

Excmo. Sr. Director
Excmos. Srs. Académicos
Señoras y señores:

Mis primeras palabras, vayan como expresión de agradecimiento, a esta Ilustre Corporación, que en el día de hoy, con gran solemnidad abre sus puertas para recibirme, y deseo singularizar en ellas a los Excmos. señores Académicos, D. Pablo Sanz Pedrero, D. Antonio Doadrio López y D. Arturo Mosqueira Toribio, que gentilmente depositaron su confianza en mi persona, para presentarme y avalarme, éste último ha tenido la atención de contestar a mi discurso de presentación, como demostración de una amistad sincera de muchos años. Mis tres valedores, conocen de mis méritos y flaquezas, pues no en balde han sido mis maestros y superiores, y ello les exorna de una gran magnanimidad y condescendencia para conmigo.

Deseo repetir las manifestaciones, que hice en éste mismo lugar, al recibir la Medalla de Académico Correspondiente, en reiterar mi reconocimiento a todos los Excmos. Srs. Académicos que apoyaron la propuésa de mi presentación.

Cuando en el devenir del tiempo, surge un evento transcendente en la vida de las personas, y éste para mi lo es excepcional, es bueno hacer una reflexión, que como decía Menandro "el fruto más dulce a recoger en esta vida es el del reconocimiento" y por lo tanto deseo hacer una recapitulación para verterlo a todos mis deudos y amigos. En el sentido de reconocer a mis queridos padres, que iniciaron en mí el vector de la ilusión por la vida enmarcada en el honor y en el estudio. A mis primeros maestros que me ayudaron a subir los peldaños del conocimiento, a la

inefable figura de D. Eduardo Gálvez, tutor y mentor mío durante mis años de juventud, del que aprendí a amar y reconocer la belleza de las Ciencias Experimentales. Posteriormente a mis profesores universitarios tanto de la Universidad de Zaragoza como de la de Madrid, y de ésta última algunos aquí aún presentes, que me honran con su cálido acogimiento y de los ausentes quiero recordar especialmente al Prof. Portillo, que amablemente accedió a admitirme como alumno interno en su Cátedra, junto con mi entrañable amigo y compañero el Dr. D. Amadeo Llano Gómez, con el que convivimos juntos las vicisitudes de nuestros estudios, permitiéndonos acercarnos a los trabajos de investigación que entonces desarrollaban los Excmos. Srs. D. Pablo Sanz Pedrero y D. Manuel Ortega Mata, con éste último es con el que posteriormente comenzaría mi Tesis Doctoral, y que luego he seguido sus pasos apoyando su gran obra de creación de la Facultad de Farmacia de Alcalá de Henares.

Con estas reflexiones, uno se percibe de la contingencia temporal, y sobre todo de que en todas las etapas pequeñas importantes y trascendentes de la vida, siempre he encontrado la persona que en el momento adecuado me ha ayudado, por lo que uno concluye que el concepto teológico, de la Comunión de los Santos, es una realidad tangible en la vida cotidiana, pues vivimos inmersos en un tejido de relaciones, cuya trama y urdimbre se enlazan en la conjunción de los afectos y las colaboraciones. Yo debo humildemente, confesar, que he sido beneficiario de estos dones, y ello me obliga a participar con mi aporte a este bien generalizado, de aquí, mi resuelta decisión de colaborar, en las tareas que me sean encomendadas dentro de la Academia, sin desmayar en los desvelos en los que tengo ahora puesta mi dedicación, al servicio de la formación de la juventud dentro de la Universidad.

Quiero destacar las precisas y sabias orientaciones que me infundió el Excmo. Sr. D. Enrique Otero en mi trayectoria universitaria, cuando convivimos en la Ciudad Condal, ciudad en donde he dejado un grupo de muy queridos amigos y excelentes profesores, el Dr. D. Jorge de Bolós,

el Dr. D. Oriol Valls, y la Dra. Asunción Alsina, actualmente Catedráticos de aquella Universidad y que junto con la Dra. Manolita Castillo y el Dr. D. Serafín García constituyeron un grupo muy eficaz de trabajo, y con el que aprendí muchas ideas que han servido para modelar mi actitud universitaria, habiendo fundado la escuela de Optica Oftálmica y Acústica Audiométrica a la que me dediqué con gran empeño y mucha ilusión.

Mi andadura profesional, comenzó dentro del cuerpo de Farmacia Militar del que guardo una inmensidad de gratos recuerdos, tanto de circunstancias como de personas y situaciones, como en el Sáhara y en el Instituto Farmacéutico del Ejército en donde tuve la feliz coincidencia de encontrarme con el entonces comandante D. Arturo Mosqueira, con el que junto a otros ilustres compañeros como D. Manuel Iglesias Casado actualmente General del Cuerpo y D. José Llama a los que expreso mi agradecimiento por la amistad, colaboración y ayuda que siempre me brindaron.

No querría olvidar de citar dentro de este panel de agradecimientos a las personalidades que constituyeron el Instituto de Metrología de la Comisión Permanente de Pesas y Medidas, al que tuve el honor de pertenecer y cuyo Director Sr. Cadarso, que gentilmente asistió a mi toma de posesión de Académico Correspondiente hoy ya no está entre nosotros, aunque estimo que su deseo hubiera sido participar en este acto, y a cuya memoria rindo un homenaje de gratitud.

De mi breve estancia en Valencia resalto la persona del Dr. D. Jose Luis Moreno que me deparó junto con sus colaboradores una cariñosa y cálida asistencia.

En mi actual dedicación en la Universidad de Alcalá de Henares y en la responsabilidad que en este momento ostento, debo de generalizar que soy deudor de gratitud ante los compañeros, profesores, personal de servicio, administración, alumnos, y especialmente hacia mi equipo

decanal, y a nuestra leal secretaria Dña. Bertha Argüeso así como también de las personas que en estos momentos y en pretéritos estuvieron en diversos puéstos de responsabilidad en la Universidad, y cuya enumeración abarcaría todos los estamentos de la misma.

Y por último, y no por que sea menos trascendente, quiero proclamar el profundo afecto hacia mi familia, tanto la ausente como la aquí presente, singularizando a mi querida esposa que me apoya con gran fé y entusiasmo en todas mis singladuras.

Puedo concluir con todo ésto, como dice el refranero, que la gratitud debe clasificarse entre los placeres, este para mi y en este momento es desbordante.

Pero de otra parte, hay un contrapunto de amargura en este acto,pués la continuidad en la ostentacion de la medalla ,ha supuésto la desaparicion de un amigo, ya que la Divina Providencia y la aquiescencia de sus excelencias, me lleva a suceder en esta Academia a mi querido maestro D. Lorenzo Vilas López, que para mi personalmente, y dentro de mi etapa de estudiante, me apoyó como padre espiritual, en todas mis lógicas y naturales incertidunbres, ayundándome a formar un carácter de enriquecido talante espiritual y proyección ética y moral.

D. Lorenzo fué hombre de recio caracter aragonés, aunque nacido en Barcelona. Fué un espejo de serenidad, sensatez y prudencia, en la resolución de todos los problemas que pasaban por sus manos, que fueron muchos, en los momentos de la consolidación de los nuevos planes educativos, al inicio de esta segunda mitad de siglo. Lo recuerdo, como muchos de mis compañeros de estudio, con un estilo de profesor ameno, de talante abierto, que trasmitía el mensaje científico, edulcorado con la anécdota, lo que permitia al estudiante afianzar de forma biunívoca una cosa con otra.

Comenzó su andadura docente ganando por oposición la cátedra de enseñanza media en la ciudad de Logroño, en la especialidad de Química Agrícola, lo que le hizo orientar sus miras científicas hacia la agricultura, y ciencias afines como la edafología, en la que investigó sobre microorganismos de la rizosfera, en la producción de formas L de microorganismos del suelo, es decir en orientación primordial sobre temáticas de microbiología edafológica.

Esto le llevó a estancias, como el pensionado en la Escuela Politécnica de Zurich, y a poder visitar centros de investigación dentro del área de la microbiología en EE UU, en todos los países de Europa Occidental y además en diversos de Sudamérica, así como algunos del cono sur africano.

Alcanzó por oposición la Cátedra de Microbiología de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Madrid, así mismo fué Vicedirector del Instituto de Edafología y Fisiología Vegetal C.S.I.C. y Jefe de la Sección de Microbiología del mismo, y posteriormente, Director del Instituto Jaime Ferrán de Microbiología, lo que le permitió crear el ambiente, y el acopio de medios para que fructificaran las vocaciones de ilustres investigadores, ahora académicos y también fecundos profesores universitarios, que han constituido una escuela microbiológica difundida por todo el ámbito nacional.

Como profundo conocedor de los entresijos de la enseñanza, fué reclamado por la administración, para desempeñar el cargo de Director General de Enseñanza Media, puésto al que dedicó todo su leal saber y entender. Siendo el que propició la modernización de los planes de estudio, el incremento sustancioso de las plantillas de catedráticos de Instituto, así como la programación de un ambicioso plan de construcciones de centros por toda España, y que tuvo la fortuna de ver culminados en gran parte. Todo ésto sin duda alguna constituyó, el germen de renovación cultural e intelectual de nuestro País.

Todas éstas actividades y muchas más, fueron el quehacer de D. Lorenzo Vilas, y por las que en justo aprecio le fueron concedidas condecoraciones y prebendas honoríficas, como la Gran Cruz del Mérito Civil, la Encomienda de Isabel la Católica, la de Alfonso X el Sabio, y la pertenencia a la Orden de la Mehdauia del Reino de Marruecos.

Y como se expresaba en el discurso de contestación, el Excmo. Sr. D. Angel Santos al de ingreso de D. Lorenzo Vilas, encuadrándolo en el concepto de intelectual por la realidad de los méritos sobresalientes que poseía D. Lorenzo, pues le incumbía la misión de estudio, de creación, de investigación de la Ciencia y la de transmisión de su saber, y todo ello lo cumplió con creces. También en este contexto se denomina al Prof. Vilas como al hombre que viajó por tres continentes, pues bien, de todo ese acerbo cultural que captó, le permitía una extraordinaria amenidad en sus disertaciones científicas, como ya he comentado antes, además el poseer el don y el dominio de siete lenguas incluyendo el ruso, le permitió en un viaje a la U.R.R.S.S. relacionarse con sus gentes, cuyo exponente fué la maravillosa y amena conferencia que dió en esta propia Academia.

Lo mismo que en su día le dijo D. Angel Santos, que la Academia se sentía contenta por recibirle, hace aproximadamente dos años se sintió entristecida por perderle. En estos momentos estoy abrumado por la osadía de pretender ostentar su Medalla, pero de la misma forma que me expresé en anterior ocasión tengo la confianza de que el cielo y la buena voluntad de mis compañeros de Academia me permitan arrostrar este trance.

Elección del tema

Al tomar la decisión de elegir un tema para el discurso protocolario de ingreso, como Académico de Número de esta Docta Institución, pensé en algunos de los temas propios a los que he dedicado parte de mi actividad investigadora, y sobre los que me encuentro más familiarizado. En un reciente acto, cuando fui investido Académico Correspondiente, y en este mismo lugar, me dediqué a exponer los conceptos metroológicos dentro del campo de la Biología, allí justifiqué que mi atención a la metrología científica me permitía ver, con una especial orientación los problemas biológicos. Y en este caso, no queriendo soslayar esta primera visión en la orientación de mi tema, y justamente, en consonancia con las aportaciones que he hecho en cinética química, al campo de la estabilidad de medicamentos, me ha parecido congruente que dedicara el tema de mi discurso, a una magnitud, tan transcendente para el hombre y su entorno, como es la magnitud TIEMPO.

En las escuelas filosóficas griegas, se debatieron los conceptos de permanencia y de cambio. Y así, la escuela de Parménides, estableció la inmutabilidad del ser como permanente, negando todo transcurso temporal, como fenómeno ilusorio. En contraposición a ésto, se considera el cambio, o todo lo que es mutable, que es en el fondo, la definición del tiempo, en la concepción física de Heráclito, que nos presenta al hombre, y a la naturaleza, inmersas en un proceso constante de avance, en un devenir insosegado, que aboca a un todo infinito de carácter superior, que da sentido orden y justicia a toda la naturaleza. Así pues, la vida del hombre, no es más que un instante pasajero en toda aquella infinita actividad.

Dice Heráclito, que el tiempo es un niño que juega a los dados, el hombre no es más que como una leve pluma movida por el viento, el cual en su ir y venir alocado está siguiendo una trayectoria prefijada, que es el futuro. Como se ve, no se perfila ningún horizonte esperanzador y confortante en la propia vida.

En cambio para Parménides, nos presenta sólo un horizonte de eternidad fría e invariable, como la existencia de un ser alejado de toda la problemática cosmológica, en la que la vida humana y su tiempo casi carecen totalmente de sentido, es decir nos aboca a la figura de la nada, a un nihilismo práctico.

Platón considera, que en lo eterno e inmutable, está la absoluta verdad, la idealidad. Entonces la vida misma por temporal, es sólo una ilusión, y nuestra existencia cotidiana no es más que impedimento, que nos aparta de esta idea suprema del bien.

Este planteamiento, al no llevarnos a una transcendencia sublimadora, nos aboca a un pesimismo, que trasciende dentro de la civilización oriental. Es en cambio, en el famoso estagirita Aristóteles, el que aúna la función de movimiento, y establece que el tiempo es concomitante con la medida del movimiento, en relación con el antes y el después. Perfila que la culminación a la que se propende, es la que se orienta a Dios como aspiración inevitable, creando una esperanza de nuestra agitada temporalidad, es un primer atisbo de una filosofía pre-cristiana.

Llegamos pues, a un conocimiento del tiempo o existencia de nuestra vida, con un punto de mira absurdo. Por lo tanto, podemos deducir que esta oscuridad presentada por los peripatéticos en puntos tan básicos, no permite consolidar el fundamento de nuestra conducta temporal, y que su ética resulta insuficiente, desde las mismas bases creadoras.

