seqüència d'operacions que constitueixen l'*opus*, i encara algunes semblen incloses per tal d'impossibilitar cap mesurament, per exemple, quan diu que no és la *quantitat ponderal* de cada element allò que interessa saber de la mescla reaccionant, sinó la *raó quantitat/virtut* adequada, sense donar cap definició del terme *virtut*, perquè se'l suposa tan ben entès com el terme *pes*. La descripció de tot el procediment complex que constitueix l'*opus* alquímic es fa emprant termes genèrics lligats a l'aspecte visual i a la consistència tàctil de la mescla, el seguiment de les operacions s'ha de fer mitjançant només l'observació dels quatre colors fonamentals (negre, blanc, groc i vermell), que, d'altra banda, semblen no correspondre gaire a realitats objectives. En el *Testamentum* es treballa ja amb el *mercuri* i el *sofre filosòfics*, als quals després Paracels

afegirà la *sal* per completar els *tria prima*, els tres principis o cossos primaris, que representen, respectivament, l'esperit, l'ànima i el cos continguts en els receptacles o les matrisos formats pels quatre elements aristotèlics. L'alquímia es constituí com a ciència experimental en el sentit que Roger Bacon, alquimista, havia donat a aquest terme, és a dir, el d'articulació entre raó i experiència i de recurs al testimoniatge de la natura per a la comprovació última de tot saber, però sense que l'activitat alquímica tingués cap afinitat amb el «mètode experimental» de Galileu, ja que li manquen absolutament l'estructura recurrent hipòtesi/comprovació i els procediments de quantificació. Per a l'alquimista, el terme *experiència* es refereix més aviat a la qualitat visiva, intuïtiva del coneixement, i aquest és, per a l'alquimista, la descoberta d'un ordre intrínsec a la natura, manifestat mitjançant senyals sensibles, entre ells els colors, la successió dels quals en l'*opus* fa visible la regularitat del *cur-sus naturae* i mitjançant els quals «l'artífex caut aprèn a administrar en la pràctica allò que la natura li ha ensenyat, per tal que sàpiga governar la matèria».

Els sentits corporals són, en efecte, els instruments primaris disponibles per l'home per a fer-se càrrec de la realitat del món material que l'envolta, per a fer l'inventari de les qualitats de les parcel·les del món exterior sobre les quals fixa la seva atenció, no solament per dictaminar la mena de qualitat que les afecta, sinó també, quan això és possible, per expressar-ne el grau, si és que les qualitats són susceptibles de graduació. Els sentits corporals amb freqüència enganyen el seu posseïdor, fins al punt que no es pot dir si no és aquest qui és posseït per aquells, però d'això l'home no se n'adonarà fins més endavant; ara de moment viu en el gaudi de sentir-se'n l'amo, i, per tant, amo del coneixement d'aquelles parcel·les del món les propietats de les quals ha captat a través dels sentits. El món del pensament, el que conté tot allò que en aquell temps era considerat ciència, partia d'altres premisses: els universals hi són presents, pesants, fins i tot per a l'alquimista mateix, com també les idees innates, i les regles de la lògica, estrictes, no permeten de fugir d'allò contingut en els axiomes; però, independentment, són els sentits els qui forneixen a l'home tot d'informació sobre el món exterior que no raja sola dels esquemes de la ciència oficial, de l'escolàstica de les universitats. I és, la dels sentits, una font addicional de gaudi: l'accés, a través dels sentits, cap a fragments del món imprevistos i impredecibles, aliens si voleu a la ciència admesa avui a

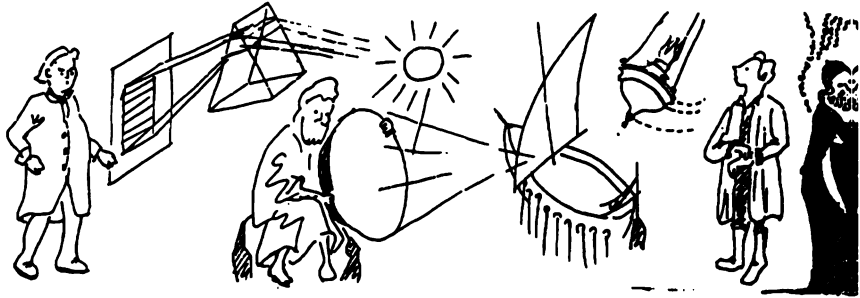
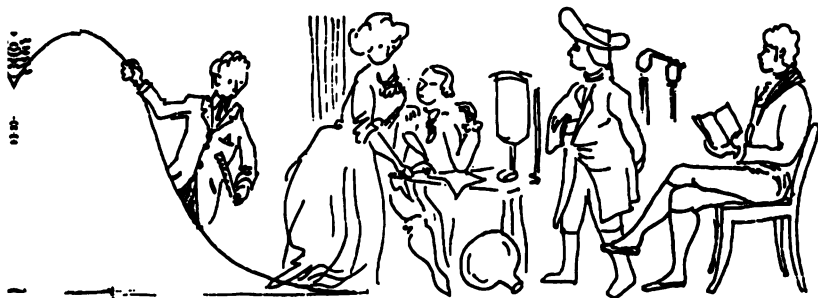


FIGURA 1. Gegants en la història de l'art i de la ciència del mesurament: Isak Newton, Arquímedes, Galileo Galilei (segons la pintura de Luigi Sabatelli, 1772-1829), Ramon Llull (segons la miniatura de la *Vida Coetània* de Karlsruhe), Carl Friedrich Gauss, Antoine Laurent Lavoisier i Mme. Lavoisier (segons la pintura de J. L. David, 1748-1825), Henry Cavendish (segons un autorretrat seu) i Jöns Jakob Berzelius (segons un retrat d'autor desconegut).

les aules; ningú no pot, però, impedir el vol de la imaginació, que avui ens descriu ja clarament el dia futur quan les aules hauran d'obrir-los les portes. L'alquimista coneix allò que toca amb les mans, allò que afecta el seu olfacte o el seu gust, allò que veu amb els seus ulls; és un realista mogut per uns ideals de perfecció, i el camí que l'hi mena està marcat per unes fites que es distingeixen per llurs colors. Serà, per les circumstàncies històriques, arrossegat vers regions culturals progressivament més allunyades del reialme dels sentits primaris, en alguns casos pertanyents al reialme dels sentits obnubilats pels efluis de qui sap quins principis; en d'altres casos pertanyents a la zona difusa que hi ha més endins de la consciència i l'intel·lecte. Tot procedeix, però, de l'embraguesa del món de les qualitats i de les amples zones indefinides entre qualitat i qualitat, que reclamen xifres, amb decimals i tot, però que en aquell moment històric l'adepte no pot fornir, ni vol. El món físic real, per ara, és un món qualitatiu, només qualitatiu, amb la qual cosa l'home, per ara, en té prou, ja que pot captar realitats, pot descriure, pot classificar. Només una minoria de clarividents, en la seva majoria frares franciscans —que, com hem vist, vorejaven l'heretgia—, és insatisfeta amb aquesta situació i pretén entrar en el món quantitatiu, per al qual l'home no està preparat encara, i que finalment l'ha de conduir als camps fèrtils del materialisme a ultrança on, però, algunes belles plantes s'han marcit.



És interessant remarcar que l'autor desconegut del *Testamentum* és obert també a les discussions medicoescolàstiques ressenyades més amunt, i en alguns moments del text empra el llenguatge del mesurament, precisament el de la *intensio et remissio formarum seu qualitatum*, o de la *latitudo formarum* (en la terminologia oxoniana *forma* era qualsevol quantitat o qualitat variable de la natura: el moviment local, la calor, la llum, les qualitats de tipus més divers), i també el de les *gravitas et levitas* que hem vist tractat per Ramon Llull; en resum, el de la gradació dels elements. En particular, l'autor del *Testamentum* empra aquest llenguatge quan es refereix breument a la conveniència de mesurar el producte de l'art alquímic, si és que n'hi ha algun, de producte, i, sobretot, a la conveniència de mesurar l'energia que aquest pot desenvolupar. Malgrat aquesta referència, tota la informació quantitativa alquímica es manifesta en frases com la següent: «cal que els elements siguin mesclats segons proporcions determinades i basades en una mesura geomètrica definida», i prou.

1.7. NICOLAU DE CUSA

Com hem indicat, la doctrina dels dominics acabà esdevenint l'oficial de l'Església, i, convertida en l'esquelet de l'escolàstica, fou acceptada globalment a les universitats, on conseqüentment la física d'Aristòtil esdevingué matèria no discutible i hi fou ensenyada durant segles, fins al canvi de situació que es produí, ja entrat el segle XIX, quan la reforma universitària que havia iniciat Karl Wilhelm von Humboldt (1767-1835) s'estengué per tot Europa per obra de Napoleó Bonaparte (1769-1821), reforma que no resultà, però, tan

profunda com els seus promotors haurien volgut ni com hauria estat desitjable per al bé general. La doctrina dels franciscans, en pugna amb l'anterior, obrí, en canvi, portes i finestres al pensament, des d'on aquest podia abocar-se als terrenys on floriria la nova ciència. Si, per a problemes purament físics, Nicolau d'Oresme acceptà solucions divergents de les considerades matèria de fe per la doctrina oficial, però acabà prenent aquestes solucions només com a expansions intel·lectuals que no afectaven els pilars incommovibles d'aquella doctrina, només vuitanta anys després, Nikolaus Krebs, conegut per Nicolau de Cusa (1400-1464), desenvolupà elucubracions del mateix tipus amb més profunditat i portant més lluny la deducció lògica, i això amb tota l'alegria del món i amb tota la confiança en la força de la raó humana, ja que considerava que eren independents de la matèria de la fe i que no calia preocupar-se de les discrepàncies. És el ferment revolucionari de Nicolau de Cusa que fructificà en Kepler, i després en Galileu. Des de l'època renaixentista, els conreadors de la física moderna, la que dominarà el futur, resideixen lluny de les aules universitàries. Van haver de començar, però, per recuperar la filosofia pitagòrica i per recórrer a la metodologia d'Arquímedes (287-212 aC) com a eines per a fer possible l'enfrontament amb Aristòtil. Així, Nicolau de Cusa, seguint Pitàgores reivindica el triangle equilàter enfront de l'esfera aristotèlica com a figura geomètrica de la màxima perfecció, però el llast de la tradició és pesant i l'esfera continua vigent, i de les «esferes celestials», que segueixen fent voltes, encara en parlen ara alguns poetes (evidentment hereus d'una retòrica depassada). Johannes Kepler mateix (1571-1630) encara parlà de l'«harmonia de les esferes», i volgué que les raons entre els radis de les òrbites planetàries —esferes del cristall més transparent, a cadascuna de les quals, com la gemma més preciosa, hi ha encastada la lluminària d'un planeta— quadressin amb els intervals musicals més elementals, tal com segles abans Pitàgores, segons diuen, hi havia volgut fer quadrar les raons entre els nombres enters senzills. I això ho pretenia fer Kepler, aquell qui, aprofitant les mesures de l'òrbita de Mars recollides amb tota la cura per Tycho Brahe (1546-1601), aconseguí d'establir que és el·líptica aquesta òrbita i les dels altres planetes, de formular les lleis que regeixen el moviment d'aquests al llarg de llurs òrbites i d'assentar, així, un dels pilars més sòlids per a sostenir la física moderna. Com molts segles enrere, també en aquesta època de Tycho Brahe i de Kepler, l'astronomia ha estat pionera en les arts de la mesura. A poc a poc,

aquestes arts també s'introduiran i s'establiran en el camp de la física general. En el de la química, en canvi, l'entrada en el món quantitatiu serà molt més tardana [1, 6a]. De fet, des del començament, com hem vist, la química ha seguit unes altres vies.

1.8. PARACELS

Un pas endavant important el donà l'alquímia en arribar al segle XVI, amb Theophrastus Bombastus de Hohenheim, conegut amb el nom de Paracels (1493-1541), metge i astròleg, considerat per alguns analistes, com C. G. Jung (1875-1961), abans que res més alquimista [7, 8]. Fins a Paracels, l'alquímia fou un camp d'activitat complet, clos en ell mateix, que a través de l'estudi de les propietats de la matèria i de les seves transformacions perseguia finalitats filosoficoreligioses o eticoascètiques. Paracels marcà un nou objectiu a aquesta branca de l'arbre de la ciència: el de recer-car les propietats fisiològiques o bioquímiques de les substàncies, principalment dels metalls i de llurs sals, amb la finalitat de posar a punt medicaments nous, exigits per la medicina d'aquell autor, innecessaris per a la medicina de sempre, la de Galè, la d'Avicenna (980-1037). Podem, doncs, fixar en Paracels l'aparició d'un nou caràcter de les activitats químiques incloses dins del conreu de l'alquímia, el caràcter aplicat o, dit amb més precisió, el caràcter finalista orientat a la resolució d'algun problema concret plantejat per branques alienes a la ciència.