Una mayor proyección alcanzó, la doctrina ética que más impresionó al helenismo, la exportaron los griegos por toda la cuenca del

mediterráneo, fue el estoicismo. En donde tenía que refinarse el alma, en un ideal digno del hombre superior o sabio, que hallaba la serenidad del estoico, a través de una profunda reflexión sobre el devenir universal. En el que hay un "logos" como gobernador y regulador del cosmos, providente y providente del que nadie escapa. Da pie, a la existencia de una razón consolidada e inimitable que rige todo el ser y el acaecer, y de la cual, es imposible resistirse. En este sentido, el hombre estoico si quiere hallar la paz (apatía) debe, ante todo, vivir conforme a la razón, sino luchará toda su vida en una batalla pírrica y estéril. Esto le lleva a decir a Marco Aurelio, que había aprendido las bases del estoicismo: "Oh mundo, yo quiero lo que tú quieras". Para el hombre estoico, en su fatal paso por el tiempo, se percata de que no hay más remedio que acatar el orden de la naturaleza, frente al cual todos los hombres son iguales. Y así actúa sin esperanza, ni terrena ni ultraterrena, solo movido por la inutilidad de resistirse, tomando la postura de revestirse de una imperturbabilidad, haciéndose fuerte, frente a las futilidades y placeres desosegantes y engañosos del mundo, situación de "sustine" e "abstine", siendo el exponente máximo, los famosos reyes mendigos, como podría llamarse a esos hijos de los cínicos, que como Diógenes viven orgullosos y llenos de superioridad, aún revestidos de andrajos y escondidos en toneles.

El estoicismo, que afirmaba solemnemente la igualdad del hombre, ciudadano del mundo, creaba una ética sin amor y sin salvación. No consiguiendo la visión de fraternidad del concepto de caridad cristiana.

Con los neoplatónicos volvemos a una solución extranatural y salvífica, al misticismo que de alguna forma arrebató esa desahuciada visión de la vida. Así Plótino cifra la realidad verdadera, no en este tiempo engañoso de la existencia sobre la Tierra, sino en el espíritu, en el "Uno" de Platón, al que todo debe regresar. Entendiendo, que la naturaleza en sí es degeneración, y en cambio hay que salir de ella para volver al espíritu, llegando al extremo de que Plotino se avergüenza hasta de tener cuerpo. Esta conversión, ha de hacerse en etapas sucesivas de purificación

contemplativa y estática, empleando entonces el tiempo, como en un camino que se acerca o se aleja de la Divinidad ó Uno de Platón.

El tiempo, es como el impulso hacia el infinito, si nos acercamos hacia él como positivo, ó si nos alejamos como negativo. Esta nueva ética, creada con esas bases, es una negación del humanismo, y por éste éxtasis de salirse de esta situación, crea como meta la destrucción de la persona humana. Todo ello, es un ir y venir zigzagueante sin encontrar la verdadera fórmula de la salvación, es como si un barco va y viene intentando pasar un estrecho y no encuentra la salida natural, que ha de llegar justamente con el Cristianismo; en donde aparece el tiempo como concepción optimista y sublimadora, encardinando la figura del hombre, como un ser que aparece en el tiempo, surgido de la nada por el poder creador de Dios.

Es una singularidad, el que Aristóteles defina el tiempo, como el "Numerus Motus" (número del movimiento), lo que presupone la existencia de un móvil, es decir de algo que se modifica, que cambia y que se altera, que puede ser la propia mutación esencial del mismo ser.

La definición aristotélica, interpretada por L. Rodín (1) en "El pensamiento griego y los orígenes del espíritu científico", oculta una segunda cuestión, por la que se debería analizar la estructura del ser, para el que resulta esencial contar con el tiempo, y a su vez medirlo. Y se pregunta, ¿por qué para el hombre es esencial contar con el tiempo?. Y es que la propia temporalidad de la esencia del hombre, es lo que le hace, que tenga que forzosamente contar con el tiempo. Dado que a lo largo del tiempo, se suceden todos los hitos de la vida del hombre, en su propia experiencia personal, y en el análisis retrospectivo de los hechos, se percibe del concepto del tiempo, especialmente del tiempo pasado.

Por ello, la misma esencia del hombre, es la que se pone en juego al preguntarse por su temporalidad, que le hace en origen contar con esta

magnitud, por ser un ser proyectado hacia un Ser necesario y excelso, es decir a la Eterna Divinidad.

De esta manera, en el ámbito del mundo sólo el hombre y para el hombre se plantea la cuestión de Dios, ya que entre los seres de la naturaleza, sólo el hombre puede sentir esta llamada, manejarla en su libre albedrío, aceptarla o rechazarla.

El paso del tiempo, el devenir de los seres, sus mutaciones y cambios, ha sido una cuestión formulada por los filósofos que, desde Aristóteles a Bergson han ido planteándose de forma diversa, estas cuestiones. Claro está que el concepto de tiempo físico no solo le incumbe e implica al hombre, pues en el universo ya los entes del mismo transcurrían, cambiaban y se sucedían, incluso antes de la aparición del mismo. Esta pregunta, se convierte en un matiz filosófico, cuando alcanza la realidad de la existencia humana. El concepto de eternidad, como contrapunto al del tiempo que transcurre, marca al hombre de una manera singular, quedando aclarada por las concepciones filosóficas de San Agustín, ya que en toda la escolástica, no se encuentra, la pregunta filosófica sobre el tiempo de concepción aristotélica, para abordar los problemas que habían de constituir la cosmología racional, sino solamente en la cuestión teológica de la eternidad de Dios y la temporalidad de sus criaturas.

La propia temporalidad del hombre, y el transcurrir de las cosas a su alrededor, le hace darse cuenta de su carácter efímero, por lo que es consciente de la existencia del tiempo. Leemos en las Confesiones, Libro XI, cap. X y XII (2) la pregunta ¿qué hacía Dios antes de que hiciese el Cielo y la Tierra? la respuesta indica que no había antes, pues en la eternidad no existe anterioridad ni posterioridad, el tiempo sólo se da con la creación, esto es con los seres temporales. Así, coincide con la idea aristotélica de que el tiempo es un accidente complejo y difícil de interpretar, como el mismo San Agustín dice: "Si nadie me lo pregunta yo

lo sé para entenderlo, pero si quiero explicárselo a quien me lo pregunta, no lo sé para explicarlo" (Confesión X, cap. XIV). (3)

Para San Agustín, el pasado y el futuro no tienen realidad intrínseca, fuera de la mente del hombre. Y únicamente, gracias a las facultades de la memoria, y la imaginación, podemos hacer presente el pasado y el futuro. Así, con el recuerdo se hace presente lo pasado, y con la imaginación se hace lo venidero. Por ello San Agustín escribe: "En la memoria se hacen presentes las cosas pasadas, con la contemplación rememoramos las presentes, y las podemos analizar, y las futuras se nos hacen presentes con la espectación. (Libro XI, Cap. X) (4).

De esto, se induce que para San Agustín, el presente es lo fundamental, lo que podríamos llamar la "odiernidad", es decir "el momento actual". Y de aquí, que más adelante pueda exclamar, que el espíritu "es la medida del tiempo", pues es lógico que únicamente la capacidad memorativa e imaginativa, pueden enlazar los tres momentos temporales, y solo en la conciencia del hombre.

Desde los conceptos aristotélicos, -en los que el tiempo está enmarcado junto con el espacio, y el movimiento, en un ámbito físico,- nos introducen en un concepto dinámico del tiempo, al considerarlo como la medida del movimiento, en el equilibrio del antes y el después. Para el estagirita, el tiempo es inconcebible sin el movimiento y así se expresa "Tempus igitur non est motus, nisi quatenus motus numerum habet", estableciendo la íntima correlación entre el tiempo y el movimiento. Para él, no existe el tiempo sin el cambio o la mutación, si no hay alteraciones, o no las percibimos en nuestro pensamiento, no tenemos idea del tiempo. En la filosofía tomista intuimos el mismo planteamiento, en donde se establece la deducción de la eternidad de Dios basándola en su inmutabilidad.

Para Aristóteles, como para Santo Tomás, sólo hay un movimiento, que rige a los demás, el de la esfera de las estrellas fijas, como movimien-

to rey, sobre todos los otros que son imperfectos, y su tiempo es por tanto privilegiado frente a los demás. De ésta forma escribe: "Así como el movimiento, especialmente el circular, y cada cosa se mide por una cosa única de su misma naturaleza, las unidades por una unidad" (con ésta expresión, enuncia la primera ley metrológica de la humanidad, al establecer que la sustancia de la unidad debe de ser, de la misma naturaleza que la magnitud que se mide). Para continuar mas adelante, "El movimiento circular uniforme, es la principal medida, puésto que su medida es la más conocida... Por eso el tiempo parece ser el movimiento de la esfera, que es el movimiento que mueve a los demás, y al tiempo" (Física IV, 14, 223b) (5) dejando establecida la existencia de un único tiempo de carácter absoluto.

Hasta San Agustín, donde se le da ésta nueva dimensión filosófica, en parte, porque la escolástica tiene como meta fundamental, el análisis del concepto de eternidad, como atributo exclusivo de Dios. Y en éste sentido, está el esfuerzo conceptual, de hacer un análisis profundo de la idea del tiempo, frente al de eternidad.

Ello es, que en éste aristotelismo escolástico el estudio y el análisis del tiempo, se liga al de la naturaleza, es decir al de la cosmología, aunque se sigan planteando dentro de la teología natural, la cuestión de la temporalidad de las criaturas, y de la eternidad de Dios. Y va perfilándose el concepto de tiempo humano, como envolvente del devenir histórico de las actividades y circunstancias de la vida.

Y es sabido que hasta Kant, no aparece una renovación filosófica de estos conceptos, pués para Kant, tanto el tiempo como el espacio, son dados como intuiciones apriorísticas de la sensibilidad (6). Para él, estos conceptos pertenecen a la intuición pura, la cual se halla en el espíritu, a priori, sin más soporte u objeto real que los sentidos, o lo que las sensaciones naturales le permitan establecer, son como una mera forma de la sensibilidad. Pués establece, que el tiempo no es un concepto empírico

que se derive de la experiencia, sino que está en la base de todas las intuiciones, a todos los fenómenos no se les puede quitar el soporte del tiempo, aunque sí se pueden, sacar y analizar los fenómenos fuera del contexto del tiempo. El tiempo, entonces está dado como una propiedad a priori, los fenómenos y los hechos pueden desaparecer, pero el tiempo mismo, como si fuera una condición universal, no puede ser suprimido. También infiere, que no hay tiempos diversos, sino delimitaciones dentro de un único tiempo. Llegando a escribir, que es "la intuición que nosotros mismos tenemos de nuestro estado interno". Expresando que todas las representaciones, tengan o no cosas exteriores como objetos, pertenecen en sí mismas al estado interno, como determinaciones del espíritu, y este estado interno se halla bajo la condición formal de la intuición interna, por lo tanto del tiempo (7).

Así pues, se considera al tiempo, como una "realidad empírica", y se le niega como "realidad absoluta", deduciéndose de esto que el tiempo, es contemplado como objeto de nuestra consideración, es "la condición subjetiva de nuestra humana intuición, y no es nada en sí, fuera del sujeto". Sin embargo, en todos los fenómenos, y en todas las cosas, que nos presenta la experiencia, es necesariamente considerarlo como objetivo.

Ello concluye, en una mezcla entre el tiempo real, como en el transcurso objetivo y real de las cosas, con el tiempo imaginario, o el pensamiento abstracto del tiempo. Me remito a los comentarios que Heidegger, hace de Kant, en su libro "Kant y el problema de la metafísica" (8) que descubre en Kant, el postulado de la realidad empírica del espacio y del tiempo, como datos fenomenológicos, pues considera que hay una relación espacio-materia, al no existir uno sin el otro, como entre los seres y el tiempo. Al contemplar el carácter humano del tiempo, se considera que sin el hombre no se daría el tiempo, estableciendo la relación entre la subjetividad y el ser, asumiendo la temporalidad del hombre.

En Hegel, no se da el tiempo y el espacio separados, sino que es el espacio el que transita, el espacio "es" tiempo, en la concepción de que el tiempo es la "verdad" del espacio, pues al pensar dialécticamente en el ser del espacio, se manifiesta como tiempo, en una sucesión indefinida de "ahoras", de puntos sin paralizada quietud, del espacio en la "puntualidad", que es lo que verdaderamente da consistencia al espacio, con la propia esencia del tiempo, ya que al analizar la puntualidad, se da una sucesión de "ahoras". En este sentido para Hegel el espacio "es" tiempo o le es inherente a él, llegando a definirlo, como que "el tiempo es una simple abstracción en cuanto unidad negativa del ser-fuera de sí, es el ser que siendo no es, y no siendo es el devenir intuído".

Según el movimiento dialéctico, el devenir, es la síntesis del ser-nada-devenir, paso de la nada al ser, o del ser a la nada (Ciencia de la Lógica.) (9).

Hegel en esta consideración dialéctico-formal del tiempo, no se aparta de la idea aristotélica, tomando el tiempo como punto de referencia, siendo el "ahora" el que prima y es el presente lo verdaderamente existente, abstrayendo de todo contenido concreto, llevándolo a un plano abstracto, que al considerarlo puntualmente, lo enlaza con el "devenir" y así puede decir, "en el sentido positivo del tiempo, se puede decir solo que existe el presente, el antes y el después no existen, pero el presente concreto, es el resultado del pasado, y está preñado de futuro, el verdadero presente es la eternidad".

En la "Lógica de Jena", Hegel elabora su concepción del tiempo, dentro del ámbito de la filosofía natural. Pospone el análisis del espacio para abordar el del tiempo, explicando el movimiento y el eter, constituyendo la primera parte titulada como "El sistema solar". A Hegel se le difumina la relación entre el "ahora", "límite", "punto" y "este que", tomando el "ahora" por el "límite", también interpreta el "ahora" como "punto" e incluso llama al "ahora" el "esto absoluto". Con estas tesis de

Hegel, el espacio "es" tiempo, en el sentido de que el tiempo es la "verdad" del espacio, pues cuando se le analiza dialécticamente el ser del espacio se revela tiempo.