No és aquest el lloc d'analitzar la figura turbulenta de Paracels, exemple arquetípic de personalitat renaixentista en la qual al respecte a les arrels de la tradició se sumen totes les inquietuds produïdes per la nova manera de considerar la persona. Només volem assenyalar l'impacte que produí sobre l'alquímia, del qual resultà, de fet, la divisió d'aquesta en dos camins divergents. Mentre uns adeptes continuaren en la línia tradicional que, desproveïda cada vegada més del suport material que li donava l'experimentació, començà a transcórrer per la via que condueix al reialme de les ciències ocultes, uns altres adoptaren com a objectiu principal l'estudi de les aplicacions mèdiques de les substàncies i donaren naixement a l'anomenada *iatroquímica*, que, temps després, desembocà en la química. Aquesta nova orientació produí ja, com veurem, assaigs balbucients de mesuraments, almenys de masses o pesos, però en

el moment de l'activitat frenètica de Paracels la concepció aristotèlica de la qualitat com a incompatible amb la quantificació es mantingué plenament vigent entre els alquimistes, malgrat el renaixement del neoplatonisme, del neopitagorisme i de l'antic paganisme de l'esperit. Així, Paracels mateix, tractant, com a metge, de la dosificació dels medicaments, escriu:

No s'ha d'administrar la medicina pel pes, sinó per altres mesures. Qui podria pesar la resplendor del Sol, qui l'aire, qui l'*spiritum arcanum*? Ningú [...]. La medicina ha d'actuar en el cos com un foc [...] i ha d'impulsar la seva essència en les malalties com el foc en un munt de llenya. El secret d'aquesta acció del foc ha de regir també sobre això que anomenem *dosi*. Ja que, com seria possible pesar el foc necessari per a cremar un munt de llenya? No, tampoc el foc no es pot pesar! Però heu de saber que una guspira pesa prou per a incendiar tot un bosc, una guspira que manca de tot pes [...]. De la mateixa manera que la guspira es comporta respecte a la llenya, que segons el seu abast es fa gran o petita, així heu de manipular la medicina, per tal de receptor-la al cos segons el volum de la malaltia. Però, qui podria indicar un pes determinat per a tal cosa? Ningú!

1.9. LES ARTS MECÀNIQUES: GEORGIUS AGRICOLA

Una idea de l'efervescència intel·lectual de l'època de Paracels la poden donar els noms d'alguns dels seus contemporanis: el prece-diren de poc Nicolau Copèrnic (1473-1543), Albrecht Dürer (1471-1528), Vannocio Biringucio (1480-1539); foren rigorosament contemporanis Georgius Agricola (1494-1555), François Rabelais (1494-1553) i Hans Holbein el Jove (1497-1543); el seguiren pocs anys després Bernard Palissy (1510-1590) i Andrea Palladio (1508-1580). Entre aquests, destaquen alguns tècnics o artesans conreadors de les arts mecàniques, cap dels quals es considerava un científic; en els seus llibres exposaven *què s'havia de fer* i *com s'havia de fer*, mai no elucubraven sobre el *per què s'havia de fer* d'aquella manera, ja que la construcció de teories era cosa dels científics, i aquests, escolàstics tots ells, seguien menyspreant aquestes arts. Els arquitectes potser foren els primers a elaborar quelcom semblant a una teoria; ja abans d'Andrea Palladio ho havia fet Leon Battista Alberti, «l'ull alat» (1404-1472). Els altres escriviren textos pràctics útils per a artesans, tècnics o artistes, com el de Dürer *Underweysung der Mes-*

sung, sobre construccions geomètriques; com els de Biringucio *De Pyrotechnia* i *Il modo di fondere, spartire e congiungere metalli*, sobre metal·lúrgia; com el de B. Palissy de títol *Discours admirable de l'art de la terre, de son utilité, des esmaux et du feu*, sobre diversos aspectes de la fabricació de la ceràmica. Entre tots, volem destacar el tractat de Georgius Agricola, *De re metallica* [9], publicat el 1556, un any després del traspàs del seu autor, on es descriu tot el que fa referència a l'extracció de minerals i a la preparació dels metalls, sistemàticament i amb un detall tan exhaustiu que avui Agricola és considerat per uns el pare de la mineralogia, i per altres, el pare de la ciència de la metal·lúrgia. En el seu el llibre setè, Agricola tracta de l'anàlisi de minerals i de metalls i descriu les operacions per a l'anàlisi quantitativa per via seca (la determinació del metall en els seus minerals i la seva determinació en aliatges comercials) dels metalls següents: or, argent, coure, plom, estany, bismut, mercuri i ferro. Aquí, Agricola descriu els tres tipus de balances que emprà per a fer les mesures de masses. A la del primer tipus es pesen el plom i els fundents, i pot acceptar una càrrega màxima de vuit unces (mitja lliura) a cada platet. La del segon tipus és més delicada; serveix per a pesar la mostra que s'ha d'analitzar, i la seva càrrega màxima és d'un *centipondium* de l'escala menor (o sigui, d'un dracma, 51,5 grans) a cada platet. Finalment, la del tercer és la més delicada de totes; s'utilitza per a pesar el botó d'or o d'argent (o d'un altre metall) resultant de l'anàlisi; es conserva protegida dins d'una caixa. En el capítol de la via humida no descriu cap altra operació analítica que la separació d'or i plata amb àcid nítric. Al llibre dotzè tracta amb molt detall els procediments de preparació tècnica d'alguns àcids, algunes bases i sals, sense donar, però, cap indicació de quantitats de matèries primeres ni de rendiments. Resumint, aquest és, doncs, un text del segle XVI en què els mesuraments químics —per cert, força elaborats— que s'hi descriuen són només els gravimètrics emprats en l'anàlisi aplicada a la metal·lúrgia. Són, però, procediments tan elaborats que han de respondre necessàriament a una llarga tradició d'operaris analistes conscients, com queda clar si es tenen en compte altres publicacions precedents de començament del mateix segle XVI, el *Nützlich Bergbüchlin* i el *Probierbüchlein*, obres anònimes de les quals es coneixen edicions successives que van introduint millores en les manipulacions químiques. Són llibrets de caràcter pràctic, que contenen instruccions per a analistes més o menys principiants.

De la preocupació d'Agricola per les qüestions del mesura-

ment (no solament en química analítica, sinó també en topografia i en enginyeria de mines), n'és bona prova el llibre que publicà el 1533, de títol *De mensuris et ponderibus*, a l'editorial Froben de Basilea, d'on Erasme de Rotterdam (1469-1536) era el director de publicacions.

Els textos d'Agricola no tingueren, però, cap repercussió fora de l'àmbit concret per al que foren escrits, en particular no produïren cap impacte en el món científic de l'època perquè, encara que actualment el *De re metallica* és considerat una pedra miliar que separa dues èpoques, la realitat és que en el seu moment passà desapercbut per als universitaris d'aquell temps, que eludien els terrenys pantanosos de les arts mecàniques. No fou fins a un centenar d'anys més tard que Galileu començà a prendre en consideració científicament les dades aportades per tècnics, per artesans o per empiristes com Agricola.

1.10. GALILEO GALILEI

Abans de reprendre la discussió del progrés de l'art de mesurar tal com és aplicat en química, hem de comentar, encara que sigui breument, alguna de les aportacions de Galileo Galilei (1564-1642). Si aquest pot ésser considerat el fundador de la ciència moderna, és perquè n'estableix una metodologia nova, basada en la matematització i l'experimentació, que forneix uns criteris nous de veritat científica i que permet de trencar totalment amb les bases metafísiques de la ciència medieval i renaixentista [10], segons la qual la física, en aquella part en què es fonamenta en les percepcions sensibles, és incompatible amb la matematització. Una física de les qualitats, en què el coneixement s'adquireix a través de dades sensibles i experiència (o sentit comú), no pot acceptar de substituir aquelles propietats per abstraccions geomètriques, és a dir, quantitats. La matemàtica no pot expressar la qualitat *essencial* dels cossos, ni tampoc els seus canvis. Hem vist com professors d'Oxford i nominalistes de París discutiren aquest punt de vista tot cercant justificació en la filosofia neoplatònica o neopitagòrica, segons la qual les figures geomètriques i les xifres són entitats reals que pertanyen al món de les idees, i la matemàtica té una funció metafísica com a expressió d'una realitat subjacent als fenòmens. El mateix Kepler, que valorava l'observació experimental com a criteri de veritat científica al mateix nivell que ho féu Galileu, encara conservava aquesta visió pitagòrica d'una

harmonia universal expressable amb xifres. Per a Galileu, en canvi, la qualitat deixa d'ésser el nucli del raonament científic; per a ell, les qualitats captades directament pels sentits o les «natures essencials» aristotèliques poden expressar-se en funció d'unes altres qualitats d'ordre diferent, els estímuls físics de les quals siguin mesurables amb senzillesa i siguin susceptibles de contrastació empírica. Galileu recorre a la matemàtica no per la seva funció metafísica sinó per la seva funció tècnica, com a ajuda de la lògica; per a ell, el recurs a la matemàtica és un cànon metodològic, com ho és el recurs a l'experiment. Si en el pensament platònic el món físic real només és una còpia imperfecta del món de les idees, per a Galileu el món físic real és un entramat d'entitats matemàtiques amb un conjunt de lleis reguladores, les quals poden ésser descobertes amb certesa per l'experimentador. La conceptualització teòrica matemàtica i lògica co-existeix en Galileu amb tota la tradició experimental disponible: aprofita, doncs, les dades procedents dels artesans i tècnics renaixentistes que hem comentat abans; per primera vegada són acceptades les arts mecàniques al nivell científic de la investigació especulativa.

De les contribucions concretes de Galileu a la nova ciència no és aquí el lloc de parlar-ne. Destacarem només el seu paper com a autor d'aportacions que milloraren substancialment l'art de mesurar i els instruments de mesura. Recordarem, per contrast, el cas ben conegut de quan, poc atent a la cerimònia religiosa a què assistia, volia mesurar el període del moviment pendular de la gran làmpada de la catedral, tot prenent com a instrument de mesura del temps el batre de les seves pulsacions. Probablement aquesta anècdota que agrada de contar als autors de llibres d'història de la ciència dirigits al gran públic, no és significativa d'altra cosa que de les ganes que tenia Galileu de mesurar un fenomen que estava observant en unes circumstàncies en què no tenia a mà cap altre instrument millor. El fet és que en aquell temps l'exactitud i, molt menys, la precisió de les mesures eren conceptes que no havien estat encara ni tan sols definits.

1.11. JOAN BAPTISTA VAN HELMONT [11a]

De l'obra de Paracels, com ja hem vist, derivà la *iatroquímica*, que utilitzava la química en ajuda de la medicina per a la recerca de productes inorgànics útils com a medicaments. Així, doncs, molts

dels que seguiren aquesta via eren metges o apotecaris, i la major part de la recerca iatroquímica fou feta a les rebotigues de les farmàcies. Es produí un altre canvi: els nous coneixements adquirits i els nous productes farmacèutics havien d'ésser divulgats entre els practicants de la classe mèdica, de manera que allò que fins a Paracels havia estat matèria reservada als adeptes o als iniciats s'havia de convertir en una disciplina que pogués ésser ensenyada a classe, si se li donava una forma metòdica que fos didàctica. Així, alguns dels iatroquímics més destacats, com Andreas Libavius (1540-1616), Jean Beguin, Etienne de Clave, Christopher Glaser i Nicholas Lémery (1645-1715), es convertiren en autors de llibres de text. El de Libavius, publicat el 1597, duia encara el títol d'*Alchemia*; el de Lémery, del 1675, ja es deia *Cours de chimie*.

Un dels iatroquímics més importants és Joan Baptista Van Helmont (1577-1644), contemporani absolut de Galileu, els treballs del qual exerciren influència considerable fins i tot en Boyle i en Newton. S'autoqualificava de «filòsof pel foc», i a diferència de Paracels deixà d'acceptar la teoria dels quatre elements i postulà l'existència de només dos principis dels cossos: l'aigua i el «ferment». L'element aire és un medi purament físic que no participa en transmutacions; el foc és un agent de transformació, no un element. Igual que la terra, és creat per l'acció de ferments sobre l'aigua.