Leemos en Millán Puelles, A. ("Antología de la existencia histórica"), (10), que Hegel en el plano existencial, encuentra en el presente concreto una cierta presencia del pasado y del futuro, que están como contenidos virtualmente en el presente, entendiendo como virtualmente, como en una mera posibilidad.

En Hegel, el tiempo es algo que está fuera de los seres, por lo que el espíritu tiene que sumergirse en él, teniendo que recurrir a una correlación formal, y posteriormente han de aparecer, los intentos de concebir el tiempo humano como un tiempo no físico, pero en el cual el propio tiempo físico se dá.

Es en Bergson en su obra "Essai sur les donnes inmediates de la conscience" (11), en donde comentando la "heterogeneidad cualitativa", lo hace refiriéndose a la "duración" y no al tiempo, pues el tiempo es homogéneo y cuantitativo lo mismo que el espacio, oponiéndose a la concepción apriorística Kantiana. Para él, el espacio, fundamenta solamente el tiempo en los fenómenos físicos y psíquicos, y no la vida corriente de nuestra vida interior; toda orden de sucesión en el tiempo, necesita una representación en el espacio. Así, en su singular ejemplo del reloj, dice: "Cuando tengo ante los ojos el cuadrante de un reloj, el movimiento de la manecilla que corresponde a las oscilaciones del péndulo, no mido la duración como parecería creerse, me limito a contar simultaneidades, lo que es muy distinto". Fuera de mí, en el espacio, no hay nunca más que una posición única, de la manecilla y del péndulo, pues de las posiciones pasadas, no queda nada. Dentro de mí, se desarrolla un proceso de organización, o de penetración mutua de los hechos de conciencia, que constituyen la "duración" verdadera. Porque yo duro, de esta manera, puedo representarme las que llamo oscilaciones pasadas, al mismo tiempo que percibo la oscilación actual... Pero si por otra parte

suprimimos el péndulo y sus oscilaciones, no quedará más que la duración heterogénea del yo, sin momentos exteriores los unos de los otros y sin relación con el número.

Bergson se pregunta, ¿Qué es la duración en nuestro interior?, contestándose: "una multiplicidad cualitativa, sin semejanza con el número, un desenvolvimiento orgánico que no es sin embargo una cantidad creciente, una heterogeneidad pura, en el seno de la cual, no hay cualidades distintas (11) (pag. 170) que junto con lo anterior, explícita una duración fuera de nosotros, que es el presente".

Bergson deslinda las vivencias del tiempo en el interior de uno mismo, y el análisis del transcurso de los demás seres que nos rodean, alcanzando el concepto de duración, como reacción al propio deterioro del tiempo, y por ello ciertos cambios, aún pequeños, nos permiten intelectualmente construir el concepto de permanencia.

Analizamos como subjetivo, el tiempo psíquico, por su diversa apreciación, dependiente de los estados anímicos o receptivos, diferenciando el tiempo físico como objetivado, que permite medidas fenomenológicas.

Hemos visto lo que es la duración en nuestro interior, como una heterogeneidad pura, que nos aboca al "tiempo psíquico" o mejor dicho a nuestro propio tiempo, del cual tenemos una experiencia de la irreversible corriente de nuestra vida, que se nos ofrece en un proceso intelectual de pasar y pasar, sin necesidad de espacio, como concepto puro del tiempo.

De Heidegger leemos en su capítulo dedicado al concepto vulgar del tiempo, el concepto de la intratemporalidad y la génesis de la idea vulgar del tiempo. (El ser y el tiempo) (12). "El tiempo es lo numerado, que se muestra en el seguir presentando y numerando, la manecilla

peregrinante, de tal manera que el presentar se temporacia en su unidad estática con el retener, y el estar a la expectativa, patentes dentro del horizonte del anteriormente y el posteriormente... esto es, una interpretación ontológico-existencial de la definición que da del tiempo Aristóteles... Esto a saber, es el tiempo, lo numerado en el movimiento, que hace frente dentro del horizonte del anteriormente y el posteriormente."

Toda dilucidación posterior del concepto de tiempo, se atiene fundamentalmente a la definición aristotélica... El tiempo es lo "numerado", esto es, lo expresado y mentado... Al presentar el móvil en su movimiento se dice "ahora aquí, ahora aquí, así sucesivamente". Los numerados son los ahoras. Llamemos al tiempo mundano el "tiempo de los ahoras"... Y así, es como se muestra para la comprensión vulgar del tiempo, éste, como una secuencia de ahoras constantemente "ante los ojos", que al par pasan y vienen... El tiempo, resulta comprendido como un "uno tras otro" como flujo de los ahoras, como "curso del tiempo".

La secuencia de los ahoras, resulta aprehendida, como algo de alguna manera "ante los ojos", pues ella misma entra "en el tiempo". Decimos en cada ahora es un ahora, en cada ahora desaparece al punto... Las secuencias de los ahoras es ininterrumpida y sin agujeros. Por mucho que avancemos en "dividir" el ahora, sigue siendo siempre ahora. Se ve la continuidad del tiempo dentro del horizonte de algo "ante los ojos" e irresoluble... El tiempo, se da inmediatamente como ininterrumpida secuencia de ahoras. Todo ahora es también, ya "hace un instante", o "dentro de un instante". Si la caracterización del tiempo, se atiene primaria y exclusivamente a esta secuencia, no cabe, radicalmente encontrar en ella en cuanto tal, ningún principio ni fin... El tiempo es, de consiguiente, y "por ambos lados" sin fin.

Si dirigiendo la atención, al "ser ante los ojos", y el "no ser ante los ojos", uno piensa la secuencia de los ahoras "hasta el fin", no cabe encontrar nunca un fin. De aquí, de que este pensar el tiempo hasta el fin,

tiene que pensar siempre más tiempo, se infiere que el tiempo es infinito ("Formulación Ontológica Científica del Ser y el Tiempo") (13).

Heidegger, aborda la concepción de la temporalidad en la segunda parte, que encabeza con el título "El ser-ahí y la temporalidad", el "Dasein" (Nota del traductor, Dasein: Ahí-estar, Ahí-ser= Existir) que plantea, como el propio y profundo, total y absoluto "Dasein", el cual conlleva al fin, que de un ser en el mundo es la muerte. El ser de este "Dasein", se manifiesta como "cura", pudiendo ser este "procurarse" propio o impropio. Escribe: "La cotidianidad es justamente el ser entre el nacimiento y la muerte"... "Si la temporalidad, constituye el sentido original del ser del "Dasein", más a éste ente, le va en su ser" "este mismo", entonces tiene la "cura" que emplear tiempo y por lo tanto contar con el tiempo. La temporalidad del "Dasein" desarrolla el contar con el tiempo"... "De él brota la comprensión cotidianamente vulgar del tiempo, desplegándose en la concepción tradicional del tiempo.

En la concepción ontológica, se nos permite establecer, que todo objeto de nuestra consideración y análisis, tiene la naturaleza de un ser, es pues lógico que podamos inducir la idea de que el tiempo es también un ser. Habiendo seres reales, ideales, o conceptuales, que pertenecen a un mundo objetivo ó a un mundo conceptual, ó incluso a un mundo inherente a ambos, que corresponde a los criterios de correspondencia entre ellos (14).

Realmente yo, puedo tener un homogéneo concepto del tiempo, como algo que está fuera de la materia y del espíritu en general, que es como el objeto que rodea y compone la estructura de las demás cosas, es decir, el mundo o el universo, lo podemos considerar inmerso en esta gran vasija que lo contiene que es tiempo, de esta forma consideramos al tiempo como una forma simple y objetiva, como un ser independiente de las cosas en el concepto ontológico.

Pero, por otra parte, también lo podemos considerar conceptualmente o subjetivamente, como empapando la propia materia y el espíritu en general, desde ésta nueva vertiente conceptual del tiempo, es entonces la razón de ser, de los seres y de las ideas en su cometido priorístico, de que los hechos son dentro de un antes, un ahora, y un después, de todas las intuiciones imaginables y las duraciones y momentos infinitos.

Esta visión conceptual, lo dimensiona como un "Deus es máquina", como un demiurgo incansable de los principios elementales que informan el cosmos, en cuyo seno vive y se agita el universo, constituyendo su razón de fluencia y de devenir.

Por todo esto, se deduce que, el tiempo puede ser objeto de nuestra consideración de modo real y objetivo, o de un modo conceptual y subjetivo.

Ello no nos lleva a conocer los entresijos de la naturaleza del tiempo, pero claro está, el hombre ¡que poco sabe de la esencia de otras cosas, en razón a los fundamentos de las mismas!. Todo saber es un esfuerzo esclarecedor de nuestra mente, para ello teorizamos, tanto de un modo objetivo, como conceptual, aunque al final siempre encontremos oculta la íntima naturaleza de los seres que llenan el universo.

Esto nos espolea cada vez más, a aumentar nuestro grado de imaginación creadora para llegar, con diversas y complejas originalidades teóricas a intentar esclarecer el entorno que nos rodea.

Generalizando, se siente la necesidad de idear un tiempo abstracto, no ligado a la existencia de algún ser, y en el que están, como sumergidos, todos los seres temporales del universo, constituyendo una ficción de la mente humana, con un determinado fundamento de realidad, dado que hay una sucesión de cosas, y con esta magnitud, se puede establecer relaciones de simultaneidad, anterioridad y posterioridad, y tomar la

duración de los hechos, como norma de comparación para los demás que coexistan con ellos (15).

De todo ello, la mente humana puede hacer una abstracción, y fingir que se trata de un ser, que abarque en su dimensión a todos los seres temporales juntos. Es lo que los escolásticos llaman, un ente de razón con fundamento de realidad.

Esta noción del tiempo, que es un ente de razón con fundamento en la realidad, puede evolucionar en el sentido, de que pasa a fundarse en una realidad más amplia o mejor conocida. Es lo que realmente está ocurriendo, pues hasta principios de este siglo, toda la realidad que se conocía, dentro del grado de precisión que se podía aportar, no necesitaba de las fórmulas relativistas de Lorentz, dado que los objetos se movían dentro de sistemas con velocidades muy pequeñas frente, a las de la luz. Pero en estos últimos años, se han estudiado con detalle ciertos problemas de electromagnetismo, se trabaja con partículas aceleradas hasta velocidades próximas a la luz, y se ha ampliado al campo de la realidad conocida. Por ello y dado que es esta nueva realidad más compleja y mejor conocida, los físicos han creado otro tiempo, el tiempo de la relatividad, de forma que pertenece a un todo con el espacio, y está en función del estado de movimiento de cada cuerpo.

El concepto anterior del tiempo, como una idea absoluta, desde el siglo XIX hacia atrás no era falso, porque la noción del tiempo, debida a su carácter de ente de razón, con valor objetivo solo funcional, no puede considerársela verdadera o falsa. Así pues, la teoría de la relatividad introduce ya un tiempo diferente para cuerpos con diferente velocidad, ligando entre sí espacios/tiempos, donde todo depende del estado dinámico de los cuerpos.

La temporalidad es una característica del hombre, y por eso, en sus esfuerzos filosóficos, lleva al hombre a considerarse, completamente bajo

el paraguas del tiempo, por dos razones, por poseer una naturaleza destructible sujeta a una transmutabilidad que acaba con él, y también porque todas las manifestaciones del ser humano son rigurosamente temporales. Así, es como dice Aristóteles, que atribuye al tiempo, todos los elementos destructores que acontecen en el cosmos, pues corroe las cosas, hace envejecer y borrar las imágenes, causa el olvido. Para Santo Tomás, en el que existe coaligado el tiempo con el movimiento, formando realmente un binomio inseparable, es el movimiento, el que aparta de una forma y disposición para adquirir otra. Así, el hombre sometido a múltiples movimientos, hace que haya una profunda y honda transformación en sus disposiciones. De aquí, que la sustancia humana no permanezca idéntica, ya que está sometida a incesantes operaciones de mutación y de cambio, desde el crecimiento a la decrepitud, que le hacen apercibirse en su misma naturaleza, del paso del tiempo. Es como si estuviera grabado en nuestro propio tejido fisiológico, de ello, que no hay nada más terrible para el hombre, que el sentirse cogido en las zarpas del tiempo y devorado por un irreparable destino. La única salida que tiene el hombre es reflexionar como San Agustín, "Abrazate a la eternidad de Dios y tú mismo te harás eterno. Fúndete en la eternidad de Dios y mira con El pasar debajo de ti los avatares terrenos".

Tenemos que llamarnos la atención de forma especial, sobre la metafísica del tiempo, porque en la dinámica ajetreada de la vida actual, en la que somos hijos de una época ultramecanizada, es muy fácil formarse una idea del tiempo tomando como base un reloj. En este sentido, cuando Kant, hizo del tiempo una pura forma subjetiva, creó un hilo en el que iban a ser engarzadas todas las vivencias, dando entonces un fundamento filosófico, a este concepto exclusivamente mecánico del tiempo y vacío de sentido.

Pero en realidad el tiempo, no es un hilo vacío en el que puede ocurrir cualquier cosa, o que también no ocurra nada y esté vacío, es más bien una posibilidad real de desplegar la existencia de las cosas y los

seres; entendiendo que la propia temporalidad del hombre, significa que su existencia es una suma de posibilidades, que el futuro irá actualizando.

Y podremos llegar alguna vez, a interpretar las palabras que expresó Dios en la creación, leídas en el Génesis, "Hagamos al hombre, creándolo a nuestra semejanza", con capacidad y posibilidad necesaria en una sucesión histórico-temporal, que se convierte en su realidad.

Aquí pues, comenzó la historia, este es el hito más importante de la humanidad (16).

EL TIEMPO COMO MAGNITUD

Hemos visto que el tiempo, en su ámbito físico, presenta dos condiciones, una en cuanto a que permite ordenar los acontecimientos, es la que le daremos el carácter de "cronología", y otra, la que permite dimensionar la duración, analizar la simultaneidad y medir los procesos que cambian, es decir una especial función "cronométrica".