Van Helmont era un bon experimentador, que realitzava els experiments amb cura. Dintre de les seves possibilitats, procurava evitar totes les causes d'error, i sabia portar un bon control de les condicions experimentals. Molts dels seus experiments eren realitzats quantitativament, és a dir, amb un control rigorós de les masses dels reactants participants. És famós i àmpliament conegut l'experiment que realitzà per demostrar que l'aigua és l'element primordial i únic del qual procedeix tot: l'experiment del creixement d'un arbre. És interessant observar que aquest experiment ja havia estat si no realitzat, sí almenys pensat per Nicolau de Cusa dos-cents anys abans, qui el va descriure al seu llibre *Idiota* amb les paraules següents [4]:

[...] Si una persona posés cent lliures de terra en un test gran, després agafés algunes herbes i llavors i les plantés o sembrés en aquest test, i després les deixés créixer tot el temps que calgués fins que n'obtingués un centenar de lliures [aquí *Idiota* ha oblidat de dir que les regués de tant en tant], trobaria que la terra no havia disminuït més que molt poc

quan la tornés a pesar, de la qual cosa podria treure la conclusió que totes les herbes esmentades havien obtingut el seu pes de l'aigua. Per tant, les aigües que havien impregnat o engrandit la terra van atreure una terrestreitat, i per l'acció del sol sobre l'herba foren condensades en herba. Si aquestes herbes fossin reduïdes a cendres, no podries tu endevinar, per la diversitat dels pesos de tot, quanta terra trobaries més de les cent lliures, i trauries aleshores la conclusió que l'aigua ho va produir tot? Perquè els elements són convertibles els uns en els altres per parts, tal com observem en el vidre posat a la neu, on veiem l'aire condensat en aigua, que hi llisca.

En aquestes frases de Nicolau de Cusa hi ha implícita la llei de la conservació de la matèria. Van Helmont ímplicitament també accepta aquesta llei. En el seu experiment segueix al peu de la lletra la recepta transcrita, només que utilitza un esqueix de salze, que pesa 5 lliures, en lloc del manat d'herbes, i que el rega amb aigua destil·lada cada dia. Fa servir 200 lliures de terra (que pesa un cop dessecada a pes constant). Al final, després de cinc anys, l'esqueix s'ha convertit en un arbre que pesa 164 lliures, i tot l'increment de pes procedeix de l'aigua. Crema el salze i observa que es desprenen gasos i resta una mica de terra (cendra); ambdós, gas i terra, s'han d'haver format també a partir de l'aigua.

Van Helmont realitzà mesures de massa i experiments gravimètrics; en el camp de la química pot ésser considerat l'iniciador del mètode experimental quantitatiu, que acabarà transformant aquesta disciplina en una ciència moderna. En els seus experiments amb gasos (van Helmont fou el descobridor del diòxid de carboni, que anomenà «esperit silvestre»), en canvi, no va poder fer un pas anàleg, ja que no aconseguí de retenir-los per tal de sotmetre'ls a mesura.

1.12. ROBERT BOYLE

No amb gasos produïts al laboratori, sinó amb aire ordinari, Robert Boyle (1627-1691) fou capaç d'establir la llei $PV = \text{constant}$, a temperatura constant, i l'abat Edme Mariotte (1620-1684), poc després, independentment, també. Evangelista Torricelli (1608-1647), Blaise Pascal (1623-1662) i Otto von Guericke (1602-1686) havien estudiat l'aire a baixes pressions, fos al buit baromètric, fos a les pressions obtingudes amb les bombes de

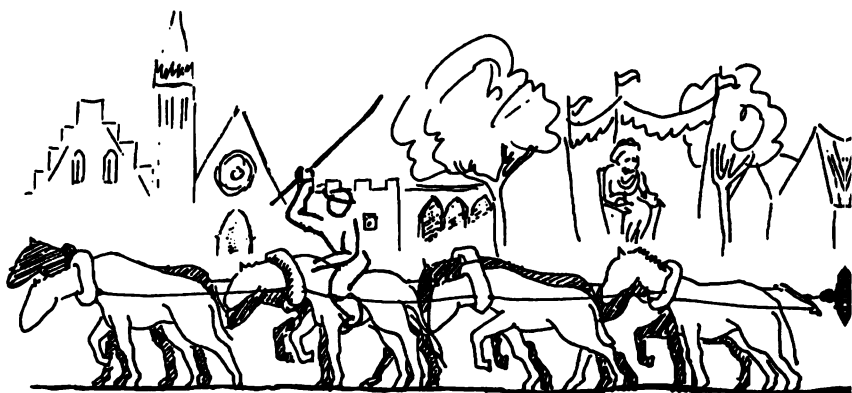
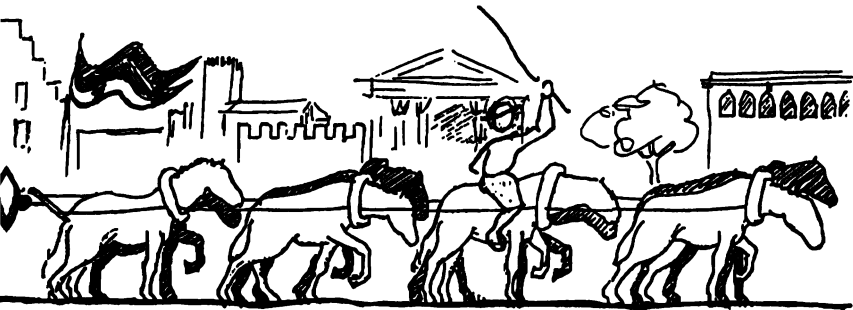


FIGURA 2. L'experiment d'Otto von Guericke a Magdeburg (1674): la natura ja no té horror al buit; les baixes pressions esdevenen assequibles a la ciència.

buit ideades pel burgmestre de Magdeburg. És amb aquest aire, confinat en un recinte clos sota altures diverses de columna d'aigua, que Boyle féu les mesures que li permeteren d'establir una llei que els físics consideren seva i els químics nostra, llei que el mateix Boyle interpretà postulant un embrió de teoria cinètica corpuscular dels gasos. Boyle procurà, com Van Helmont abans, de treballar curosament en absència de qualsevol mena de causa d'error determinat, però no féu servir cap procediment de tractament o reducció d'errors experimentals aleatoris, l'existència dels quals, d'altra banda, encara no havia estat reconeguda en el seu temps, i el tractament estadístic dels quals no començaria a desenvolupar-se fins a començaments del segle XIX. Boyle publicà els seus resultats en forma de taula amb tres columnes: a la primera figuren les pressions (avaluades a partir de l'altura de columna d'aigua); a la segona, els volums mesurats; a la tercera, els valors dels volums que resulten de calcular-los segons la llei de proporcionalitat inversa. Podem considerar que aquest és, doncs, el primer exemple de modelització macroscòpica que figura a la literatura química: no és solament la descripció del comportament d'un sistema amb una equació matemàtica, sinó la substitució del sistema per l'equació.

Una altra contribució essencial de Boyle al conreu del terreny que estem tractant és la seva definició de l'objectiu fonamental de la



química, despullada ja per Boyle de tots els vel·ls esotèrics i màgics heretats de l'alquímia, esporgada ja per ell de totes les implicacions metafísiques aristotèliques encara vigents per a molts iatroquímics de l'època. No és sense raó de pes que el seu llibre fonamental duu el títol sorprenent d'*El químic escèptic*. L'objectiu fonamental que proposa és simplement el de l'establiment de la composició de totes les substàncies. Aquest objectiu serà reprès després al peu de la lletra per Lavoisier i després d'aquest per Berzelius, que disposarà ja de les primeres armes fornides per la teoria atòmica naixent de Dalton per a acabar de donar aquest nou caràcter quantitatiu a la química.

1.13. LA IL·LUSTRACIÓ: L'ESPERIT DE QUANTIFICACIÓ [12-14]

Ben establert en física el mètode experimental proposat per Galileu a començaments del segle XVII, ja no són solament els astrònoms, ni els mecànics, ni els estudiosos de l'òptica geomètrica els interessats a obtenir mesures de les propietats dels sistemes materials i dels processos en què aquests poden participar, sinó els científics «moderns» en general, els que conreen qualsevol altre camp d'especialitat. Entrem al segle XVIII i aquesta manera de treballar es consolida i s'aprofundeix, i això per la confluència de diversos factors externs (la Il·lustració, l'aparició de l'*Encyclopédie*, el despotisme il·lustrat, les acadèmies) i, des d'un punt de vista intern, per la disponibilitat d'instruments de mesura cada cop millors que

permeten satisfer la necessitat que sent el científic de mesures cada cop més exactes i més precises.

La Il·lustració fou un moviment que serví per a despertar entre els intel·lectuals (els *philosophes*, s'anomenaven ells mateixos) curiositats sense límits, per a destruir tots els tabús que coartaven llur llibertat de pensament, particularment els d'origen religiós, i si no aconseguí de destruir aquests darrers, sí que ensenyà a prescindir-ne; fou un moviment que cristal·litzà en el camp cultural en l'*Encyclopédie*, i en el camp polític en el despotisme il·lustrat.

De l'*Encyclopédie*, publicada entre 1751 i 1765 per l'esforç indefallent de Denis Diderot (1713-1784), hem d'assenyalar-ne aquí una característica que incideix directament en el tema que tractem: seguint la directriu iniciada per Galileu d'interessar-se pels resultats obtinguts en el conreu de les «arts mecàniques», un tant per cent molt gran del text (i també dels gravats) de l'*Encyclopédie* és dedicat als processos industrials i tecnològics o a les arts aplicades. Per primera vegada en la història de la cultura, una obra del màxim nivell, que pretén ésser una descripció exhaustiva dels assoliments de l'intel·lecte humà en totes les branques de la seva activitat, inclou les arts mecàniques, com si fossin objectes de cultura, al mateix nivell que les ciències que es conreaven a les universitats de l'època. La inclusió de tot aquest gavadal d'informació —que costà qui-sap-lo de reunir, ja que la seva major part s'hagué d'anar a cercar a les fàbriques mateix, als obradors especialitzats, als magatzems dels majoristes, perquè mai no havia estat escrita abans— representava, segons Diderot, la càrrega revolucionària més important de les incloses a la seva obra [15], perquè consagrava la introducció en el món de la ciència del capítol de la ciència aplicada, amb la qual hom hagué de comptar sempre des d'aquell moment (altres càrregues revolucionàries, no menors, devia contenir, en efecte, l'*Encyclopédie*, quan Clement XIII, Papa de 1758 a 1769, la condemnà globalment el 1759). Com que l'exercici d'aquelles branques aplicades havia de donar resultats utilitzables i útils, exigia el tractament quantitatiu dels procediments, el mesurament de les propietats rellevants del producte i l'estudi de les influències dels diversos factors sobre el rendiment. Hom pot dir que amb això l'*Encyclopédie* realitzà una contribució major a l'aparició entre la població dels científics de l'esperit quantificador que caracteritza el desenvolupament de la ciència en general i de la química en particular durant el darrer terç del segle XVIII.

Una altra contribució important al naixement d'aquest esperit

quantificador el realitzaren els governs de la majoria de països europeus que, en anar avançant el segle XVIII, adoptaren un rere l'altre el règim conegut amb el nom de *despotisme il·lustrat*. El despotista il·lustrat, segons ell deia, volia el bé del poble, però, òbviament, considerava que era ell, l'il·lustrat, l'únic que estava en condicions de poder definir en què consistia el bé del poble, ell, el detentor del poder, l'únic legitimat per a esmerçar-se en aconseguir-lo, aquest bé. Les millores en les comunicacions, la construcció de canals per al regadiu, l'increment general del rendiment de l'agricultura, el foment de la indústria, tot això podia ésser inclòs en el programa dels governs d'aquestes monarquies, que tractaven alhora de racionalitzar els sistemes de recaptació dels impostos. La motivació explícita d'aquests programes era, com hem dit, filantròpica, la de millorar les condicions de vida dels súbdits; una motivació pràctica real era de natura econòmica, ja que es tractava de millorar la situació de l'erari públic mitjançant l'increment de les quantitats recaptades, increment fet possible per les millores descrites (algunes més fictícies que reals) en tants de camps de la vida pública. Per a realitzar qualsevol programa de millores, fins i tot per a planificar-lo, al govern del monarca o al monarca mateix li calia un assessorament científicotècnic. Com que era inútil anar a cercar-lo a les universitats, perquè els universitaris estaven tots concentrats en desenvolupaments de l'escolàstica a partir d'anàlisis cada vegada més rebuscades dels textos que havien escrit les anomenades «autoritats», però, podríem dir, ignoraven l'existència d'una realitat material objectiva o, almenys, no la creien digna d'estudi, els monarques o els seus governs hagueren de constituir, amb el nom d'*acadèmies de ciències*,¹ els seus equips d'assessors. Els acadèmics solien ésser científics de primera fila que no solien pertànyer al camp de l'en-

1. Deixant a part les acadèmies renaixentistes del segle xv, que eren de caràcter literari o humanístic, i les constituïdes després per al conreu de les llengües, ens interesem en el context present les acadèmies de ciències del barroc i de després, entre les quals destacarem les següents (indiquem entre parèntesis la localitat de residència i l'any de fundació): Academia dei Lincei (Roma, 1603), Academia Naturae Curiosorum (Schweinfurt, 1652), Academia del Cimento (Florència, 1657), Royal Society for the Promotion of Natural Knowledge (Londres, 1662), Académie Royale des Sciences (París, 1666), Deutsche Akademie der Wissenschaften (Berlín, 1700), Acadèmia de Ciències de Sant Petersburg (Sant Petersburg, 1724), Svenska Akademien (Estocolm, 1730), Academia das Ciencias de Lisboa (Lisboa, 1774), Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales (Madrid, 1834), proce-

senyament universitari, i havien de respondre amb informes circumstanciats totes les consultes que els fossin formulades pels òrgans de govern, consultes que eren, lògicament, de tipus pràctic o aplicat, i havien de fer-ho encara que la resposta, com era freqüent per no dir que era la regla general, exigís la realització de recerca fonamental. Com a exemple, podem esmentar alguns dels informes que, segons les biografies d'Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794), membre de l'Acadèmia de Ciències de París des dels vint-i-cinc anys, aquest hagué de redactar en resposta a consultes fetes des dels gabinets reials, relatives a temes tan diversos com el subministrament d'aigua a París, les presons, l'hipnotisme, l'adulteració d'aliments, l'ús de l'hidrogen en el globus aerostàtic segons Montgolfier, la decoloració i el blanqueig de tèxtils, la indústria ceràmica, la fabricació de la pólvora (la qualitat de l'informe li valgué la concessió del monopoli de fabricació d'aquest explosiu), l'emmagatzemament d'aigua dolça als vaixells, la tinció de tèxtils i de cuir, la corrosió del ferro i la fabricació del vidre [16]. Una resposta realista a moltes d'aquestes consultes exigia treball de laboratori, i aquest havia de fer-se ja, segons els estàndards que s'estaven imposant, d'una manera quantitativa.

Les acadèmies (a Anglaterra el seu equivalent, la Royal Society) es convertiren en focus creadors de ciència on matemàtics, físics i químics treballaven conjuntament al mateix nivell i potenciaven els uns les innovacions dels altres. Recordarem, com a molt significativa, però no més que d'altres, la col·laboració de Lavoisier —a qui agradava de qualificar-se ell mateix de físic— amb Pierre Simon Laplace (1749-1827) —un matemàtic que treballava tot sovint en física—, la qual fructificà en el camp estricte de la química (realitzaren conjuntament la síntesi de l'aigua per combustió de l'hidrogen en atmosfera d'oxigen) i també en camps més propers a allò que avui denominem bioquímica: la identificació de la respiració com un

dent de la transformació d'una Academia Naturae Curiosorum (fundada a Madrid el 1675), Österreichische Akademie der Wissenschaften (Viena, 1846, segons un projecte de Leibniz, de 1676), Sächsische Akademie der Wissenschaften (Leipzig, 1846, procedent de la Fürstlich Jablonowskische Gesellschaft, fundada el 1786), Acadèmia de Ciències i Arts de Barcelona (Barcelona, procedent de la Conferència Fisicomatemàtica Experimental, fundada el 1764, transformada en Reial Conferència Física el 1765 i en Reial Acadèmia de Ciències Naturals i Arts el 1770; adoptà el nom actual el 1892).

procés de combustió biològica, realitzada amb experiments sobre conillots d'Índies i també amb experiments sobre humans, curiosament dibuixats aquests darrers per Mme. Lavoisier, Marie-Anne Pierrette, nascuda Paultze (1758-1836), qui, a fi de poder esdevenir col·laboradora del seu marit també en aquest terreny testimonial, havia rebut lliçons de dibuix del mateix Louis David (1748-1825). Un record permanent d'aquestes trobades interdisciplinàries que tan contribuïren a la consolidació del nou enfocament de les ciències el constitueix el baix relleu que hi havia al monument de la plaça de la Madeleine, a París, que representava un grup d'acadèmics en el moment d'escoltar una intervenció de Lavoisier, on figuren, a més d'aquest, el metge F. Vicq d'Azyr (1748-1794), el naturalista J. B. de Monet, *chevalier* de Lamarck (1744-1829), els matemàtics G. Monge, comte de Péluse (1746-1818), G. L. Lagrange (1736-1813) i M. J. de Condorcet (1743-1794), el físic P. S. de Laplace, ja esmentat, i els químics L. B. Guyton de Morveau i C. L. Berthollet, dels quals parlarem més endavant [17].

D'alguns d'aquests treballs dels acadèmics, en sortiren nous aparells de mesura i noves tècniques de mesurament. Podem esmentar aquí, com a exemple, el calorímetre de gel inventat per Laplace i utilitzat per ell conjuntament amb Lavoisier per a mesurar calors específics i calors latents de canvi d'estat al llarg dels estudis que ambdós realitzaren sobre el calòric, aquest fluid imponderable que introduí en la ciència de l'època Lavoisier, fluid que fou considerat per molts com un element comparable als antics elements aristotèlics o, si més no, comparable al flogist que Lavoisier mateix acabava d'exiliar fora dels terrenys de la química, però que aviat fou combatut per altres, que postulaven que la calor és el resultat de moviments corpusculars, començant per Benjamin Thompson, comte de Rumford (1753-1814), precisament el segon marit de l'esmentada Marie-Anne Paulette Paultze i fundador a Londres de la Royal Institution, on Humphry Davy (1778-1829) i Michael Faraday (1791-1867) consolidaren la nova química i convertiren en quelcom de manejable pels químics un altre dels fluids imponderables del segle XVIII, l'electricitat.

Si la nova ciència nasqué dels treballs de Galileu i, després, dels de Descartes i de Newton i de les idees de Francis Bacon, la nova manera de fer-la, aquesta ciència, cada vegada més impregnada de matemàtica per a interpretar resultats de mesuraments, es forjà majorment en aquests nuclis acadèmics.

Hem vist, en efecte, que en el grup de científics del baix relleu de la Madeleine hi havia una majoria de matemàtics: quatre (si hi comptem Laplace, encara que hi ha qui el compta com a físic) dins d'un total de nou, tal com correspon a l'activitat científica d'aquell darrer terç del segle XVIII, caracteritzada per la voluntat d'expressar matemàticament els fenòmens i el comportament dels sistemes, o, dit d'una altra manera, caracteritzada per una substitució de la màxima transcendència des del punt de vista epistemològic, la qual en certa manera redueix el científic a una posició d'humilitat; el seu treball ja no s'orienta a la recerca de la veritat, sinó a la recerca de lleis de comportament que puguin expressar-se matemàticament i que descriuïn la realitat material tal com s'ha deixat mesurar. Si aquest enfocament deriva d'enunciats contundents de la filosofia d'Immanuel Kant (1724-1804), o si aquests enunciats foren formulats a fi de descriure tendències observades en l'activitat científica de l'època és quelcom que sempre serà difícil d'escatir. En el cas de la química, la primera hipòtesi és la vàlida: Benjamin Richter (1762-1807) composà la seva tesi sobre l'aplicació de les matemàtiques a la química i realitzà tot el treball que el condugué a la llei de les proporcions equivalents o recíproques i a la redacció del seu tractat d'estequiometria (nom que inventà ell mateix) després d'haver estat alumne de la Universitat de Königsberg, d'haver assistit a les classes de filosofia natural que hi professava Kant i d'haver-se deixat seduir per la idea que allò que no era susceptible de matematització no podia ésser considerat ciència.

Ara, per a poder dur a terme un procés de matematització del coneixement científic, en general, cal disposar de dades numèriques extretes dels sistemes materials reals. Amb aquest fi, durant els darrers decennis del segle XVIII aparegueren nous instruments molt diversos adaptats a la mesura de noves propietats, i es produïren millores substancials dels instruments de mesura preexistents. No hem de fer aquí un inventari de novetats i millores, però ens sembla il·lustratiu donar-ne un exemple, el del progrés realitzat en la mesura d'angles (per als instruments astronòmics, geodèsics, de navegació i altres). Els instruments de Copèrnic, del començament del segle XVI, permetien de mesurar angles fins a ± 10 minuts d'arc; aquests instruments foren molt millorats per Tycho Brahe, qui, a finals del mateix segle, aconseguí un límit de ± 1 minut. A finals del segle XVII John Flamsteed havia aconseguit de millorar-los encara per un factor de 3, i assolí una precisió de fins a ± 20 segons

d'arc. A finals del segle XVIII, però, la millora aconseguida fou per un factor de 200, i els millors instruments, de fabricació anglesa segons Jesse Ramsden, arribaven a precisar fins a $\pm 0,1$ segon d'arc. Milliores anàlegues s'havien produït vers 1780 en molts altres aparells de mesura: existien cronòmetres exactes a 0,2 segons per dia que permetien als vaixells en alta mar de fixar llur posició amb una exactitud d'una milla o dues, i el perfeccionament dels baròmetres permeté de millorar la hipsometria fins a fer possible la determinació de l'altura d'una muntanya amb només el 0,5 % d'error relatiu [18].

1.14. RICHTER, LAVOISIER, DALTON, BERZELIUS

L'impacte de la Il·lustració en el camp de la química fou importantíssim; fou, fonamentalment, el produït per l'obra de Lavoisier i d'alguns dels seus col·laboradors. Deixant a part les qüestions de fons, que són, d'una banda, l'eliminació de la teoria del flogist gràcies a haver aconseguit d'interpretar les combustions per l'acció de l'oxigen, i, de l'altra, la interpretació de l'acidesa també per la intervenció de l'oxigen, l'obra de Lavoisier es caracteritza per dos fets: un, la sistematització de la ciència química a partir de la sistematització de la seva nomenclatura, la qual desenvolupà amb la col·laboració de Louis Bernard Guyton de Morveau (1737-1816), de Claude Louis Berthollet (1748-1822) i d'Antoine François Fourcroy (1755-1809), seguint la doctrina d'Etienne Bonot de Condillac (1715-1780), el filòsof sistemàtic i sensualista que creia que per a poder pensar correctament i clarament cal un llenguatge que sigui clar i correcte [19]; l'altre, la incorporació de les balances com a eina sistemàtica del treball de laboratori, tant del treball analític com del treball de síntesi. Fixem-nos que, en relació amb aquest darrer aspecte, la contribució essencial de Lavoisier és la d'haver ensenyat als químics que és d'una manera *sistemàtica* que han de fer ús de les balances. Autors antics ja les havien fetes servir; l'ús de les balances havia permès, per exemple, el desenvolupament de l'anàlisi química quantitativa gravimètrica ja durant els primers dècennis del segle XVIII, però, sobretot, a la segona meitat del segle per obra dels suecs Tornbern Bergman (1735-1784) i Carl Wilhelm Scheele (1742-1786). En el treball de síntesi química les balances havien estat poc emprades, ja que semblava en certa manera inútil

de pesar les matèries primeres, que en general eren substàncies impures amb quantitats notables no conegudes d'impureses, o de pesar el producte, quan no es podia saber res de la seva puresa, ni del rendiment de la reacció, ni com actuar sobre aquesta per a millorar-lo. Però, amb tot, les balances s'havien utilitzat amb finalitats no analítiques, també amb anterioritat a Lavoisier. Així, Guyton de Morveau, abans de convertir-se a la doctrina de l'oxigen, tot fent experiments sobre metalls i llurs calços hagué d'assignar al flogist un «pes» negatiu; i Richter, que determinà per a una sèrie d'àcids el pes que era necessari per a neutralitzar un pes constant de diferents bases, hagué d'idear procediments per a detectar el punt en què la neutralització és completa, o «punt de saturació» de les bases, com aleshores en deien [20]. D'aquests treballs de Richter, en sortí la llei de les proporcions equivalents o recíproques, una de les bases de l'estequiometria. Saber quan les quantitats a les quals s'addicionen reactants són les justes per a la reacció en estudi, o saber com separar de la mescla resultant d'aquesta reacció el reactant que era present en excés per tal de purificar el producte foren reptes per al químic que, un cop resolt, permeteren a experimentalistes com Joseph Louis Proust (1755-1826) d'establir la llei de les proporcions definides (encara que els resultats certament variables que s'obtenien a causa de les incerteses en la resolució d'aquells reptes, de les impureses dels reactants i dels productes i d'altres errors determinats inherents als mesuraments realitzats indugueren Berthollet a afirmar que aquella llei era una fal·làcia i a provocar una polèmica que s'allargà decennis), i a John Dalton (1766-1844) de formular la llei de les proporcions múltiples. Amb aquestes tres lleis s'havia fet una passa que duia molt més enllà que Lavoisier: s'havien assentat les bases de la teoria atòmica de la matèria, que Dalton enuncià el 1805 i que Jöns Jakob Berzelius (1779-1848) adoptà tot seguit, mentre que d'altres químics destacats es negaven a acceptar-la (molt després, encara el mateix Wilhelm Ostwald [1853-1932], el primer professor que detingué una càtedra amb el nom de Química Física, a la Universitat de Leipzig, es negava a acceptar l'existència dels àtoms i només admetia les idees de Dalton com a hipòtesi de treball [21]). Dalton i Berzelius, amb hipòtesis plausibles sobre l'atomicitat de les molècules de molts compostos, utilitzaren mesures gravimètriques per a determinar els pesos atòmics relatius de tots els elements coneguts. El perfeccionament successiu de les tècniques de treball en les opera-

cions del laboratori químic i l'augment de qualitat de les balances emprades per Berzelius permeteren a aquest d'obtenir pesos atòmics relativament successivament més fiables, cada vegada amb més precisió. No obstant això, hom continuà perfeccionant les tècniques de determinació fins als extrems inigualables (pels mètodes clàssics) de T. W. Richards (1878-1945), al qual es degueren els valors dels pesos atòmics més exactes, que li valgueren el Premi Nobel de Química de 1914. Aquests pesos foren acceptats durant molts anys, fins que fou introduïda l'espectrometria de masses com a tècnica de treball definitiva en aquest camp.