En la primera, se pretende la ordenación de los sucesos estableciendo una escala ordenada de los mismos, creando situaciones anteriores y posteriores, es lo que se consigue en las cronologías de diversa índole, tanto en la Geocronología como en las Cronologías históricas, en cuyo estudio no entramos por alejarse sus fundamentos, de las concepciones físico-químicas. Pero, para poder establecer la escala del tiempo, y dimensionar la ordenación cronológica, hace falta previamente definir esta escala de tiempo, por lo que es primordialmente necesario el análisis de la concepción cronométrica, para estudiar la definición de las unidades de tiempo y, sobre todo, establecer la escala en las dimensiones adecuadas.

Por supuesto, que tanto para la Cronología, como para la Cronometría, hay que establecer una medida metrológica del tiempo físico, creando una escala temporal de referencia, ordenando los sucesos respecto a un sistema físico determinado, generalmente un movimiento de cuyas ecuaciones dinámicas se puede deducir el sistema. Así pues, no se puede definir una ordenación temporal sin una estructura de medida del tiempo, y tampoco se puede constituir ésta, sin una ordenación temporal de los acontecimientos. Y para ello acotando una parte de tiempo, definiéndola como unidad, entonces se podrán medir los intervalos entre dos sucesos, creando una ordenación al tomar como origen el instante inicial del acontecimiento, y el final como el término del intervalo.

Del contaje de estas unidades, (17) tendremos un valor numérico determinado que nos manifestará la valoración cronométrica, y podrá servir, para establecer la ordenación cronológica correspondiente. Así

pués, intuimos que la cronometría lo que hace es conseguir la métrica de la ordenación cronológica.

De todo ello concluimos, que las escalas de tiempo sirven, tanto para ordenar cronológicamente los acontecimientos que estudiamos, como para medir el intervalo de tiempo entre dos de ellos, y el empeño máximo está en el planteamiento y consolidación de las escalas fundamentales de tiempo, que deben de permitir la definición operativa de un tiempo físico, el establecimiento de una unidad de tiempo, y además la definición de un origen de la escala.

La cronología es el intento intelectual, de datar y fechar todos los hitos, que han ido perfilando el desarrollo y el proceso evolutivo de la Tierra, tanto en su morfogénesis con referencia al suelo, - parte sólida y consistente del globo terráqueo -, como de sus continentes y distribución de áreas marinas, así como de las diferentes etapas de la evolución de los vegetales y animales.

Esta tecnología, abarca el esfuerzo para conseguir fechar y dar un punto referencial en el tiempo, de cuando se han consolidado las diferentes estructuras geológicas, ó cuando acontecieron en plenitud vital los diversos seres vivos, ó incluso, y más homocéntricamente hablando, cuando el hombre comenzó su andadura, escribiendo las páginas de la historia que cada día aparecen más repletas de dificultades y de desasosiegos.

Para abordar este comentario, necesariamente acudimos a una fuente primordial de esta ciencia, que es el Profesor F. E. Zeuner, en su tratado ya clásico, "Geocronología" (18) que ha servido de orientación para la formación de todos los científicos de la especialidad. En la Geocronología, se distinguen diferentes apartados, cada uno de ellos tiene una singular peculiaridad, así él expresa, que la Dendrocronología es el calendario útil, únicamente para estos últimos 3.000 años, basándose en

el estudio morfológico de los cortes de los troncos de los árboles que contando las diferentes capas de cambium, identificadoras cada una por un año, actúan como marcación de la edad en unos ciclos, manifestando su morfología, en agrupaciones de aspecto singular que corren paralelas con la aparición de los ciclos de las manchas solares, según demostró Glogg W. S., (19) (1937).

Esta técnica de datación, fue ideada en 1901 por Douglas y desde entonces se viene practicando en la mayoría de los trabajos en donde aparecen restos de madera, sobre todo vigas antiguas.

Los estudios que se hacen de los depósitos y sedimentos, llamados varves, denominación sueca, que se da a la capa de derribos que surgen en los límites de las morrenas de los glaciares, y que año tras año vienen depositándose, permiten también evaluar la antigüedad de estos estratos, lo que ha facilitado desarrollar una técnica muy usada en el norte de Europa, principalmente en Finlandia, Dinamarca, Suecia, norte de Alemania e Inglaterra, para concretar a través de esos depósitos, la datación de las últimas glaciaciones, y de ahí abarcar la medida del tiempo hasta 150.000 años atrás.

También, con el análisis de las turbas y restos vegetales en período de carbonización, se puede analizar morfológicamente los granos de polen. Con la información polempaleográfica, se puede reconstruir imaginativamente como sería el perfil botánico en aquel momento, y en el nivel que se estudia. Así, han podido intuirse para diferentes etapas pre y postglaciares, las diversas comunidades vegetales de bosques y matorrales, que ocuparon gran superficie de la tierra. Junto a éstas técnicas, también cronológicamente pueden ser estudiadas con la ayuda de los restos de la artesanía humana, que aparecen, concretamente desde la última postglaciación.

Así, a partir de la aparición del hombre, se identifican diferentes etapas de progreso, por los diversos grados de perfección, en los utensilios

encontrados de uso común, es decir, en función de la lógica y calidad aplicada en el diseño de esta artesanía.

Pero, también hay otros contadores del tiempo que son importantes, y que incluso pueden permitir extrapolar su contaje, a épocas mucho más pretéritas y remotas. Para ello, hay que valerse de los estudios morfológicos de los diferentes seres, fosilizados, que se encuentran incluidos en los sedimentos. De la etapa de evolución orgánica de estos seres, se establecen niveles e hitos en el tiempo, que han permitido a los expertos en sedimentología, establecer una serie de épocas y etapas, que facilitan ordenar de forma racional todos los seres, y sus estructuras morfológicas; sobre todo en la fauna de crustáceos, la más abundante en las primeras épocas de la aparición de la vida sobre la Tierra.

Circunscribiéndonos a épocas un poco más recientes, son interesantes los trabajos de Mattgew. W. D. 1914 (20), en donde se analizan los procesos y etapas de evolución de los mamíferos, especialmente del caballo, y de ahí se deducen épocas y momentos cruciales de la Paleontología, que junto con los estudios estratigráficos de las varves ó depósitos de morrena, permiten unos con otros, apuntalando la información entre sí, poder establecer con una cierta certidumbre la datación de los diferentes niveles geológicos, apoyando racionalmente esta metodología.

En el trabajo habitual de los arqueólogos, se plantea el estudio directo de los vestigios, y de los datos que puedan ofrecer ciertas propiedades medibles que su mutabilidad sea en función del tiempo, como se refiere E. Noguera, (1963) (21) y W. F. Libby (22) siendo interesante como una propiedad difícilmente medible, tal es el caso del grado de hidratación de la obsidiana, permite datar los ejemplares encontrados según asevera G. García-Bárcena, (1974) (23), no obstante hay que disponer de otras técnicas que auxilien el proceso de la datación, y además ser muy cautos en evaluar los datos como recomienda G. Ramirez Acevedo, (1979) (24). A veces los métodos son muy seguros, como

es el caso de la determinación de la edad de los huesos por el contenido en fluor, que permitió a Oakley descubrir el error en la datación de la mandíbula de Piltodown.

O la aplicación de la imantación termorremanente de los hornos y cerámicas que ha permitido el estudio de la cerámica púnica, y su distribución por el Mediterráneo, y la aplicación de otras técnicas en el análisis arqueológico de la Pampa Argentina, por A. Rex González, (1957) (25).

El aporte que la Físico Química puede hacer al estudio y datación de objetos arqueológicos es extraordinario, y centrando su aplicación al conocimiento de las cerámicas, que son los objetos de uso más personal que tuvo el hombre antiguo, entendemos que los métodos físico-químicos pueden ayudar a identificar las materias primas y los tipos de arcillas, con la localización de su origen, también el método o técnica de cocción y además establecer un criterio cronológico de las mismas.

Así pues, para aclarar el tipo de cerámica y su origen, e incluso de la técnica de su fabricación, nos valemos de diversos métodos como la espectroscopía de emisión óptica, que junto con la espectroscopía de absorción atómica, la fluorescencia de rayos X y la actividad neutrónica, permiten distinguir los diversos tipos de arcilla, e identificar el origen de las cerámicas. Con el conocimiento de la técnica de actividad neutrónica, tenemos un medio de determinar los elementos traza, que siempre acompañan, y de alguna forma identifican y etiquetan el tipo de arcilla.

Así son interesantes las investigaciones de H. W. Catling, (1963) (26) que con la espectroscopía de emisión óptica clasificó tipos de cerámica, de la variedad micénica distribuidos por el Mediterráneo. Igualmente los trabajos de N. W. Bover y col. (1975) (27) analizaron los elementos calcio, hierro, magnesio y aluminio y sus proporciones en cerámicas griegas, que les permitió clasificar las muestras con buena fiabilidad. y los trabajos pioneros de activación neutrónica, realizados por

E. V. Sayre (1957) (28), sobre muestras cerámicas de la costa mediterránea.

Con el avance del instrumental de la espectrometría Gamma ha permitido más recientemente a Sayre y col. (1971) (29) analizar nueve elementos que les facilitaron identificar y ver la distribución de las cerámicas mayas por todo el continente centroamericano.

Posteriormente otros autores como I. Perlman (1971) (30), desde la Universidad de California, han desarrollado un programa para analizar treinta y cinco elementos traza en muestras de cerámicas de las épocas pre-dinásticas egipcias, persas y de Babilonia, habiendo estudiado su dispersión comercial y su amplia utilización, incluso en la zona próxima al Mediterráneo.

La técnica de fluorescencia de rayos X se ha aplicado con éxito en cerámicas eritreas y áticas, por C. Shenberg y M. Boazy en 1975 (31) y por G. Scheneider y B. Hoffman en 1976 (32) que pueden analizar la superficie de la cerámica y en particular los pigmentos que en ella se puedan encontrar.

También con técnicas de difracción de rayos X y exámenes petrográficos, son identificables los aditivos incorporados a la arcilla como materia prima en la manufactura de la cerámica, así como también la temperatura de cochura en función de las alteraciones que presentan los minerales durante la cocción. De lo que se puede deducir la tecnología empleada por los antiguos alfareros. Son dignos de comentar los trabajos de análisis petrográfico realizados por J. Ll. W. Williams (1974) (33).

Todo esto, en cuanto a la identificación y caracterización de la cerámica. Pero en cuanto se pretende datar, es decir, catalogar cronológicamente hay que acudir a un fenómeno que lógicamente depende del tiempo, tal es el caso de la termoluminiscencia que ofrecen las rocas y los

minerales, y que puede aplicarse a la datación de cerámicas, ya que la termoluminiscencia natural, acumulada en los minerales arcillosos durante su vida geológica se elimina en el proceso de cocción, es decir que puede considerarse desde ese momento tiempo cero.

Así lo estudiaron F. Daniels y col. (1953) (34) y M. J. Aitken (1968) (35) en el Laboratorio de Arqueología de la Universidad de Oxford, establecieron los principios de datación por termoluminiscencia. También otras Universidades como la de Berna (36), Kioto (37), Oxford (38), Wiścomsin (39). El límite de error esta entre 5% y algunas veces hasta un 10%, no obstante la termoluminiscencia es un método muy fiable para estudiar la cronología de las cerámicas.

Queremos resaltar el hecho de que también se puede aplicar la espectroscopía Mössbauer a la datación de cerámicas, me refiero concretamente a un trabajo de Dña. Mercedes García García, (40) realizado en el Instituto Rocasolano del C.S.I.C. con el apoyo del profesor Gamboa y asesoramiento del Dr. Gancedo, director del trabajo, que aplican la espectroscopía de Mössbauer, (41) que es una espectroscopía de resonancia, en la que los fotones resonantes son rayos Gamma emitidos por los núcleos atómicos.

La resonancia Gamma, es difícil de observar, entre otras cosas por el proceso de retroceso nuclear que produce ensanchamiento de las bandas de emisión y absorción y reduce el solapamiento entre las mismas, necesario para la resonancia. No obstante, Mössbauer pudo observar en determinadas condiciones, siempre y cuando los núcleos emisores o absorbentes, estuvieran fuertemente ligados a los átomos vecinos en una red cristalina muy rígida, de forma que la cantidad de movimiento de retroceso nuclear, fuera repartido por todo el cristal. De otra parte tampoco deben crearse ni aniquilarse fonones, al no cambiar la energía interna de la red. De aquí que haya que trabajar también a temperaturas muy bajas en nitrógeno, hidrógeno o helio líquido.

La instalación para la realización de un espectro debe contar con una fuente emisora de la radiación gamma apropiada, la muestra problema que actúa de absorbente, y que debe de contener el mismo isótopo en estado fundamental, que el que la fuente produce en estado excitado, además un detector de radiación, y un sistema para imprimir un movimiento relativo entre la fuente y el medio absorbente.

En el experimento original se partió de una fuente que tenía osmio 191, que por desintegración formaba iridio 191 que emitía rayos gamma. Estos fotones incidían sobre una muestra absorbente de iridio metálico. Cuando Mossbauer hizo la experiencia, sometiendo tanto la muestra como al emisor a una temperatura de 88° Kelvin, observó que la absorción era máxima, sobre todo cuando la velocidad relativa entre la muestra y el medio absorbente era nula. Cuando esta velocidad alcanza un valor de 2 cm/seg, al separarse la muestra del absorbente aparece una reducción de la absorción a la mitad de su valor, esto indica que los fotones gamma que provocan la absorción por resonancia por núcleos que han recibido una energía de retroceso despreciable.

Estas mismas experiencias han sido hechas con otros elementos y transiciones nucleares, y especialmente el hierro 57 y el estaño 119 permiten incluso trabajar a la temperatura ambiente. Así que el hierro fue el elemento elegido, en la mayor parte de los trabajos de este tipo de espectroscopía. Pero singularmente es importante, porque el hierro está contenido en proporciones del 5 al 15% en las arcillas empleadas en la fabricación de cerámica; así participa como óxido o hidróxido dispersos que dan espectros de Mössbauer de tipo doblete e incluso pueden darlo de tipo sextete. Es un procedimiento no destructivo, pues puede efectuarse el espectro por reflexión, sin destruir la pieza cerámica. Y de aquí se puede obtener información sobre el origen, técnica de fabricación y edad de las cerámicas.