1.15. ELS VOLUMS DE COMBINACIÓ DELS GASOS [22]

Però l'esperit quantificador característic del segle XVIII es traduí en química no solament per la generalització de les mesures gravimètriques, sinó també pels mesuraments que hom aprengué a realitzar sobre la matèria en estat gasós. Els primers investigadors que foren conscients que topaven amb els gasos, com van Helmont amb el diòxid de carboni o «esperit silvestre» o «gas silvestre», els consideraren no susceptibles de manipulació ni tan sols susceptibles d'ésser continguts en recipients (el mateix van Helmont inventà el nom de *gas* com a transcripció al flamenc del mot grec *caos*). Però els recercadors que s'enfrontaren d'una manera sistemàtica amb els gasos, com Joseph Black (1728-1799), Daniel Rutherford (1749-1819), Henry Cavendish (1731-1810), Joseph Priestley (1733-1804), també John Dalton i Carl Wilhelm Scheele, a més de l'omnipresent Lavoisier, aprengueren de pressa a recollir-los damunt de tanques hidropneumàtiques (ideades per Stephen Hales, 1677-1761) o de tanques hidrargiropneumàtiques (ideades per Cavendish), a transvasar-los quantitativament (segons posà a punt William Browning el 1765), a mesurar-ne el volum, a apreciar la influència sobre aquest de la pressió i de la temperatura i a fer-ne la correcció adient per tal que fossin comparables entre ells els valors resultants de les mesures. Cavendish destacà entre tots com a mesurador precís; és sorprenent l'exactitud del seu mesurament del volum residual d'aire que no es combina amb res, fet cent anys llargs abans de la descoberta de l'argó.

Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) es trobà amb les tècniques de treball ja elaborades per a poder determinar, d'una banda,

valors bons dels coeficients de dilatació dels gasos, que resultaren ésser tots iguals, amb la qual cosa fou possible la definició d'un zero absolut a l'escala de temperatura, i, d'altra banda, per a poder establir les relacions entre els volums de combinació dels reactants gasosos i dels productes de la reacció si també eren gasosos. Com és sabut, Dalton no acceptà aquesta darrera llei de l'estequiometria, dient que les mesures de Gay-Lussac eren errònies, bàsicament per la dificultat d'arribar a saber quan s'havien pres quantitats estequiomètriques exactes d'uns reactants tan fugissers i evasius; Dalton creia que aquesta llei no s'adaptava o contradeia les altres, base de la seva teoria atòmica. Fou necessària la hipòtesi d'Amedeo Avogadro di Quaregna (1776-1856) per a fer quadrar tot el conjunt de lleis i donar un sentit global a tot això de la constitució atòmica de la matèria i de la unió dels àtoms per a formar molècules.

Veiem que no n'hi ha prou amb unes mesures, les dels volums de combinació, i d'una llei empírica, la de Gay-Lussac, per a fer avançar la ciència; ens cal, a més, una hipòtesi de treball com la d'Avogadro (anomenar-la hipòtesi avui dia és minimitzar-la indègudament) per a donar un sentit a les mesures. Però ens cal, a més, explicar-nos-en el significat profund, d'aquest principi d'Avogadro. I això no s'aconseguí fins al cap de molts anys, quan Stanislao Cannizzaro (1826-1910), a rel del famós Congrés de Karlsruhe (1860), féu acceptar la idea que els elements en estat gasós pot ésser que existeixin en forma de molècules diatòmiques o poliatòmiques en general. Així, amb Cannizzaro, quedava clos el cicle que havia iniciat Richter amb la invenció del mot *estequiometria*, el cicle que alguns anomenen sintèticament la *revolució científica de Lavoisier i de Dalton*, i altres, encara més simplistes, la *revolució de Lavoisier* [23]. D'una ciència que era fonamentalment qualitativa i que tenia com a aspiració última llunyana la determinació de la composició de les substàncies, la química havia passat a ésser una ciència que podrà partir del coneixement de la composició, o almenys d'algunes de les regles que regeixen les combinacions entre els àtoms, per a aprofundir en l'estudi dels comportaments, de la reactivitat (la cinètica química), de les afinitats (la termodinàmica química) i de les relacions de la composició i l'estructura amb les propietats, sempre que hom disposi de tècniques i de procediments per al mesurament dels paràmetres implicats, i sàpiga sotmetre les mesures als tractaments matemàtics adequats per a llur interpretació.

1.16. ELS ERRORS ALEATORIS

Ja hem entrat al segle XIX, i els químics ja s'han acostumat a mesurar pesos de substàncies i volums de gasos o de líquids, i aprenen ara a preparar quantitativament solucions de concentració ben coneguda que poden fer servir per a l'anàlisi volumètrica de mostres diverses. Altra vegada el problema del mesurament resulta complicat pel fet d'haver de detectar el moment en què s'ha addicionat a la solució problema una quantitat estequiomètrica de la solució del reactiu. L'error de la determinació és, doncs, la suma de, com a mínim, l'error intrínsec de la mesura del volum addicionat i l'error anomenat d'indicador, el comès en la identificació d'aquest punt estequiomètric; això, a part dels errors que puguin haver-se comès en la preparació de la solució estàndard de reactiu valorant i en totes les altres etapes de la manipulació química. Durant el transcurs de tot el segle XIX, els químics van esdevenint progressivament més conscients de l'existència de múltiples causes d'error, i s'esmercen a perfeccionar llurs tècniques de treball a fi d'eliminar-les o defugir-les. És a dir, van esdevenint conscients de la necessitat ineludible d'evitar de cometre cap mena d'error determinat, d'error assignable a una causa concreta. Però queda encara el núvol dels errors indeterminats o aleatoris, els que depenen simultàniament d'un nombre molt gran de causes, totes elles desconegudes, incontrolables i d'efectes impredecibles; en resum, els que només compleixen les lleis de l'atzar. Del teorema dels grans nombres, de Jakob Bernouilli, aparegut en el seu llibre *Ars conjectandi* (1713), tal com el formulà Laplace en el seu completíssim tractat *Theorie analytique des probabilités* (1812), en sorgiren les definicions d'error probable i d'error mitjà i, cal destacar-ho, la definició de precisió. Potser per això els químics comencen a sentir-se obligats a fer mesures repetitives i a donar com a resultat el valor mitjà de totes, i alguns s'acostumen a donar també l'interval de variació dins el qual queden compreses les mesures individuals.

Al llarg del segle XIX el progrés de la química és ràpid i dóna lloc a desenvolupaments tècnics importants; al seu torn, les noves indústries, cada vegada més diversificades, invadeixen nous camps d'aplicació i adquireixen una importància econòmica creixent, i forcen la química a accelerar els seus avanços. La interacció entre ciència i indústria en el camp de la química es demostra fructífera per a ambdues parts [24]. Es reafirma la fe, en particular entre els

científics, en un progrés indefinit que ha de resoldre totes les deficiències que afecten la humanitat. Aquest ritme accelerat de creixement científic empeny els químics a invadir terrenys considerats propis de la física i a utilitzar molt diverses propietats físiques (òptiques, tèrmiques, elèctriques...) per a finalitats pròpies de la química. Això els obliga a adaptar les seves tècniques de mesura a cada cas, i a afinar la seva percepció dels errors experimentals. Durant el segle XIX la tendència dels químics a emprar tècniques físiques es manifesta d'una manera només incipient; veurem de quina manera s'intensifica durant el segle XX, especialment quan esdevenen de coneixement públic els avenços prodigiosos de la instrumentació científica sorgits de l'activitat desenfrenada provocada per la Segona Guerra Mundial. Però, ja a la segona meitat del segle XIX, s'adoptaren tècniques com, per exemple, la polarimetria, la refractometria o la viscosimetria fins i tot com a eines de control industrial. És també d'aquesta època la introducció de l'anàlisi espectral d'emissió, posada a punt per Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899) i Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887), la qual, si bé de bon començament era una tècnica només qualitativa, es convertí ben aviat en una tècnica quantitativa basada en la mesura de la intensitat de ratlles espectrals definides, amb la reproducció prèvia dels espectres en plaques fotogràfiques. No reeixiren en aquell temps les tècniques de mesura directa de la intensitat lluminosa, com les de J. W. Draper o de R. W. Bunsen i Henry Enfield Roscoe (1833-1915) [11b], que són útils encara avui per als estudis fotoquímics. Les observacions de Brewster (1833), les de W. A. Miller i G. G. Stokes (1862) i les de Hartley (1872) en el camp de l'espectrometria d'absorció no passaren d'ésser semi-quantitatives, de manera que la utilitat d'aquesta tècnica no fou apreciada fins entrat el segle XX, quan aparegueren els detectors fotoelèctrics [25]. Dins del grup de les tècniques electroanalítiques, la conductometria i la potenciometria (encara que sense disposar de cap dels elèctrodes selectius que avui la fan d'aplicació tan fàcil) ja havien arribat a consolidar-se a finals del segle XIX en uns camps d'aplicació concrets. Mesures calorimètriques s'havien realitzat sistemàticament des del primer terç de segle, sobretot tractant de descobrir l'origen de l'afinitat química.

Veiem, doncs, que les mesures en química esdevenen cada vegada més variades. Va apareixent la idea de la necessitat dels transductors, capaços de convertir el senyal que el sistema material dóna

com a resposta a l'estímul físic d'excitació en un senyal d'una altra natura que sigui mesurable amb comoditat, com, per exemple, un senyal elèctric. Caldrà conèixer a fons els mecanismes d'interacció de cadascun d'aquests estímuls amb el sistema material en estudi per a fer possible l'eliminació dels errors determinats dels mesuraments realitzats amb aquestes tècniques que anomenem *instrumentals*. Hom arriba a comprendre que aquests procediments nous de mesura, igual que els més clàssics, es caracteritzen per una precisió que no es pot superar més enllà d'un cert límit, precisió que es defineix a partir de la variabilitat que presenten les lectures finals quan es realitzen repetitivament. S'arriba a saber que la presència d'errors aleatoris en qualsevol procés de mesurament és inevitable. Cada pas intermedi en aquest procés, i aquí volem dir en el procediment analític global, fa augmentar la magnitud d'aquests errors aleatoris responsables de la variabilitat dels resultats. Caldrà, doncs, disposar d'alguna mena de tractament matemàtic que els tingui en compte, aquests errors, o que ens doni almenys algun paràmetre que ens serveixi com a mesura de la seva importància relativa.