Como es lógico, durante la cocción, ocurren transiciones bruscas de deshidratación, y de ordenación cristalográfica de la caolinita, especialmente entre 550° y 980°. Pues también depende del ciclo térmico que ha sufrido el mayor contenido de la relación de hierro ferroso a férrico, según que haya recibido un tratamiento oxidante ó reductor durante la cocción.

Respecto a la datación, es un hecho conocido, que el superparamagnetismo lo presentan sustancias ferro o antiferro magnéticas, cuando su tamaño de grano es menor de unas pocas decenas de nanómetros, N. N. Greenwood y col. (42).

Con el paso del tiempo los óxidos de hierro, que constituyen las cerámicas sufren un proceso de disgregación, sus partículas disminuyen de tamaño y originan entonces especies superparamagnéticas, que pueden valorarse por la espectroscopía Mössbauer. Y así, me remito a las experiencias realizadas en el Instituto Rocasolano con el espectrógrafo Mössbauer, montado por el profesor Gancedo, que permitió estudiar una serie de muestras que tras los análisis estadísticos, identificaron y dataron un conjunto de cerámicas facilitadas por el Museo de Arqueología de Madrid.

A raíz del descubrimiento de la radiactividad, y el conocimiento de la cinética de desintegración, de los núcleos radiactivos, se vió que podía determinarse, la edad de los materiales geológicos, que los contuvieran, pues un elemento radiactivo A, con una constante de desintegración λ da lugar en el proceso de desintegración a la aparición de un elemento estable B, el conocimiento del cociente entre la cantidad de producto estable y la cantidad que aún queda del radiactivo, se expresa, en función del tiempo, nos permitirá conocer el transcurrido, desde el origen de las rocas, en las cuales se incorporaron dichos núcleos inestables.

En cuanto se han ido desarrollando, técnicas y métodos más perfeccionados, para el análisis cuantitativo de los radionúclidos y de los núcleos estables, mejor y con mayor fiabilidad se puede determinar la antigüedad de una roca. Nos referimos a la excelente revisión que sobre estos métodos de datación, basados en la desintegración de núcleos radioactivos, ha elaborado F. Goennenwein (1972) (43).

Ya en 1905 Rutteford, pensó que podría medirse el tiempo transcurrido, desde la formación de los minerales de uranio, conociendo la cantidad de helio en ellos acumulado. Así, en 1906 se determinó, con los modestos medios que entonces se disponía, la edad de un mineral a partir del helio contenido y del uranio, conociendo, como es lógico, la velocidad de desintegración y aceptando que el uranio y el radio se encontraban en un equilibrio secular.

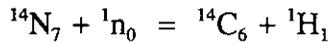
Simultáneamente a estos trabajos, de datación, también se investigó por B. Boltwood (1907) (44) métodos de datación basados en la relación uranio-plomo, suponiendo que el plomo era el producto final de la cadena de desintegraciones del uranio.

También, fueron propuéstas, las relaciones entre rubidio y estroncio, para la determinación de edades por C. Goodman y RD. Evans (1941) (45). Y en 1943 Hahn y col. (46) la emplearon para determinar edades geológicas.

Otros investigadores como Aldrich y Nier (47) en 1948 encontraron un exceso de argón 40 en los minerales de potasio, y utilizando técnicas de espectrometría de masas encontraron, que la relación de argon 40 a argon 36 en los minerales estudiados, era más alta que en la atmósfera. A partir de los datos obtenidos, confirmaron la doble desintegración del potasio 40, sugiriendo el paso de potasio 40 a argon 40, como método de datación útil en las ciencias del suelo.

En 1950 el método de potasio-argon, se utilizaba en la resolución de problemas geológicos, y así fue H. Jeffrey (48) quien lo utilizó para determinar la edad de la Tierra.

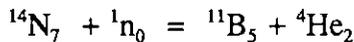
Desde la segunda década de este siglo, hasta 1960, que corresponde a una época de extraordinaria producción científica, en el campo nucleónico, se descubrieron, que al irradiar el aire con neutrones, aparecían protones, como pusieron de manifiesto Kune (49), T. W. Bonner y W. M. Brubaker (1935) (50 y 51) y W. E. Burchan y M. Goldhaber en 1930. (52), establecieron la relación siguiente:



Por aquella época, el grupo Fermi de Roma, estudió sistemáticamente las secciones eficaces de diversos elementos frente a los neutrones, y encontró que la del nitrógeno, era de $1,27 \times 10^{24} \text{ cm}^2$, muy alta comparada con la de otros elementos, lo que confirma la probabilidad de esta reacción.

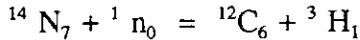
De otra parte, un grupo de investigadores de la Universidad de California, intentaron producir artificialmente Carbono 14. Para lo cual, bombardearon con neutrones una masa de nitrato amónico y así el carbono que se produjera quedaría entre los cristales en forma de CO y CO₂, que podría liberarse al disolverse en agua la sal. Así lo demostraron D. Yost y col. en 1938. (53).

No obstante, C. H. Jhonson y H. H. Barschall en 1950. (54) pusieron de manifiesto la posibilidad de otra reacción



Esta reacción solo es posible cuando los neutrones tienen energías superiores a 1 MeV. Y por último fue W. H. Libby y R. Cornog (55) los

que energizando neutrones en valores superiores a cuatro MeV diseñaron otra reacción:

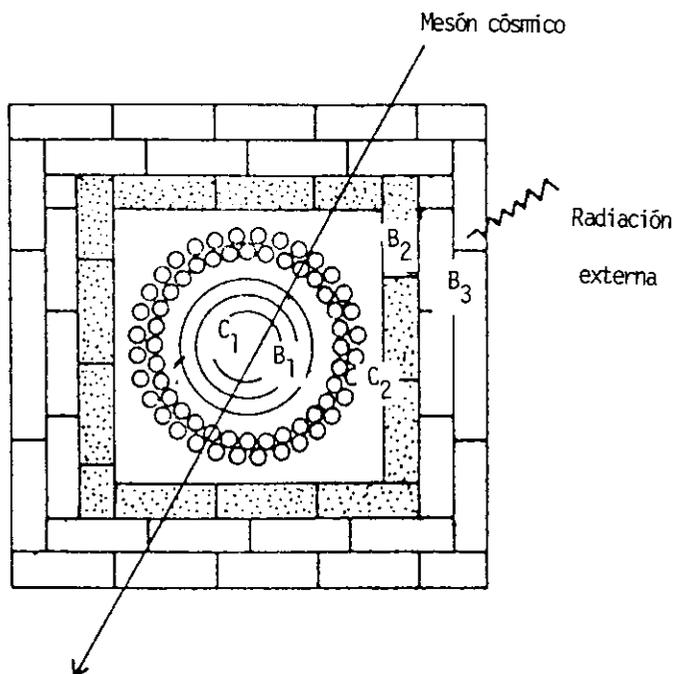


Por aquella época Korff (56) había descubierto que los neutrones pueden aparecer en la atmósfera, como resultado de reacciones secundarias producidas por los rayos cósmicos.

Así pues, establecidas hipotéticamente unas, y experimentalmente otras, estos tipos de reacciones, que originan los neutrones al interactuar con el nitrógeno del aire, en las que dos de ellas, pueden producir isótopos radiactivos, es lógico pensar, que los neutrones generados por la radiación cósmica, podrían producir estos tres tipos de reacciones y aparecer los elementos radiactivos tritio y carbono 14.

Fue W. F. Libby (1946). (57) que en el Laurens Radiation Laboratory de Berkeley, estudió la base de datación por carbono 14, lo que le valió el Premio Nobel en 1960. Estableció que la materia viva contiene carbono, que proviene del carbono atmosférico, en un equilibrio dinámico permanente. Este carbono atmosférico, contiene una pequeña porción de carbono 14, producido por la acción de los rayos cósmicos sobre el nitrógeno atmosférico, en una relación constante y secular. Al obtener este carbono de la atmósfera, la materia viva se hace radiactiva, habiéndose establecido un equilibrio entre la actividad del carbono 14 y la correspondiente a la atmósfera. Pero con la muerte, en que se paralizan los procesos vitales, cesa el aporte del carbono 14, y entonces el carbono 14 retenido en estos restos de materia viva, decrece lentamente según su constante de desintegración, no siendo repuesto por nuevo aporte de carbono 14, al haber cesado el intercambio con la atmósfera que facilitaba la vida. Por lo tanto con medir la radioactividad restante de dicha materia, se podrá evaluar el tiempo que separó de la muerte.

En principio W. F. Libby en 1946 (57), usó un detector Geiger para sólidos, para determinar la radioactividad de carbonato cálcico, que se obtenía, a partir de dióxido de carbono producido en la combustión de una porción de muestra en presencia de oxígeno. Este método, resultó poco preciso. Una modificación, para aumentar la precisión, fue utilizar técnicas de medidas de gases, con contadores de Geiger, especialmente diseñados para ello. Hoy se utilizan contadores proporcionales para medir la actividad en gases como el Acetileno (58), metano (59) y Dióxido de Carbono (60), obtenidos a partir de la combustión de la muestra.



En la figura adjunta representamos el esquema de una instalación para la medida del carbono 14, utilizando dióxido de carbono como gas activo. Como se ve, en el centro se encuentra el contador proporcional en el que se introduce el gas a medir. B₁ es una cubierta de blindaje a base de mercurio (61) y C₂ es una corona de contadores llamados de anticoinci-

dencia con el contador principal C_1 , y cuya misión es anular el efecto de las radiaciones cósmicas que no sean frenadas por el blindaje externo. Finalmente B_2 es la segunda capa del blindaje, generalmente de hierro, de unos 10 cm de espesor y B_3 es otro blindaje externo, a base de plomo de un grosor no menor de 20 cm.

La presencia del contador anticoincidencia, es muy eficaz por cuanto si alguna radiación llegara a penetrar hasta el interior, y perturbará la medida del contador fundamental, como también afecta al contador periférico, por un sistema electrónico se descuenta esta medida, y anula el efecto de artefacto que producirían las radiaciones de alta energía que pudieran llegar.

También se han utilizado las técnicas de centelleo líquido, (62) usando un contador de centelleo, que consiste en una sustancia fluorescente sólida, o líquida, transparente acoplada ópticamente a la base de un fotomultiplicador. Cuando una partícula cargada, o un fotón de radiación gamma, incide sobre la sustancia centelleadora, disipa toda o parte de su energía, originando la ionización y excitación de las moléculas, convirtiendo parte de esta energía en fotones luminosos. Como consecuencia, a su regreso al estado fundamental, de las moléculas excitadas, éstos fotones activan el fotomultiplicador, que los convierte en impulsos eléctricos. Así pues, cada partícula ionizante que incide sobre el centelleador, origina un impulso, y además su respuesta, es proporcional a la energía cedida por la radiación, con lo que se puede medir la presencia y cuantificar las radiaciones, e incluso analizar las diferencias de energía entre ellas.

Y así, se debe a M. A. Tamers, en 1961 (63), la datación de carbono 14, por medio de técnicas de centelleo líquido. Utilizando, como líquido a medir benceno, que había sintetizado a partir del carbono de la muestra a datar.

También se han propuesto otros métodos, como el de R. E. M. Hedges, (1979) (64), para determinar el carbono 14 en función del contaje de iones, en vez de desintegraciones nucleares. Consiste en acelerar los iones, hasta elevar sus energías por encima de 1 MeV, los iones de la misma masa, carga y energía, como son el carbono 14 y el nitrógeno 14, interaccionarán de distinta manera en la materia, en función de su reactividad y pueden ser diferenciados, ello permite analizar muestras de muy pequeño tamaño.

No obstante estas técnicas, actualmente en desarrollo, permiten vislumbrar un extraordinario incremento de la precisión, en la datación superando a las técnicas de desintegración nuclear.

Como se ve, la fiabilidad en el datado por el carbono 14 dependen, fundamentalmente, de la precisión de las técnicas analítico instrumentales, que se utilicen en calcular la relación de carbono 14 que hay en la muestra.

De otra parte, han surgido comentarios de que ha habido fluctuaciones de carbono 14, en la atmósfera en épocas pasadas, si ello fuera así, estaríamos ante el riesgo de cometer errores importantes en la datación. Los trabajos de H. C. De Vries (65) en 1958, dejan fuera de duda, la existencia de oscilaciones importantes en el contenido del carbono 14 en los últimos 500 años.

En este sentido, también W. S. Broecker y col (1959) (66), han llevado adelante unas primeras investigaciones sobre muestras de edad conocida, para de ello intuir las posibles variaciones del carbono 14 en la atmósfera en estos últimos miles de años.

E. H. Willis y col. (1960) (67), utilizaron como material a analizar anillos de secuoya. En 1973 W. F. Libby (68), también trabajó sobre muestras de edad conocida, por técnicas dendrocronológicas, y encontró una posible variación del orden del 1 ó 2%. Parece ser que las variaciones

del contenido atmosférico del carbono 14, pueden ser debidas a alteraciones de la radiación cósmica, a modificaciones de la intensidad del campo magnético terrestre, o a sustanciosas variaciones del grado de mezcla de los océanos.

Diversos investigadores como M. Stuiver, (1966) (71), H. C. De Vries (1958) (65) y H. E. Suess (1973) (69 y 70) indican que alteraciones climatológicas, correlacionadas con modificaciones de la actividad solar, podrían ser causas de cambios de producción del carbono 14. Y en este sentido B. Ottaway (1974) (72) relaciona éstas modificaciones con los cambios climatológicos.

Es lógico pensar, que una modificación de la intensidad del campo magnético de la Tierra, que crea sobre ella como una especie de escudo protector contra la radiación cósmica, originaría alteraciones de radiación presente, y por lo tanto, modificaciones en la producción del carbono 14.

H. E. Suess (1953) estudió (69) los anillos de la madera, y observó que a partir del 1.850 se volvían cada vez más diferentes las informaciones que daba la dendrocronología, respecto del tiempo suministrado por el método del carbono 14. Siendo hacia 1950, cuando más divergencia hay en estas informaciones. Suess, atribuye éste efecto a que en esta última época de la historia, se están produciendo enormes cantidades de carbono inactivo por su antigüedad, y arrojadas al aire en la combustión de combustibles fosiles, durante la expansión de esta era industrial. Más importante y dramático, ha sido la producción de carbono 14 adicional por los neutrones liberados en las explosiones nucleares en la atmósfera, y se prevee según R. Nydal, (1963) (73) que para el año 2015, la atmósfera habrá alcanzado un sobrenivel de 10% sobre lo previsto de carbono 14.

La asignación de fechas por el método del carbono 14, exige un calibrado de ésta escala. Para ello, como lo hiciera H. E. Suess (1967) (74), con los anillos de los árboles, que pueden datarse dendrocronológica-

mente y permiten determinar las cantidades de carbono 14 de la muestra de madera, cuya edad se conoce con precisión. Y así, F. W. Cain y H. E. Suess (1976) (76) y M. Clark y C. Renfrew, (1973) (77) relacionaron diversas escalas de calibrado, y llegaron a la conclusión de que estaban dentro de un nivel menor del 1% de error.

Para épocas superiores a los 7500 años, que ya no puede alcanzar la dendrocronología, M. Stuiver (1977) (78) propuso el estudio de los varves, de cuyo conocimiento se ha deducido otra escala de calibrado, habiendo pues en la realidad nuevas escalas que, lógicamente, deberían de recalibrarse todas en una escala única.

Hay que recordar, que todo método se basa en el conocimiento lo más perfecto posible, del período de semidesintegración, el cual fue estudiado por Libby y calculado en 5570 ± 30 años, y así es como se aprobó en la V Conferencia sobre Datación Radiocarbónica, celebrada en 1962, así como en la IX Conferencia, celebrada en 1976. No obstante, H. Godwin (1962) (79) ha calculado, un período de 5730 años ± 40 años, la utilización de este tiempo de vida media, nos supone una variación muy poco significativa para los trabajos realizados, según la constante calculada por Libby.(68).

Una instalación puesta a punto en 1980 por María Deogracias Domingo en la Universidad de Granada, a base de la técnica de centelleo líquido, ha constituido uno de los aportes más importantes en éste tipo de investigaciones realizados en España en los últimos tiempos (80).

En ella, se ha dispuesto de un contador de centelleo líquido, que permite medir cantidades de carbono 14, mucho mayores, que las que en fase gaseosa, se pudieran medir en un contador proporcional. El benceno que se sintetiza, se hace con relativa facilidad, y tiene unas excelentes propiedades de centelleo. Además, durante la síntesis es factible eliminar el radon contaminante, su gran sensibilidad y reproductibilidad, permite aplicar la datación a intervalos de tiempo muy grandes.

También, han aplicado esta instalación, a estudios cronológicos de los sedimentos de la turbera de Padul, en Granada, como explica en su Tesis Doctoral.

En general, todos los relojes geológicos trabajan, bajo la hipótesis de que alguna magnitud física va modificándose con el tiempo, en una relación constante. Y para ser válida, la información de cualquier método de datación, debe de reunir una serie de características, como que sea factible de una medida con cierta precisión, y que tenga una exactitud y una sensibilidad suficiente, para medir los intervalos de tiempo. Tener certidumbre, de que es constante la relación de funcionamiento del reloj, es decir, si su velocidad es constante, y que tengamos también certidumbre de que no haya sido reajustado de alguna forma, por ejemplo en el caso de la relación uranio-plomo. También tener la seguridad de que todo el plomo existente es de tipo radiogénico, pues cualquier otro aporte por otro camino, lo que nos haría, es adelantar las señales de este reloj reajustándolo y entonces sus medidas extrapoladas al ancestro nos producirían errores muy importantes.

Las series radioactivas, han constituido técnicas de fechado, entre las que destacaremos por su interés, en el fechado radiométrico, las series del uranio-radio, que termina en el plomo 206; la serie del actinio, que empezando con el uranio 275, también termina con el plomo 207; la serie del torio que empieza en el torio 232, y termina en el plomo 208; la serie del rubidio-estroncio que empieza en el rubidio 87, y termina en el estroncio 87; la serie potasio-argon, que empieza en el potasio 40, y termina en el argon 40; y la serie del carbono 14, que empieza con el carbono 14, y termina con el nitrógeno 14.

Son interesantes las observaciones que comenta Slusher, H.S. (1986) (81), haciendo una crítica de los métodos de datación en base a la vida media de los radionúclidos, pues se fundamentan, en el conocimiento de las cantidades iniciales de los elementos padre e hijo, presentes en las

rocas. Cualquier duda que sobre esta relación pudiera existir, introduce un factor de imprecisión en los diagnósticos, como ocurre en el método U-Th-Pb, en función de las cantidades de los isótopos de Pb 206, 207 y 208 y He que pudieran estar originalmente presentes en las rocas. Lo mismo se puede decir del "reloj" rubidio-estroncio, al no ser conocida la concentración inicial de Sr 87.

Las vidas medias, actualmente conocidas, pueden haber sufrido alteraciones por la radiación cósmica, que presumiblemente fue diferente en el pasado, como resultado de profundas alteraciones del campo magnético terrestre. Según T. B. Barnes (1971)(82). la formación del carbono 14, a partir de la reacción del nitrógeno atmosférico con neutrones procedentes de la radiación cósmica, fue profundamente desequilibrada, por lo que se limita también en este sentido este tipo de datación. Y por último citando a F. B. Jueneman (1972) (83), que aporta una hipótesis, en la que un flujo anisotrópico de neutrinos, caídos en cascada sobre la Tierra, originados en un pulsar llamado Vela-X (PSR-0833-45) a 1500 años luz, y en el hemisferio sur, podrían haber alterado todos los períodos de semivida, y por lo tanto introducir un caos en la cronometrización.

DIMENSIONADO DEL TIEMPO

Según la concepción Aristotélica, el tiempo puede quedar definido por un movimiento cualquiera, solamente que ese movimiento debe de ser uniforme y constante, sin aceleraciones, para que a través de la ecuación del movimiento se pueda establecer la escala de tiempos. (84).

La humanidad, ha mirado siempre en su entorno, y ha elegido el propio movimiento de rotación de la Tierra, como el que presentaba la mayor estabilidad y continuidad, facilitando escalas de tiempo rotacionales, y dependiendo sólo del método operativo de medir la rotación terrestre, que utiliza el día y el año, como unidades naturales.

La primera regulaba el ciclo, de luz y oscuridad, y la segunda la sucesión de las estaciones, de tanta transcendencia en la agricultura.

El intento del hombre antiguo, de medir el tiempo con las unidades naturales del día y del año, originó grandes equivocaciones, porque se desconocía la geometría de la Tierra, y al creer que ella era el centro del Universo, fue el origen de estos errores. Como el que hizo exclamar en el siglo XIII a Alfonso X El Sabio, que en el intento de interpretar el movimiento de los astros dijo: "que el Universo, estaría mejor constituido y organizado, si Dios hubiera pedido mi consejo, al tiempo de su creación".

Posteriormente quedó definida, con gran exactitud la dinámica celeste, cuando en el siglo XVII, Newton, descubrió las leyes del movimiento de los astros, controladas por fórmulas matemáticas.

El día, seguía siendo la unidad natural de medida del tiempo, correspondiendo con la revolución del geóide terrestre, en el que se han estudiado diversos movimientos, en razón de la dinámica de fuerzas soportadas por nuestro sistema solar. Se vió, que la rotación diurna, no era

de 24 horas, sino de 23 horas y 56 minutos, que la revolución anual, corresponde a 365,242216 días, que también la mutación de la Tierra, es decir la variación de orientación del eje de giro terrestre, influenciado por la atracción lunar, no se mantiene paralelo a lo largo de su traslación alrededor del Sol, describiendo unas superficies cónicas. Que además, el centro de gravedad del conjunto Tierra-Luna, varía todos los meses, y los movimientos del llamado punto vernal, por el cual pasa la Tierra hacia el 21 de marzo. Por un movimiento basculante muy lento, que sufre la eclíptica éste punto, se va retrasando y se calcula que la primavera empezará el 7 de marzo dentro de unos 1000 años, y que dentro de otros 5000 años la primavera comenzará el 9 de enero y cuando hayan transcurrido 13000 años se habrán invertido totalmente las estaciones, siendo invierno cuando ahora es verano en cada hemisferio. Y así, se sabe que el punto vernal volverá a su posición actual, dentro de 25.765 años.

Es conocido, que la inclinación de la eclíptica sobre el plano del Ecuador de la Tierra, actualmente forma un ángulo diedro de $23^{\circ} 27''$, variando $47'$ por siglo. Que la excentricidad de la eclíptica, es decir la relación entre sus ejes aumenta 42 millonésimas cada 100 años, es decir 42 cienmillonésimas cada año. Además, hay un balanceo que se produce sobre la Tierra, por influencia de los demás planetas. Y el centro de gravedad solar también varía, en razón, de las modificaciones de las distancias internas del sistema.

También se ha visto, que la rotación de la línea de los ápsides, o eje mayor de la eclíptica, dá una vuelta completa cada 21.000 años. No olvidemos, las pulsaciones que se originan por magnetismo, y la electricidad terrestre, además nuestro Sol y todos sus planetas formando parte de un sistema estelar o constelación, caminan con dirección a Copérnico con una velocidad estimada de 250 km/seg.

Lo mismo podría decirse, de la trayectoria que lleva el centro de gravedad, de nuestro sistema solar, en dirección a la constelación de Hércules, con una velocidad de unos 20 km/seg. Y que la Vía Láctea, con

nuestro sistema solar entre sus galaxias, también camina con velocidades no determinadas todavía.

Todo esto nos pone ante la estima, de que la medida del día solar, está extraordinariamente influenciada por todas las circunstancias dinámicas de este constante, y variable campo de fuerzas del cosmos.

De aquí, que si tomamos como punto referencial para medir el tiempo, el giro de la Tierra, es decir del día, y nos fijamos en el Sol como centro de coordenadas, tendremos definido el llamado día solar verdadero; el cual, según acabamos de comentar, cambia constantemente por los distintos movimientos a que está sometida la Tierra, especialmente por el de la propia excentricidad de la órbita terrestre, quedando definido el tiempo solar, como el ángulo horario del Sol para cada lugar, en el instante que se considere. Y el día solar, es el intervalo entre dos pasos consecutivos del Sol, por el mismo meridiano. Este ángulo horario viene dado por la expresión:

$$T = H_0 + H_1 t - F(t)$$

en donde H_0 y H_1 son constantes y $F(t)$ es la ecuación del tiempo, en la que participan parámetros correctores debidos a la trayectoria elíptica de la Tierra, y el ángulo de la eclíptica con el ecuador. Con lo que T , se conoce como tiempo solar verdadero.

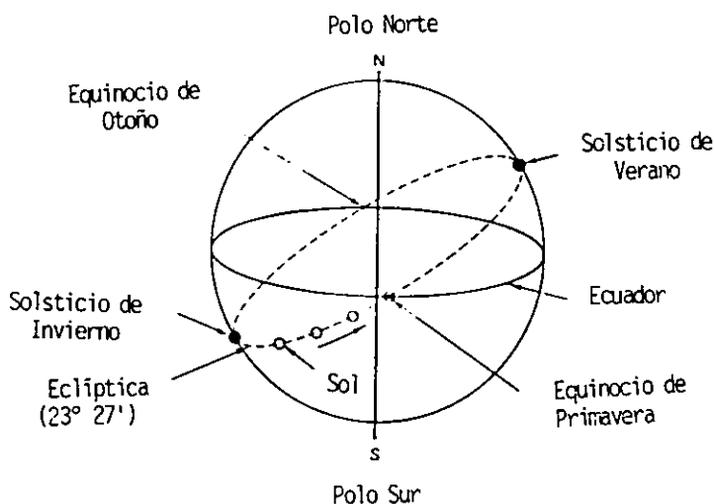
De aquí, que el esfuerzo conceptual, ha llegado a considerar como más prudente, el tomar un modelo de día, que se llamaría día solar medio, en el que imaginativamente el Sol estuviere en el plano del ecuador de la Tierra, y que además este día solar medio podía ser como el promedio del total de los días solares de un año, contando que la Tierra, al mismo tiempo que da una vuelta completa alrededor del Sol, da sobre sí misma, 365,242216 vueltas alrededor de su eje. Así, el día solar verdadero, será más largo que este día solar medio, en determinados momento del año, y

en cambio en otros será más corto, siendo diferencias positivas o negativas. Constituyendo, lo que se llama la ecuación del tiempo.

Solamente coinciden, en cuatro días al año la igualdad de ambos conceptos, es decir el 15 de abril, el 11 de junio, el 1 de septiembre y el 25 de diciembre, que es cuando coincide el día solar medio, con el día solar verdadero. De aquí, que la ecuación del tiempo sea positiva, desde navidad al 15 de abril, pudiendo ser el día solar verdadero 14,5 minutos más largo que el día medio, lo que corresponde a una variación diaria de un cuarto de minuto aproximadamente cada día.

Existen unos días al año, en que la diferencia entre el día solar verdadero, y el día solar medio, es muy notoria, así el 12 de febrero es $14'24''$ de diferencia, el 14 de mayo es de $4'$, alcanzado el retraso de $6'$ y un tercio el 26 de julio, siendo el 3 de noviembre en donde la ecuación del tiempo es negativa y máxima con $16'22''$. (85)

Como los días solares verdaderos, no tienen igual duración, por las variaciones de rotación de la Tierra, resulta que éste, no es una unidad válida para medida de precisión. En tal sentido, se ha desarrollado el



concepto de tiempo sidéreo o la llamada hora sidereal local, que es el ángulo horario del punto vernal ó punto equinoccial de Aries o punto Gamma, que está determinado en cada instante sobre la esfera celeste como la intersección del ecuador celeste (círculo máximo, que resulta al cortar la esfera celeste, con el plano del ecuador, que a su vez pasa por el centro de la Tierra, y es perpendicular a la línea de los polos), con el círculo que el Sol, visto desde la Tierra, describe en un año de recorrido sobre la esfera celeste, y que se denomina eclíptica. El día del equinoccio de primavera, el Sol pasa por el punto Gamma, permaneciendo en el hemisferio Norte durante la primavera y el verano. Es posible medir el movimiento angular del meridiano local terrestre, respecto del punto Gamma, sin más que observar, el paso por el meridiano de determinada estrella, ascensión recta, dando el ángulo horario T, referente al punto equinoccial de Aries.