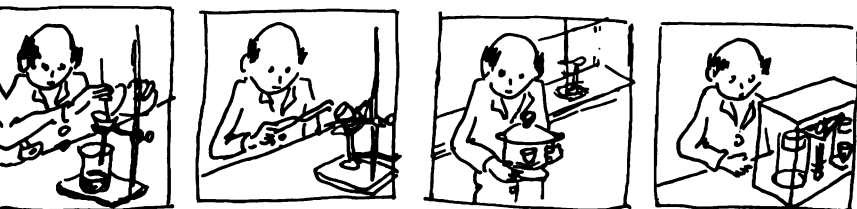
1.17. CARL FRIEDRICH GAUSS

Aquets tema, el dels errors aleatoris, és precisament el que estudià, entre molts d'altres, Carl Friedrich Gauss (1777-1855), aquell jovenet d'extracció humil que, per les seves virtuts d'agudesia intel·lectual i de clarividència, el duc de Brunswick volgué protegir i envià a estudiar a la Universitat de Göttingen, a la qual, comptat i debatut, dedicà la major part de la seva vida. Hi fou professor d'astronomia i director de l'observatori astronòmic, hi desenvolupà una extensa i profunda tasca de recerca en diversos camps de la matemàtica (de la matemàtica pura i de la matemàtica aplicada, en especial a la geodèsia i a l'astronomia) i també en alguns camps de la física, en un dels quals, el del magnetisme, col·laborant amb Wilhelm Edward Weber (1804-1891), realitzà descobriments notables (fins al punt que els cognoms dels dos col·laboradors han passat a designar sengles unitats de magnetisme: el gauss, la d'inducció magnètica en el buit; el weber, la de flux magnètic). Al començament de la seva vida d'estudiant, i malgrat l'esmentada protecció ducal, Gauss hagué d'ajudar-se amb una tasca que comportés un sou; la trobà en el terreny de la geodèsia, on



FIGURA 3. Un procés clàssic de mesurament segons la química analítica quantitativa gravimètrica.

entrà en contacte amb l'art del mesurament precisament en un camp on s'havien assolit fites de qualitat. Esdevingué familiar amb les limitacions i insuficiències d'aquest art i se sentí esperonat a cercar la manera de resoldre-les o de superar-les. Treballà com a ajudant d'especialistes destacats, com Carl Ludwig von Lecoq, Épailly i Franz von Zach, en les obres d'aixecament del mapa de Turíngia i en les de la comissió designada per a mesurar un grau de meridià terrestre, entre d'altres [18]. Amb l'equip de von Zach feia les triangulacions mesurant els angles amb la precisió d'un segon i adoptant com a valors finals les mitjanes de vint determinacions, i desenvolupà tècniques per tal d'estimar el valor més probable d'una variable a partir d'un nombre petit de mesuraments. El 1794, quan tenia només disset anys, Gauss ideà el mètode de mínims quadrats per a l'ajust d'una recta entre punts experimentals, mètode que von Zach emprà tot seguit en els seus treballs geodèsics. Aquest mètode no fou publicat per Gauss fins al 1809 en el seu llibre *Theoria motus corporum coelestium* (per això la paternitat del mètode li és discutida; alguns l'atribueixen a Adrien Marie Legendre [1752-1833], que en publicà una versió el 1805), i també l'incloué, juntament amb altres treballs sobre càlcul de probabilitats i teoria d'errors, a l'obra *Theoria combinationis observationum erroribus minimis obnoxiae*, de 1823. Gauss s'enfrontà amb el tema dels errors aleatoris presents en les mesures experimentals i, a partir d'hipòtesis molt senzilles, deduí una «corba de distribució normal dels errors» vàlida per a un nombre molt gran de mesuraments. Ja existia un precedent d'aquesta corba, el d'Abraham de Moivre, o Demoivre (1667-1754), matemàtic d'origen francès exiliat a Anglaterra per qüestions de religió, jugador empedreït que, més de cent anys abans que Gauss, el 1718, havia publicat al seu lli-



bre *Doctrine of Chances at Play* una corba de distribució normal dins d'una investigació encaminada a augmentar les seves probabilitats de guanyar en el joc. També Pierre Simon de Laplace, en el seu tractat esmentat abans, havia inclòs quelcom semblant a la funció de distribució normal, de manera que pot ésser-ne considerat primer autor, o coautor amb Gauss, fins al punt que allò que nosaltres anomenem *corba normal de l'error de Gauss*, o *corba de campana de Gauss* a França rep el nom de *corba de Laplace-Gauss*, no sense fonament, encara que aquest sigui una mica boirós, com també són de fonament boirós les designacions que als francesos els plau d'emprar de llei de Mariotte-Boyle o d'hipòtesi d'Amperè-Avogadro (André Ampère, 1775-1836).

La corba normal d'error permet de donar una mesura numèrica de la dispersió dels valors representats, la qual serveix per a expressar quantitativament la precisió de la sèrie de mesuraments representada.

Els errors d'observació o de mesura dels quals tracta Gauss es defineixen com a diferència entre el valor mesurat i el valor real de la magnitud mesurada. Com que la corba de Gauss es refereix a un nombre infinit de determinacions i es basa en la hipòtesi que els errors positius i els negatius d'un mateix valor absolut són igualment probables, resulta que el valor real de la variable mesurada coincideix amb el valor mitjà de la sèrie. Aquesta coincidència no es produiria si es disposés només d'un nombre limitat de mesuraments, i es plantejaria el problema de com arribar a conèixer el valor real que hom pretén descobrir a partir de les mesures que hom pren.

Malgrat la utilitat que la funció i la corba normals d'error tenen per als experimentalistes, l'impacte directe dels treballs de Gauss fou inicialment escàs, i el de Laplace també, a causa principalment del fet que la funció i la corba es refereixen a «poblacions» de dades, és a dir, a nombres de dades que tendeixen a infinit (dels valors

obtinguts com a resultat dels mesuraments fets, quan els apliquem al tractament estadístic en diem les dades), mentre que els experimentalistes actuen sempre amb un nombre petit o relativament petit d'aquestes dades; d'aquests grups petits en diem una *mostra* de la població. De fet, Laplace ja havia aplicat aquella funció a grups petits de resultats obtinguts a partir d'observacions astronòmiques; també Gauss en féu ús en un nou mètode de càlcul d'òrbites planetàries (que aplicà a la localització de l'asteroide Ceres, el primer conegut, acabat de descobrir [1801] per l'astrònom de Palerm Giuseppe Piazzi [1746-1826] i tot seguit perdut) a partir només de tres determinacions experimentals.

1.18. APLICACIÓ A LA QUÍMICA DE L'ESTADÍSTICA MATEMÀTICA PER A MOSTRES PETITES

De la llei dels grans nombres i de la seva aplicació a la teoria de la probabilitat, Jakob Bernouilli (1654-1705), com ja hem dit abans, ja n'havia parlat (els seus nebots Nicolau [1697-1726] i Daniel [1700-1782] hi havien insistit). Jean el Rond d'Alembert (1717-1783), Jean-Baptiste Joseph Fourier (1768-1830) i Simon Denis Poisson (1781-1840) hi havien treballat també, a més dels esmentats Legendre, Laplace i Gauss. En conjunt, el tema resultava massa abstracte i massa intricat perquè els experimentalistes s'atreïssin a ficar-s'hi. Per tal que els químics entressin en el tractament científic dels errors experimentals, calgué destruir el tabú dels grans nombres, és a dir, calgué desenvolupar tècniques matemàtiques que permetessin adaptar la corba normal a un nombre limitat de dades. Prendre de dins d'una població una mostra petita introdueix una variabilitat en els valors estimats dels paràmetres que defineixen la corba normal: si es prenen diverses mostres, totes elles amb el mateix nombre de dades, les mitjanes aritmètiques de les dades que s'obtenen per a cadascuna de les mostres difereixen entre elles; les desviacions quadràtiques mitjanes també. Tant l'un com l'altre d'aquests paràmetres varien aleatòriament, en principi segons corbes de distribució normals, que seran diferents per a cada nombre diferent de dades contingudes en les mostres sotmeses a anàlisi estadística. Amb això, per a cada nombre tindrem valors diferents de la probabilitat de trobar un error donat dintre d'un determinat interval al voltant de la mitjana; per a una probabilitat prefixada l'in-

terval serà més ample com més petit sigui el nombre de dades a la mostra. No fou fins que disposaren de tècniques estadístiques aplicables a mostres petites i hagueren assimilat llur significat, que els químics i els físics experimentadors no començaren a sentir-se còmodes en el terreny de l'estadística matemàtica. Aquestes tècniques foren desenvolupades durant els primers decennis del segle present, com a resultat dels treballs de recerca de figures com la de Karl Pearson [26] o la de William S. Gosset (que publicà amb el pseudònim de *Student* [27] des del seu lloc de treball com a químic investigador de la fàbrica de cervesa Guinness, i fou un més en la galeria de científics il·lustres sorgits de la indústria de la cervesa, entre els quals hauríem de destacar James Prescott Joule [1818-1889] i Søren Peter Sørensen [1868-1939], que introduí el concepte de pH), o les de K. Smith [28], Ronald A. Fisher [29], E. S. Pearson [30], Frank Yates [31], M. S. Bartlett [32] o W. G. Cochran [33], entre d'altres, i d'alguns llibres pioners, com els de R. A. Fisher [34], el de G. Snedecor [35] o els de W. A. Shewhart [36] i d'altres, que no foren degudament apreciats fins anys després. Sembla ésser que, fora dels treballs realitzats els anys trenta per George Box als laboratoris de la Imperial Chemical Industry i per Frank Youden als del U. S. National Bureau of Standards, poca cosa més es féu en aquell temps en l'aplicació pràctica de l'estadística.

Els mètodes estadístics aplicables a mostres petites es caracteritzen per uns «criteris» mitjançant els quals els científics que, com els químics, només disposen de mostres d'aquest tipus, poden aprofitar tota la potència de diagnòstic que posseix l'estadística matemàtica. A partir d'un nombre petit de dades només podrem obtenir valors estimats de la mitjana i de la desviació estàndard, valors que guarden una certa relació amb els que correspondrien a la distribució normal, i als quals atorgarem un grau de confiança que serà funció del nombre de dades de la mostra. Aquests valors ens permetran d'avaluar algunes característiques de la població de dades que analitzem, no amb certesa, però sí amb un cert grau de probabilitat d'encertar. Així, per exemple, en el cas que el valor real de la variable sigui conegut, podrem decidir fàcilment si en el procediment de mesura utilitzat hem comès algun error determinat, la causa del qual caldrà cercar, identificar i eliminar si és possible, que gairebé sempre ho és. Si el valor real no és conegut, com sol passar, però amb algun patró podem construir una recta de calibratge, podrem obtenir també una indicació de l'error determinat (que mol-

tes vegades és degut a una manca de puresa del patró emprat). Podrem també comparar variàncies; això, per exemple, ens permetrà determinar, dintre d'un nivell de probabilitat, si la precisió d'un procediment o d'un operari o d'un laboratori és significativament diferent de la d'uns altres, i decidir en conseqüència quin és més precís. En camps concrets de la química analítica, per exemple en el de l'anàlisi de traces, en la qual resulta important la consideració del soroll de fons (que, en sentit estricte és, en química analítica, la variació dels resultats que s'obtenen en els assaigs en blanc realitzats repetitivament), l'estadística ens forneix un criteri per a saber si un resultat analític difereix significativament de la mitjana d'aquell soroll.

No hem de fer ara aquí l'inventari de les aplicacions que l'estadística matemàtica aplicada a mostres petites troba en la química. Hem de fer-hi forçosament, però, una referència històrica: la major part d'aquestes aplicacions foren desenvolupades pels científics esmentats a prop del començament de segle, i tingueren en aquell moment molt poca repercussió entre els químics. Quan, després de la Segona Guerra Mundial, les exigències tecnològiques i científiques i fins i tot les de les administracions públiques augmentaren fortament la pressió sobre els laboratoris d'anàlisi, i aquests disposaren dels nous instruments que permetien recollir les grans quantitats de resultats exigides, els químics analítics hagueren de recórrer als procediments estadístics de tractament i de reducció de les dades. És en aquest moment que la revista *Analytical Chemistry*, de l'American Chemical Society, publicà uns *reviews* exhaustius sobre aplicacions de l'estadística a la química analítica, redactats per G. Wernimont [37], i que aparegueren llibres de text o monografies (potser despullats de gran part del rigor matemàtic, però tractant de cobrir un objectiu concret: que el text fos assimilable pels químics pràctics, de manera que els fos possible d'aplicar directament els «criteris» esmentats abans). Són clàssiques obres aparegudes en aquests temps, unes de caràcter més general, com la de C. Eisenhart, Hastay i Wallis, de 1947 [38]; la de W. J. Youden, de 1951 [39]; la de W. J. Dixon i F. J. Masey, de 1951 [40]; la d'E. B. Wilson, de 1952 [41]; la de C. A. Bennett i N. L. Franklin, de 1954 [42]; la d'O. L. Davies [43]; la de John Mandel [44], i moltes més; altres de circumscrites a temes més específics, com la de William G. Cochran i Gertrude M. Cox [45] i la de G. M. Cox [46] sobre *disseny experimental*, la d'A. Wald [47] sobre *anàlisi seqüen-*

cial, la de W. B. Davenport i W. L. Root [48] sobre soroll. La ISO i la IUPAC es feren ressò, aquests mateixos anys, de la preocupació per aquests temes que s'havia estès pels laboratoris acadèmics i industrials. Més endavant, se sumaren als tractaments estadístics esmentats fins ara nous enfocaments derivats de l'aplicació de la teoria de la informació a l'art del mesurament, enfocaments que deriven dels textos de C. E. Shannon [49] i de K. Eckshlager [50].