Para el que se cumple la expresión

$$T = B + At + Ct^2 + N(t)$$

donde A, B y C son unas constantes y N (t) es un conjunto de funciones que depende de t; cuando ésta expresión se refiere al observatorio de Greenwich, queda definido el tiempo sidéreo del mismo, cuyo origen de la escala está en el momento de la culminación en el meridiano de Greenwich del equinoccio medio en 1900, día enero 0.

Si en esta ecuación se suprimen los términos N(t), se obtiene el llamado tiempo sidéreo medio de Greenwich. (86).

No obstante, también es conocido el hecho, de que el punto Gamma es un punto móvil sobre la esfera, y retrograda sobre la misma con una velocidad anual, llamada "precesión de longitud", de unos 50" de arco, según la ecuación de tiempo de $50",25641 + 0",00022229 T$, tomando T en años trópicos a partir de enero 0, de 1900. Como se ve el

punto vernal está animado de un movimiento uniformemente acelerado, cuya aceleración es de $0",00022229/\text{año}$; además hay que sumar el fenómeno de la nutación, de carácter periódico, que unas veces adelanta y otras atrasa respecto del equinoccio medio. (86).

Por ello en astronomía, se ha llegado a definir dos tiempos sidéreos distintos, el tiempo sidéreo verdadero o aparente, que es el ángulo horario del equinoccio verdadero, y el tiempo sidéreo medio que es el ángulo horario del equinoccio medio móvil, y su diferencia puede alcanzar el valor de 1,179 s. Así el tiempo sidéreo medio o ángulo horario del equinoccio medio T_m , es una función de segundo grado del tiempo uniforme t , de la forma que

$$T_m = T_0 + T_1 t + T_2 t^2$$

debido al mecanismo de la precesión y de la nutación, en el giro de la Tierra, teniendo un desplazamiento el meridiano local por el movimiento de los Polos, y además, las oscilaciones de la vertical. J. Ferrer Carbó (1968) (86).

Así pues, antes se consideraba que medir el tiempo uniforme, era equivalente a medir el ángulo horario del punto Gamma, determinado experimentalmente por observaciones meridianas sobre estrellas fundamentales, y así quedaba definido, como "tiempo uniforme" el valor del ángulo horario del punto Gamma, corregido de las fluctuaciones de la precesión y la nutación, y se le consideraba como tiempo sidéreo-físico, se emplea solamente en astronomía y es la base empírica de la escala de tiempo universal.

El tiempo sidéreo local, se determina astronómicamente, en referencia a determinadas estrellas, utilizando el anteojo cenital fotográfico, corrigiendo con la ecuación de los equinoccios, se obtiene el tiempo sidéreo medio; su unidad es el día sidéreo medio. Definido como el intervalo de tiempo transcurrido entre dos pasos sucesivos del punto

vernal por el mismo meridiano, que generalmente se elige el meridiano de Greenwich.

La escala, tiene como origen, el momento de la culminación en el meridiano de Greenwich, el equinoccio medio, el día enero 0 de 1900.

Este tipo de unidad de día sidéreo, y la escala de tiempo sidéreo, se usan frecuentemente en trabajos astronómicos, y no son de aplicación para usos generales.

La escala de tiempo universal, utiliza la definición de tiempo universal, como el tiempo solar medio, para un observador situado en el meridiano de Greenwich, y queda determinado por aplicación de una función algebraica, al valor del tiempo sidéreo medio, su unidad es el día solar medio y la escala tiene como origen el instante del medio día medio de Greenwich, considerado a las 12 horas del día 0 de enero de 1900. (87).

De ello se infiere, de forma general, el empleo del tiempo civil de Greenwich que se obtiene sumando 12 horas al tiempo medio local, y así, el día no se empieza a contar al medio día sino 12 horas antes, es decir, a media noche, constituyéndose el llamado tiempo universal, que está afectado por la variación secular y la irregularidad de la rotación de la Tierra, por lo que no es un tiempo rigurosamente uniforme en el sentido dinámico, con un error de 10^{-7} .

Es lógico, que esta definición de tiempo, y su escala, se aproxima al movimiento diurno medio del Sol, siendo muy adecuada a las necesidades de la vida civil. Abarcando esta escala única, toda la Tierra mediante el sistema de husos horarios, con lo que constituye la base del sistema internacional, de la medida del tiempo oficial en los diferentes países.

La unidad de tiempo de la escala, es el día solar medio, de 24 horas solares medias y se define, en principio, como el intervalo de tiempo universal, comprendido entre los dos instantes en que el equinoccio medio, alcanza los valores de las 0 horas en dos fechas consecutivas, corrigiéndose de las variaciones de meridiano, por alteraciones y modificaciones de la posición de los polos, y las oscilaciones de la vertical, así como las irregularidades aleatorias de la rotación terrestre. Así pues, el día solar medio, definido de esta forma, será una unidad de tiempo uniforme.

Hasta hace pocos años, no se había alcanzado gran precisión en las medidas, en los observatorios astronómicos se usaba solamente el día sidéreo, y el día solar medio en la vida civil. También para las medidas físicas se utilizaba el día solar medio, lo que establecía dos escalas, una la de tiempo sidéreo, para medidas astronómicas, y la escala de tiempo medio para uso en la vida civil. Se intentó uniformizar ambos criterios en una escala única (87), Con objeto de reunir el uso más coincidente con el tiempo civil medio de Greenwich, al que se le llamó Tiempo Universal. Que es un tiempo terrestre y rotacional.

Son interesante los estudios realizados por el matrimonio Stoyko en el observatorio de París, que calcularon una ecuación de corrección, para aminorar las irregularidades en la velocidad de rotación de la Tierra, dicha ecuación, tiene unos coeficientes que se determinan por observaciones astronómicas, y se publican cada año en el Boletín Internacional de la Hora, (B.I.H.) todo esto conduce a una escala de Tiempo Universal más uniforme.

Está también el tiempo de las Efemérides, el tiempo básico de la escala, es el tiempo físico, definido por el movimiento del Sol en la longitud celeste. En realidad son las efemérides de la longitud media del Sol las que determinan el tiempo de la escala, llamado tiempo de las efemérides.

Como los relojes utilizados en medir el tiempo, de la escala de tiempo universal, se usan en las observaciones astronómicas, y reproducen el movimiento de rotación terrestre, las desviaciones observadas prueban que la velocidad de rotación terrestre va decreciendo, al mismo tiempo que experimenta oscilaciones totalmente aleatorias. Así, el tiempo universal basado en la rotación terrestre, no es uniforme respecto del tiempo de las efemérides. Por lo que se manifiesta que son dos escalas de tiempo diferentes, la escala de tiempo, definido por las efemérides que se utiliza en la teoría dinámica, y la escala de tiempo universal que se emplea en las observaciones. (88).

Y así, desde 1960, todos los anuarios astronómicos publican los datos, en función de las escalas de tiempos de las efemérides, después de las adecuadas correcciones, en base a la teoría propuesta por el astrónomo norteamericano Simón Newcomb (1835-1909) y las modernas correcciones de Spencer-Jones, quedó definida la longitud media del Sol, es decir el ángulo medio de la dirección Tierra-punto vernal con la dirección Tierra-Sol, como la expresión:

$$L_m = 279^{\circ}41'48",04 + 129.602.768",13 T + 1",089 T^2$$

en donde T se cuenta en siglos julianos de 365,25 días solares medios.

La CIPM, en octubre de 1956, definió el segundo, como la fracción de $1/31556925,9747$ del año trópico para 1900, enero 0, del tiempo de efemérides. En esta escala, la exactitud se considera de 2,5 partes $\times 10^{-9}$.

La escala de tiempo de las efemérides, se fundamenta en el tiempo de las efemérides, que como hemos visto, está definido por el movimiento del Sol en la longitud celeste, expresado por la ecuación de Newcomb, y facilita una escala de tiempo de las efemérides, que es la mejor aproximación conocida al tiempo uniforme, de la dinámica celeste. El origen de la

escala, es el instanté del comienzo del año 1900, en el que la longitud geométrica media del Sol $L_m=279^{\circ}41'48'',04$ se designa como enero 0, 1900, a las 12 horas de T.E. y su unidad es el año Trópico, que corresponde con el intervalo de tiempo de las efemérides durante el cual la longitud media L_m , aumenta 360° (según la ecuación de Newcomb), y el día, como el intervalo de 86.400 seg. de las efemérides.

RELOJES

Para estudios exclusivamente cronométricos, cuyo objeto es medir la duración de un fenómeno, de cualquier naturaleza, ya sea biológico, astronómico ó químico, basta con definir una unidad de tiempo, constante e invariable, y disponer del reloj apropiado para medir el número de dichas unidades, o fracción de ellas que transcurran.

En cambio, para estudios cronológicos, en los que se pretende fijar la época, y momento, que ocurrió un acontecimiento, o se prevee que ocurra, será necesario disponer de una escala de tiempo a la cual se refieran los sucesos pasados o futuros, exigiendo una definición previa de la unidad de tiempo, y también fijando un origen que sirva de referencia. De ésta forma se crea una escala indefinida de tiempo. Pudiendo contar, tanto en sentido positivo como negativo las unidades de tiempo transcurridas o las que han precedido al fenómeno en estudio.

Por supuésto, que en toda medida, se debe conocer la precisión con la que se efectúa, y en el caso del tiempo depende de diversos factores.

En primer lugar, la precisión que define la unidad, es con la que se determina astronómicamente, y también la precisión del artificio que mide el tiempo, es decir del reloj, y dentro de él, la propia precisión de conservar uniformemente la unidad.

Se entenderá, que un reloj es más preciso, cuanto más constante sea su marcha. La precisión de un reloj para conservar la hora, es mucho más trascendente que su precisión para marcarla. Se define como marcha, de un reloj la variación de su estado en unidad de tiempo, $m = C_p/C$, en donde C_p son los segundos que se desvía y C , los segundos del día (86.400), luego m viene dado en la ecuación, en segundo por cada segundo, Ferrer Carbó (1968) (86).

De aquí que la marcha, es un número abstracto e independiente de la unidad con que se mide el tiempo, expresándose en segundos en unidad de tiempo.

Los modernos relojes de cuarzo, cuya vibración es de 100 KHz, pueden dar la hora, con un error menor que un Hz por día, es decir con una precisión de 10^{-5} . Esta es la misma expresión que se utiliza para el estudio de la estabilidad de los osciladores en la radiotécnica.

Las condiciones que debe reunir una unidad, para ser considerada como tal, dentro de la metrología, fundamentalmente ha de ser constante, o por lo menos su variación menor, que los propios errores de la medida. Debe tener una dimensión que la haga manejable, y además, lo ideal sería que su patrón estuviera en la propia naturaleza, para poder reproducirlo en cualquier momento.

La unidad de tiempo deducida de la propia naturaleza, en el movimiento de rotación de la Tierra, al no ser uniforme, no cumple la condición de invariabilidad, de forma que el tiempo que se toma como base rotacional, llamado tiempo terrestre, no es una unidad apta para medir el tiempo físico de la mecánica celeste, ni tampoco para los procesos atómicos y moleculares.

Todos los artificios, y aparatos contruidos por el hombre para conservar la unidad de tiempo, llamados relojes, están notablemente

influidos por los desgastes, y por los rozamientos. Dentro de ciertos límites, e intervalos de corta duración, se puede decir que conservan la hora con una gran precisión. Este intervalo, puede incluso exceder a un año.

En apreciaciones cronológicas, necesitamos relojes que no paren nunca, a fin de medir intervalos dilatadísimos, de sucesos acaecidos en tiempos pasados, o que están por suceder en el futuro. Para ello se puede utilizar los propios datos astronómicos, es decir los movimientos orbitales de satélites alrededor de sus planetas, o de planetas alrededor del Sol, que son movimientos válidos para la medida del tiempo newtoniano.

ESCALA INTERNACIONAL DE TIEMPO ATOMICO

El tiempo utilizado en esta escala, es el tiempo atómico, determinado por los relojes atómicos. Las ventajas del tiempo atómico, está en su alta precisión de lectura, hasta 10^9 segundos y su gran uniformidad, y sobre todo, su gran aplicabilidad, dado que las lecturas se pueden hacer casi inmediatas, y no con las complicadas y difíciles correcciones de observaciones astronómicas de las otras escalas.

Como los diversos relojes atómicos, producen cada uno su escala propia de tiempo atómico, es lógico que haya una pluralidad de tiempos atómicos, y aunque se considera que existe uniformidad en el funcionamiento de todos ellos, no se puede descartar posibles influencias locales del campo gravitatorio, incluso alteraciones gravimétricas por atracción del Sol y de otros astros, al variar su distancia relativa. De aquí que el Bureau Internacional de la Hora de París, (B.I.H.) haya coordinado las diferentes escalas, estableciendo una escala media, denominada escala internacional de tiempo atómico, y que resulta como el valor medio de todas las escalas que están en servicio. El establecimiento de esa escala internacional, se consigue utilizando las emisiones de radio de frecuencia patrón, que envía cada reloj atómico, es decir que las diversas escalas individuales de

tiempo atómico, se comparan entre sí, con señales de radio o por medio de relojes atómicos portátiles, transportados en avión.