Però, malgrat aquesta ampliació, tot seguit començà a manifestar-se la insuficiència de tots aquests plantejaments. O bé, expressat d'una altra manera, podem dir que tot seguit començà a veure's que l'aplicació de l'estadística podria obrir a l'experimentalista camps molts més amplis d'actuació sobre els senyals analítics procedents dels sistemes i sobre les xifres resultants del mesurament d'aquests senyals.

1.19. EL PAPER CANVIANT DE LA QUÍMICA ANALÍTICA: LA SEGONA MEITAT DEL SEGLE XX

Quan, després de tots els avanços en electrònica i en instrumentació de què hom disposà per a aplicar a la recerca química un cop acabada la Segona Guerra Mundial, foren afegides a l'arsenal del químic també l'automació i la informàtica, totes les branques de la disciplina, i l'analítica en particular, passaren a tenir un nou paper en el món productiu, tant el científic com l'industrial. Aquest nou paper feia insuficients els mètodes estrictes de l'estadística clàssica. Els nous conceptes aplicats en el desenvolupament de la instrumentació científica permetien l'obtenció de mesures en gran nombre i en temps relativament petit; aquestes mesures, que eren de qualitat homogènia (mentre el sistema de mesurament funcionés sense anomalies —d'aquí, doncs, naixia la necessitat d'un calibratge periòdic freqüent), eren també suficientment detallades per a contenir una quantitat d'informació més gran que la considerada necessària tradicionalment (per exemple, no és només la intensitat d'una ratlla espectral allò que un instrument determinat pot mesurar, sinó la variació de la intensitat amb la longitud d'ona en tota la secció transversal de la ratlla, o sigui, el perfil del pic espectral; l'instrument pot permetre l'obtenció de la primera derivada, o de la segona, o d'altres de superiors, d'aquest perfil i revelar-nos noves característiques del senyal que poden aportar informacions addi-

cionals). Els laboratoris han estat ocupats per instruments capaços de fornir resultats fàcilment i de pressa, i això ha produït no solament un canvi de la manera de treballar dels químics, sinó també un canvi conceptual del contingut i, sobretot, del paper de la química en la societat actual. En síntesi química, s'han desenvolupat programes automàtics o semiautomàtics de planificació de l'estratègia òptima; s'hi ha introduït el disseny previ de la fórmula i de l'estructura molecular òptimes per a cada finalitat o aplicació, gràcies al ràpid desenvolupament del coneixement de les relacions entre estructura o composició i propietats; la interpretació dels diversos tipus d'espectres avui disponibles ha esdevingut una tasca gairebé rutinària i ha permès no solament de conèixer amb detall els resultats d'una operació, sinó també de dirigir la recerca pels camins volguts. El control de processos i la modelització són àrees centrals d'interès en enginyeria química; control i modelització són també bàsics en química ambiental.

La química analítica, en particular, ha sofert canvis majors d'orientació [51a]. Ha deixat d'ésser una branca de la química només productora de resultats i s'ha convertit, segons molts crítics, en la branca encarregada de fornir informació. Gràcies a la multiplicitat d'eines i de tècniques de què disposa, i a la versatilitat dels seus esquemes conceptuals, pot orientar en el plantejament de problemes, i, sobretot, pot resoldre els problemes sobre informació química d'una manera eficient i apropiada per a permetre de prendre decisions als químics sintètics, als directors d'indústria, fins i tot als polítics. Els mesuraments es fan, doncs, a fi de donar els elements necessaris per a poder prendre decisions; encara que es facin simplement amb l'objecte només d'augmentar el coneixement o de millorar la comprensió d'un problema, contribueixen, en conseqüència, a prendre decisions millors. El compromís és recíproc: per tal que les decisions siguin correctes, cal informació correcta i calen, doncs, mesuraments correctes. Si sempre s'havia donat per descomptat que el químic analític treballa segons les regles més estrictes de l'art i obté resultats correctes, la multiplicitat d'objectius que avui ha de cobrir, per una banda, i, per l'altra, la internacionalització de l'activitat econòmica, que obliga a posar en contacte laboratoris heterogenis molt allunyats geogràficament, han fet necessari de procedir sistemàticament a l'avaluació i la validació dels resultats d'aquests laboratoris, de sotmetre a una acreditació objectiva i, diguem, oficial, els laboratoris mateixos, de disposar de

programes de contrast entre laboratoris, de patrons de referència i de procediments analítics estàndard, uns i altres de validesa internacional; tot plegat constitueix un conjunt d'activitats i un cos de doctrina que és molt més que un capítol nou de la disciplina acadèmica de la química analítica. La proliferació de laboratoris d'anàlisi a diferents nivells i la massificació de químics analistes de diferents graus de formació ha obligat a introduir uns codis d'actuació coneguts al nostre país amb el nom de *bonnes pratiques de laboratoire*, adaptació bon xic bàrbara de la denominació anglesa popularitzada per l'acrònim GLP, les quals representen la codificació d'allò que els mestres dels nostres mestres havien considerat el sentit comú i l'ofici del bon químic analista, però que ara s'han convertit en un altre capítol nou de la nostra disciplina, amb la pretensió infundada de posseir un contingut doctrinal.

1.20. LA QUIMIOMETRIA

Paral·lelament, i com a substrat sobre el qual s'ha anat bastint gran part d'això que ara hem enumerat, s'ha desenvolupat la quimiometria. El control seriós dels resultats a partir de les seves característiques pròpies, l'extracció de tota la informació que contenen, la filosofia del calibratge i de la validació, el disseny dels experiments per tal d'optimitzar l'obtenció dels resultats, la classificació o l'agrupació dels resultats d'acord amb les variables de què depenen, incloses les anomenades «variables latents», la detecció i avaluació d'aquestes variables latents, són les possibilitats, entre moltes d'altres, que es deriven de l'ús de la quimiometria.

La quimiometria ha estat definida com l'art d'extreure informació rellevant des del punt de vista químic de les dades produïdes en els experiments químics quantitius. Amb aquest fi, depèn fortament de l'ús de diferents menes de models matemàtics; comprèn coneixements d'estadística, d'anàlisi numèrica, de teoria de control, de recerca operativa, de teoria de la informació i, avui, de l'enginyeria del coneixement i de la intel·ligència artificial; en conjunt, de la matemàtica aplicada. Ara bé, és una branca de la ciència l'aplicació de la qual passa sempre per un punt bàsic: l'estructuració del problema químic de manera que pugui ésser expressat com una relació o un conjunt de relacions matemàtiques; de fet, que pugui ésser representat per un model matemàtic. Els problemes matemàtics que

cal resoldre després d'aquest primer pas solen ésser relativament senzills. La quimiometria, doncs, no és una branca de les matemàtiques; la quimiometria no pot ésser separada de la química; en realitat, ni tan sols pot esdevenir una branca de la química, sinó que és una part integrant de totes les branques tradicionals de la química [52c]. Se l'ha de considerar com a interfície indispensable entre la química, d'una banda, i la matemàtica aplicada, de l'altra.

La modelització, que ha estat utilitzada des de fa segles en física i en astronomia, no ho ha estat en química més que amb gran reluctància, sobretot en relació amb els «petits problemes immediats i quotidians» de la química analítica, i això ha estat causa de l'aparència d'empirisme extrem que té aquesta disciplina. El procés d'aprehensió científica passa per diverses etapes: *a*) construir un model, *b*) extreure'n teòricament conseqüències, *c*) dissenyar l'experiment per tal de contrastar les conseqüències i validar la conjectura modelada i *d*) analitzar els resultats. La quimiometria no solament facilita la realització d'aquests passos, sinó que ensenya els procediments per a fer-los d'una manera òptima.

De la prioritat atribuïda a la modelització neix una de les característiques que distingeixen la quimiometria de l'estadística clàssica [53]. De fet, un model químic (M) que relaciona diferents variables, X , determinades experimentalment, té associat un error, descrit per un model estadístic (E). Aquest error, E , descriu la variabilitat, el soroll, de les dades del model químic. Aquesta separació entre la «química» i el «soroll» es pot representar per: $X = M + E$ (és a dir, *dada* = *model químic* + *soroll*). Per a l'anàlisi de les dades químiques, el concepte de model + soroll proporciona un esquema més realista —i més senzill de manejar— que el que fa ús només d'estats ideals i lleis límits i recorre a factors de correcció, però també més realista que el purament estadístic que considera aleatori el total de la dada. Models empírics multivariants permeten el tractament conjunt de totes les variables (en contrast amb les relacions físiques o químiques tradicionals, que les prenen en consideració d'una en una), amb la qual cosa es descobreixen, si existeixen, les interaccions entre elles, els efectes sinèrgics i les sorprenents variables «latents».

El concepte de «població», que és d'importància primordial en estadística, no es pot aplicar en química més que forçant les coses. Encara que sigui un concepte útil en demografia i en genètica on els grups estudiats són molt nombrosos i retrobables, el seu ús en

química experimental sembla forçat, ja que una «població» de mostres per a anàlisi no ha existit mai, o una «població» de valors de pK_a tampoc; se'n pot parlar com a concepte abstracte però mai com a realitat existent. La quimiometria ens ensenya a treballar amb independència d'aquest concepte.

El nom de quimiometria fou introduït per Svante Wold [52a, b] el 1971, gairebé com un joc, tractant de cridar l'atenció dels avaluadors del Consell de la Recerca, de Suècia, sobre un projecte de treball per al qual sol·licitava finançament. A part de l'èxit que tingué el nom (i la qualitat del projecte, indubtablement) per a la finalitat prevista, l'ús d'aquest s'estengué ràpidament entre els que treballaven en l'aprofitament químic de la matemàtica; fou acceptat amb il·lusió per Bruce Kowalski, i el 1974 Wold i Kowalski fundaren la Chemometrics Society. Des d'aleshores, la quimiometria s'ha consolidat, s'ha estès, és aplicada a molts laboratoris acadèmics i industrials del món i és conreada a uns quants, que produeixen treballs de recerca bàsica que en reforcen l'estructura i n'amplien l'aplicabilitat. Fruit d'aquest desplegament són els diversos llibres de text que han anat apareixent sobre quimiometria en general, alguns d'ells molt sòlids [54-56], o sobre àrees concretes de la disciplina [57, 58]. Resten encara problemes que cal resoldre, uns de caire científic, per on circularan les recerques futures [59], altres de caràcter més aviat social, com pugui ésser el cert grau d'incomprensió envers el paper de la quimiometria romanent entre químics que es resisteixen a les novetats, o entre matemàtics especialitzats en estadística proclius a reaccions corporativistes de defensa del seu camp de treball, que creuen amenaçat [60].

El químic, ara, i no solament el químic analític, obté amb la màxima cura les mesures (perquè sap que els tractaments a què vol aplicar els nombres obtinguts exigeixen mesures de la qualitat màxima) i redueix rutinàriament el seu conjunt a una mitjana aritmètica i a una mesura de la dispersió, però després observa els resultats individuals i li entra el dubte de si n'hi ha algun de discordant, discrepant o aberrant en relació amb la resta (als resultats d'aquest tipus, els anglesos els donen el nom tan suggerent d'*outliers*); aplica uns criteris *ad hoc* per a decidir-ho, si cal rebutjar-lo ho farà i haurà de calcular novament els estadístics d'abans, que seran els resultats analítics finals si el problema plantejat era només una determinació analítica. Si no era aquest el cas, sotmetrà el conjunt de resultats a l'anàlisi quimiomètric que calgui, d'acord

amb els procediments establerts, el dels components principals, o el de reconeixement de models o de grups (procediment anomenat pel món *pattern recognition*); o bé tindrà un resultat d'una mesura que haurà de descobrir a quin dels clústers pertany entre els determinats anteriorment; o bé aplicarà alguna de les tècniques de «proporcionament» per establir la distribució proporcionada de contribucions de diferent origen en la mostra analitzada, conegudes les característiques mitjanes de les dels diferents orígens... Amb la potència de càlcul de l'ordinador personal a la punta dels dits, disposant òbviament dels programes adients, dels quals hi ha versions comercials [61], podrà fer i desfer fàcilment, com aquell que juga, amb el goig i l'alegria de qui se sent capaç, de qui sap fer allò que fa, que se sorprèn cada vegada de veure què resulta d'allò que sap fer... És el que anomenem el plaer de les xifres:

Talment un infant a escola és sorprès i meravellat quan descobreix la seva perícia intel·lectual a mesura que domina quantitats més grans de coneixements i assoleix una interpretació millor del món que l'envolta, així mateix el químic es complau quan penetra en els camps delitosos de la quimiometria, no solament quan hi entra per primera vegada sinó també quan s'hi passeja, descobrint a cada pas que fa perspectives noves, racons nous cada cop més fructífers, camins nous cap a regions desconegudes que s'entreveuen més fecundes que les ja fressades [51c].

Tal com ja van veure els esperits més lúcids de la Il·lustració, que el coneixement és instrumental i que de les coses només podem conèixer-ne les regles de comportament susceptibles de mesura, idea que la generalitat del comú no va acceptar i que entre científics posteriors va semblar que s'oblidava, ara l'activitat quimiomètrica ens fa patent que, siguin com siguin les coses, el màxim a què nosaltres podem aspirar és a representar-les per models, com més detallats millor, com més ajustats als comportaments mesurats del sistema millor, però sempre amb un component aleatori d'aquestes mesures no susceptible a altres tractaments que no siguin els estadísticoquimiomètrics. Hem substituït les «lleis» pels «models», i la «veritat» ens queda sempre més enllà, en esferes o en racons inasequibles.

REFERÈNCIES

1. SZABADVÁRY, Ferenc. *History of Analytical Chemistry*. Traducció de G. Svehla. Oxford: Pergamon, 1966. (Internatl. Series of Monographs in Analytical Chemistry; 12)
2. PEREIRA, Michela. *L'oro dei filosofi, saggio sulle idee di un alchimista del Trecento*. Spoleto: Centro Italiano di Studi sull'Alto Medioevo, 1992. (Biblioteca di Medioevo Latino; 7)
3. MILLÀS VALLICROSA, Josep M. *Assaig d'història de les idees físiques i matemàtiques a la Catalunya medieval*. Barcelona: Estudis Universitaris Catalans, 1931. [Hi ha una edició facsímil a la Biblioteca Clàssics de la Ciència, núm. 1, d'Edicions Científiques Catalanes/CIRIT, Barcelona 1983, amb un pròleg de Joan Vernet, p. 5-13]
4. BERGADÀ, Domingo. «La Matemàtica Renacentista. La Física Renacentista. Las nuevas tentativas de síntesis». A: FELIP, Cid. *Edad Moderna*. Barcelona: Planeta, 1979. (Historia de la Ciencia; 1), p. 102-166.
5. STRUNZ, F.; BUGGE, Günther [ed.]. *Das Buch der grossen Chemiker*. 4a ed. Weinheim: Verlag Chemie, 1974. Vol. 1, p. 32-41 (Albert el Gran), p. 42-51 (Roger Bacon), p. 52-59 (Ramon Llull). [Reproducció inalterada de la primera edició de 1929]
6. TATON, René [ed.]. *Historia general de las ciencias*. Traducció al castellà de M. Sacristán. Barcelona: Ediciones Destino, 1971 i 1973. a) *La ciencia moderna*. Vol. II, p. 146-154. b) *La ciencia contemporánea: El siglo XIX*. Vol. III, p. 101-108.
7. JACOBI, Jolande [ed.]. *Paracelso, textos esenciales*. Traducció de Carlos Fortea. Madrid: Ediciones Siruela, 1995, p. 129. (La Biblioteca Sumerqida; 9)
8. JUNG, C. G. «Paracelsus as a spiritual phenomenon». Traducció de R. F. C. Hull. A: *The Collected Works of C. G. Jung*. Vol. 13: *Alchemical Studies*. Londres: Routledge and Kegan Paul, 1967, p. 109-189.
9. AGRICOLA, Georgius. *De Re Metallica*. Traducció de H. C. Hoover i L. H. Hoover. Nova York: Dover Publications, 1950.
10. LUSA, Guillermo. «Nacimiento del método científico». A: FELIP, Cid [ed.]. *Edad Moderna*. Barcelona: Planeta, 1979. (Historia de la Ciencia; 1), p. 167-182.
11. PARTINGTON, J. R. *A History of Chemistry*. Londres: Macmillan, 1961 i 1964. a) Vol. II, p. 209-241. b) Vol. IV, p. 719-724.
12. HEILBRON, J. L. «Introductory essay». A: FRÄNGSMYR, T.; HEILBRON, J. L.; RIDER, R. E. [ed.]. *The quantifying spirit in the 18th century*. Berkeley: University of California Press, 1994, p. 1-23.
13. RIERA I TUÈBOLS, Santiago. *Ciència i tècnica de la Il·lustració: Francisc Salvà i Campillo (1751-1828)*. Barcelona: Edicions de la Magrana, 1985. (Els Orígens; 14), p. 229-246.
14. PAPP, Desiderio; BABINI, José. «El siglo del Iluminismo». A: MIELI,

Del plaer dels sentits al plaer de les xifres

- Aldo [ed.]. *Panorama General de la Historia de la Ciencia*. Vol. 8. Buenos Aires: Espasa-Calpe Argentina, 1955.
15. ECO, Umberto. «Conversación con Diderot». A: FURBANK, P. N. *Diderot: Biografía crítica*. Traducció al castellà de M. T. La Valle. Barcelona: Emecé, 1992, p. 11-19.
 16. KAHANE, Ernest. «Lavoisier, l'académicien». A: *Lavoisier, pages choisies*. Milà: Mondadori, 1976. [Versió italiana d'Adolfo Quilico]
 17. SOLOVIEV, Yuri I. *L'evoluzione del pensiero chimico del 600 ai giorni nostri*. Milà: Mondadori, 1976. [Versió italiana d'Adolfo Quilico]
 18. HEILBRON, J. L. *Weighing imponderables and other quantitative science around 1800*. Berkeley: University of California Press, 1993. (HSPS, Historical Studies in the Physical and Biological Sciences; supl. al volum 24, primera part)
 19. CROSLAND, Maurice. *Historical studies in the language of chemistry*. Londres: Heinemann, 1962, p. 153-167, 170-171.
 20. LUNDGREN, A. «The changing role of numbers in the 18th century chemistry». A: FRÅNGSMYR, T.; HEILBRON, J. L.; RIDER R. E. [ed.]. *The quantifying spirit in the 18th century*. Berkeley: University of California Press, 1994, p. 245-266.
 21. OSTWALD, Wilhelm. *L'évolution d'une science: La chimie*. Traducció de Marcelo Dufour. París: Flammarion, 1909.
 22. BROCK, William H. *The Fontana History of Chemistry*. Londres: Fontana Press (Harper-Collins Publ.), 1992.
 23. a) SIEGFRIED, Robert. «The chemical revolution in the history of chemistry». *Osiris*, 4, 2a sèrie (1988), p. 34-50. b) MCEVOY, John G. «Continuity and discontinuity in the chemical revolution». *Osiris*, 4, 2a sèrie (1988), p. 195-213.
 24. BERNAL, John D. *Science in History*. Londres: C. A. Watts and Co., 1954. [Versió catalana de J. Solé Tura amb el títol d'*Història social de la ciència*, Barcelona, Edicions 62, 1967, vol. 1, p. 379-399]
 25. LOTHIAN, G. F. *Absortion spectrophotometry*. Londres: Hilger and Watts Ltd., 1949, p. 11-15, 105-142.
 26. PEARSON, Karl. *Phil. Mag.*, 5 (1900), p. 157.
 27. GOSSET, W. S. (*Student*). *Biometrika*, 6 (1908), p. 1-25.
 28. SMITH, K. *Biometrika*, 12 (1918), p. 1.
 29. FISHER, Ronald A. *Proc. Internatl. Math. Congr.* (1924), p. 805.
— *Metron*, 5 (1926), p. 90.
 30. PEARSON, E. S. *Biometrika*, 23 (1931), p. 114.
 31. YATES, Frank. *Emp. J. Exptl. Agric.*, 1 (1933), p. 129.
— *J. Agric. Sci.*, 23 (1933), p. 108.
— *J. Agric. Sci.*, 26 (1936), p. 301 i 434.
— *J. Roy. Statist. Soc. Suppl.*, 2 (1835), p. 181.
 32. BARTLETT, M. S. *J. Agric. Sci.*, 26 (1936), p. 488.
— *Proc. Royal Soc.*, A 160 (1937), p. 268.
— *J. Roy. Statist. Soc. Suppl.*, (1937), p. 158.

33. COCHRAN, W. G. *J. Roy. Statist. Soc. Suppl.*, 4 (1937), p. 233. COCHRAN, W. G.; WATSON, D. J. *Emp. J. Exptl. Agric.*, 4 (1936), p. 69.
34. FISHER, R. A. *Statistical Methods for Research Workers*. Edimburg: Oliver and Boyd, 1925. [Hi ha una 11a edició de 1950]
— *The design of experiments*. Edimburg: Oliver and Boyd, 1929. [Hi ha una 4a edició de 1949]
35. SNEDECOR, G. *Statistical Methods*. Ames (Iowa): Iowa State College Press, 1929. [Hi ha una 4a edició de 1948]
36. SHEWHART, W. A. *Economic Control of Quality of Manufactured Product*. Princeton: Van Nostrand, 1931.
— *Statistical methods from the viewpoint of quality control*. Washington: Graduate School. U. S. Dept. of Agriculture, 1939.
37. WERNIMONT, G. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 18 (1946), p. 587.
— *Anal. Chem.*, 23 (1951), p. 1572.
38. EISENHART, C.; HASTAY; WALLIS. *Selected techniques of statistical analysis*. Nova York: McGraw-Hill, 1947.
39. YOUNDEN, W. J. *Statistical Methods for Chemists*. Nova York: Wiley; Londres: Chapman and Hall, 1951.
40. DIXON, W. J.; MASEY, F. J. *Introduction to statistical analysis*. Nova York: McGraw-Hill, 1952.
41. WILSON, E. B. *An introduction to scientific research*. Nova York: McGraw-Hill, 1952.
42. BENNETT, C. A.; FRANKLIN, N. L. *Statistical analysis in chemistry and the chemistry industry*. Nova York: Wiley, 1954.
43. DAVIES, O. L. [ed.]. *Design and analysis of industrial experiments*. 2a edició. Nova York: Hafner, 1956.
44. MANDEL, John. *The statistical analysis of experimental data*. Nova York: Interscience, 1964.
45. COCHRAN, William G.; COX, Gertrude G. M. *Experimental designs*. Nova York: Wiley, 1950. [Hi ha una edició facsimil de la 2a edició, de 1957, publicada el 1992 dins la col·lecció Wiley Classics Library, de l'editorial Wiley-Interscience]
46. COX, Gertrude G. M. *Planning of Experiments*. Nova York: Wiley, 1958.
47. WALD, A. *Sequential analysis*. Nova York: Wiley, 1947.
48. DAVENPORT, W. B.; ROOT, W. L. *An introductory to the theory of random signals and noise*. Nova York: McGraw-Hill, 1958.
49. SHANNON, C. E.; WEAVER, W. *The mathematical theory of information*. University of Illinois Press. *Urbana*, 1949.
50. EKSCHLAGER, K.; STEPANEK, V. *Information theory as applied to chemical analysis*. Nova York: Wiley, 1979.
51. CASASSAS, Enric. a) «Els fonaments canviants de la química analítica». *Butlletí Soc. Cat. Ciènc. Fís., Quím. i Matemàt.*, 4, 2a època (1985), p. 27. b) «Introductory address». A: *6th Internatl. Conference on Chemometrics*. Tarragona: juny 1996. c) «Foreword». A:

- Proceedings*. Tortosa: International School of Chemometrics, juny 1989.
52. a) WOLD, Svante. *Kemisk Tidskrift*, 3 (1972), p. 34. b) WOLD, Svante. *Svensk Naturvetenskap*, 200 (1974). c) KOWALSKI, Bruce. *Chem. Inform. and Comp. Sci.*, 15 (1975), p. 201.
 53. WOLD, Svante. *Chemom. Intell. Lab. Systems*, 50 (1995), p. 109-115.
 54. MASSART, D. L.; DIJKSTRA, A.; KAUFMAN, L. *Evaluation and optimization of laboratory methods and analytical procedures*. Amsterdam: Elsevier, 1978.
 55. SHARAF, M. A.; ILLMAN, D. L.; KOWALSKI, B. R. *Chemometrics*. Nova York: Wiley, 1986.
 56. MASSART, D. L. [et al.]. *Chemometrics, a textbook*. Amsterdam: Elsevier, 1988.
 57. DEMING, S. N.; MORGAN, S. L. *Experimental design: A chemometric approach*. Amsterdam: Elsevier, 1987.
 58. TAULER, Romà. *Anàlisi de mesclres mitjançant resolució multivariant de corbes*. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, 1997. (Arxius de les Seccions de Ciències, Secció de Ciència i Tecnologia; 113).
 59. GELADI, Paul; SMILDE, Age. *Chemom.*, 9 (1995), p. 1-2.
 60. BROWN, Steve D. *Chemom. Intell. Lab. Systems*, 30 (1995), p. 49-58.
 61. FORINA, M. [et al.]. *PARVUS, an extendable package of programs for data exploration, classification and correlation*. Elsevier-Scientific Software. Amsterdam, 1988.