Esta escala atómica de tiempo, es cada día más utilizada, debido a su alta precisión y uniformidad, y así, es de uso normal para calcular el intervalo de tiempo, en los laboratorios de física nuclear y de electrónica, calibrado de frecuencias y de osciladores, etc. Sirve, para coordinar las señales horarias de precisión, y da origen a la escala de tiempo universal coordinando TUC. (89)

Es interesante conocer, que la escala más uniforme está basada, en la invariabilidad de la frecuencia, de las radiaciones emitidas por los átomos o las moléculas, siendo el reloj actualmente aceptado un Maser de cesio. Con él se define el segundo atómico, como un número exacto de períodos, de una radiación del átomo de cesio. La radiación elegida, es la línea hiperfina emitida por el cesio 133 en su transición F4, MO a F3, MO. En 1955 se determinó, el número de períodos que esta radiación contenía, frente a un segundo, de la escala de tiempo universal, llegándose al valor de 9192631830. Posteriormente para obviar algunas dudas, que se emitieron por haber usado la escala de tiempo universal, se hizo la comparación con la escala de tiempo de efemérides, (que prácticamente es uniforme), y durante varios años hasta 1958, se coaligaron en una investigación conjunta, con el reloj de cesio patrón, del National Physical Laboratory (de Tedington, Inglaterra), con las emisoras de WWV de Washington (Estados Unidos) y GBR de Rugby (Inglaterra). Utilizando la escala de tiempo de efemérides, obtenido a partir de observaciones fotográficas de la Luna, hechas con la Cámara de Markowitz, en el Observatorio Naval de los Estados Unidos, se obtuvo el número de períodos por segundo de las efemérides en 1957, enero 0 del tiempo de efemérides como el valor de 9192631770, para la mencionada radiación del átomo de cesio 133, en un campo magnético nulo. Quedó así automáticamente, y por definición, dado este número, como el segundo atómico, siendo el intervalo de tiempo atómico, determinado por los

9192631770 períodos de la radiación correspondiente a la transición F4, MO a F3, MO del átomo de cesio 133, quedando como unidad de tiempo físico del Sistema Internacional de Unidades. Se tomó como patrón de medida, y a partir de este momento, a ésta escala de tiempo, se refieren todas las medidas realizadas por el Bureau Internacional de la Hora de París.

Todo ello ha dado origen, a la creación de una escala de tiempo universal coordinado, basándose en el reloj de átomo de cesio 133, pues con estos relojes, se permite regular la emisión de señales horarias, con una precisión de hasta la millonésima de segundo, en una escala de tiempo prácticamente uniforme.

Y así, se parte de una estación de emisión radioeléctrica, que emite señales horarias de alta precisión al estar regulada por osciladores maestros muy estables, controlados por un reloj atómico patrón.

Como la frecuencia, es el valor recíproco de un intervalo de tiempo, el período T, al medirla, procedemos a la medida del intervalo de tiempo, por esto se basa el empleo de osciladores de frecuencia patrones para la medida de los tiempos, y un patrón de frecuencia, se comporta como un reloj, una vez que se conoce su frecuencia en la escala de tiempo determinado.

CALIBRACION DE TIEMPOS

La correspondencia de las patrones locales, con los nacionales, queda coordinada por el B.I.H. de París, se efectúa, por medio de estaciones de radio, que emiten códigos de tiempo y frecuencia. Este tipo de estaciones operan en U.S.A. a través del GOES (Geostationary Operational Enviromental Satellite) del National Bureau of Standards, Washington (USA) (1988) (90), los servicios de Guardacostas, y de las Fuerzas Navales. En España, por el Instituto y Observatorio de la Marina, de San Fernando en Cádiz.

Las calibraciones de frecuencia de un patrón local, se realizan comparando, con las señales de fase estable y baja frecuencia, transmitidas por emisoras coordinadas con el N.B.S.

Esta emisión de baja frecuencia, 60 kHz del NBS, es transmitida por la WWVB de Fort COLLINS (Colorado), y permite ofrecer comparaciones de precisión tan elevada, como de 10^{-12} a todo lo largo del continente de los Estados Unidos, en condiciones de buena propagación.

La estabilidad del patrón local, es el primer objetivo para conseguir un alto nivel de precisión y exactitud. Cuanto más se incrementa la estabilidad del patrón local, más se alarga el tiempo entre las recalibraciones. El nivel de exactitud casi absoluta se puede lograr en un patrón local, si el sistema tiene incorporado un oscilador controlado atómicamente; por ejemplo un patrón de frecuencia a base de haz de emisión de cesio, el cual proporciona una precisión de 7 partes en 10^{12} ó si se dispone de un patrón, a base de vapor de rubidio, que permite recalibraciones del mismo rango de exactitud.

El patrón de frecuencia que utiliza un haz de cesio, es estabilizado, por la acción simultánea de un oscilador maestro de cuarzo de elevada calidad. Con esta combinación, de una parte las excelentes características de estabilidad (desviación nula por fluctuaciones de frecuencia) del oscilador de cuarzo, y de otra, el bajo valor, de la fracción de cambio de la frecuencia del resonador atómico de haz de cesio, permite un conjunto, cuya estabilidad es superior a 3 partes en 10^{12} , durante la vida del tubo de haz de cesio. Constituyéndose en un patrón absoluto, y la frecuencia que le es específica, no requiere calibración para establecer mayor precisión.

El cronometrado tiene dos aspectos distintos, la determinación de la época, o la determinación de un tiempo de intervalo. La época es cuando ocurre un evento, intervalo es el tiempo entre dos eventos, siendo independiente del punto de comienzo.

La búsqueda de una unidad de intervalo de tiempo uniforme, ha permitido la adopción de los patrones atómicos de tiempo, que a su vez, han facilitado definir la unidad de longitud, en términos de longitudes de onda en el vacío, de la línea anaranjada de la emisión Kriptón 86.

La unidad fundamental de tiempo es el segundo. en el SI, como "segundo atómico", que se define así: "el segundo es la duración de 9.192.631.770 períodos, de la radiación correspondiente a la transición, entre dos niveles hiperfinos, del estado fundamental del átomo de cesio 133", con lo que se llega en la actualidad, a precisiones de 10^{-12} .

El tiempo, es corrientemente medido, en términos de la escala universal de tiempo coordinada. Esta escala, utiliza el segundo atómico, desde enero de 1972. Haciéndose las correcciones adecuadas, para relacionarla con la escala de tiempo universal, basada en el estudio de la rotación de la Tierra. El observatorio naval de los Estados Unidos, determina el tiempo universal y el tiempo de efemérides, por medio de observaciones astronómicas, y así junto con el National Boureau of Standards, se publican semanalmente tablas de corrección para aplicaciones científicas.

Señales de tiempo radioeléctricas

Las señales de tiempo, son emitidas por emisoras de diversas características. de muy baja frecuencia (VLF), de baja frecuencia (LF), y de elevada frecuencia (HF). (91).

El observatorio Naval de los Estados Unidos, en Washington, distribuye con precisión intervalos de tiempo, y frecuencias, a través de estaciones de radio navales, o de satélites. Opera con los sistemas de navegación, tipo LORAN y OMEGA.

Los sistemas de navegación Omega, de muy baja frecuencia, y el Tránsito para la navegación de satélites, se sincronizan, con el observatorio naval de Estados Unidos, a través de un reloj maestro, junto con una red de estaciones y laboratorios que colaboran con el Bureau Internacional de la Hora. Entre los que destacamos, el Instituto de Observatorio de la Marina de San Fernando, en España, cuya denominación es ONSF, que dispone de un reloj patrón de cesio standard de la empresa Evauches, S.A.

El reloj maestro del Observatorio Naval en Washington, dá el tiempo universal, pues cada noche clara, por técnicas fotográficas, utilizando tubos de orientación zenital, el llamado TZT, que es un telescopio especial fijado en posición vertical, permite fotografiar con una extraordinaria exactitud, observaciones de las estrellas que transitan por el cenit.

El único método, de correlación del tiempo a grandes distancias, con una precisión mayor que el microsegundo, lo consiguió la Hewlett-Packard, en un experimento realizado en otoño de 1967, utilizando dos patrones de frecuencia de haz de cesio. (el 5061 A Cesium BEAM Frecuencie Standards) correlacionando 53 localidades de 18 países.

Relojes atómicos

Los patrones de resonancia atómica, usan el efecto de la mecánica cuántica, en el que los estados de energía de la materia, particularmente en transiciones entre estados separados, les corresponden energías, cuyas frecuencias están en la zona de las microondas. Se han usado como patrones, transiciones que ocurren en los átomos de cesio, de rubidio, de talio y de hidrógeno. Así, se ha prestado especial atención al tubo de haz

cesio, o al resonador de la célula de rubidio gas, y también al maser de hidrógeno (92).

Los artificios basados en el cesio, y en el rubidio, utilizan resonadores atómicos pasivos, gobernados por osciladores convencionales de cristal de cuarzo, en los clásicos circuitos de control (feed back) o de retroalimentación. Los maser de hidrógeno, originan una señal interna por emisión estimulada de energía de la zona de microondas, las cuales pueden amplificarse por medios electrónicos, y usarse para realimentar un oscilador de cuarzo en oscilación entretenida y estable.

Otros ingenios, se han investigado como patrones de frecuencias, tal es el caso del maser de amoníaco, el laser de metano estabilizado, y también de la célula de gas de rubidio que es otro maser, como también el tubo de haz de talio.

El primero, el maser de amoníaco, es muy singular por la elevada pureza espectral, y la estabilidad que ofrece.

Más recientemente, se ha desarrollado el maser de célula gaseosa de rubidio, el cual ofrece una excepcional pureza espectral. M. Hashimoto, analizó el efecto óptico "Stark", en un reloj atómico de rubidio, bombeando fotones procedentes de un laser de semiconductor. (93) Mientras que el tubo de haz ó chorro de talio ofrece una extraordinaria precisión y, sobre todo, una reducidísima dependencia de los campos magnéticos. Sin embargo, el elevado coste, y la complejidad de las instalaciones han limitado el uso de estos instrumentos.

El laser estabilizado de metano, es de muy bajo costo, y fácil fabricación, se consigue con él una estabilidad excelente; la única desventaja es que opera en la región del infrarrojo e inhabilita su aplicación.

Los patrones atómicos de hidrógeno, y de cesio lo son de frecuencia, y es por lo que se les puede considerar, patrones absolutos de frecuencia.

El maser de hidrógeno

Está constituido por un haz de hidrógeno atómico que procede de una fuente, y se dirige a través de un campo magnético no homogéneo y muy potente, generalmente un exapolo magnético que selecciona los átomos según su excitación, separando los de estado de alta energía, éstos penetran en una ampolla de cuarzo, la cual los confina en un campo magnético uniforme, constituyendo una cavidad resonante en la zona de microondas, sintonizada con la frecuencia de transición de los átomos de hidrógeno entre $F1 M = 0$ y $F0$ y $M = 0$ de niveles de energía.

La ampolla de cuarzo, tiene paredes de teflón, para reducir perturbaciones en los diferentes estados de energía, sin embargo pequeñas alteraciones ocurren durante las colisiones con las paredes y se producen modificaciones de frecuencia. Estas alteraciones de frecuencia, por efecto de pared, pueden ser exactamente determinadas y cuidadosamente medidas para su corrección.

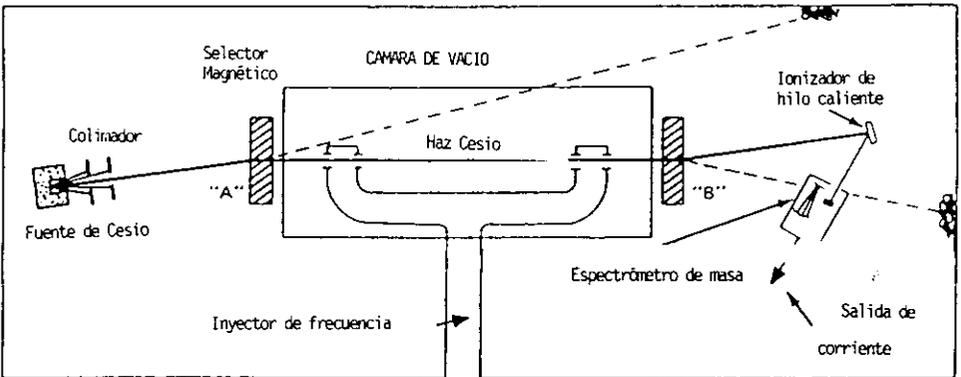
Dentro de la cavidad de cuarzo recubierta, los átomos de hidrógeno efectúan tránsitos aleatorios y se reflejan en cada choque con las paredes. Estos átomos, después de numerosas colisiones con las paredes, y de efectivas interacciones, crean un campo de microondas. Durante este proceso, los átomos se relajan y entregan su energía al campo electromagnético de microondas, dentro de la cavidad resonante. Este maser atómico de hidrógeno, es el más estable, de todas las fuentes de frecuencia conocidas, para control de tiempos desde pocos segundos, hasta un día o más, llegando a la precisión de 10^{-15} (94).

En el momento presente, el maser de hidrógeno, es un instrumento principalmente de laboratorio lo que ha limitado prácticamente su uso como instrumento comercial.

El patron de haz de cesio.

Permite una alta precisión, en la medida del tiempo, y estabilización de la frecuencia. El patrón de haz de cesio, se basa en una particular transición, que ocurre entre el nivel $F_4 M_f=0$ $F_3 M_f=0$, de la línea hiperfina del átomo de cesio 133. Esta transición, aparece en la interacción espín-electrón, y espín-nuclear, y se usa como control de frecuencias. La transición, es relativamente insensible a influencias externas, tanto eléctricas como de campos magnéticos, por lo que se la define como frecuencia imperturbable.

Un típico instrumento a base de haz de cesio, se muestra en la figura.



Los átomos de cesio, en origen, se encuentran en todos los subniveles de los estados F3 y F4, formando un haz. Este pincel de átomos, es deflectado en un campo magnético no uniforme, llamado selector magnético, por medio de una componente de fuerza, que depende del estado y nivel F0, Mf de los átomos, y de la componente del campo magnético, así como del gradiente del mismo.

Los átomos de los subniveles, del estado F3 y el subnivel Mf= -4 del estado F4, se deflectan dentro de la cavidad del microondas, mientras que, los otros subniveles del estado F4 son despedidos fuera del haz; los primeros pasan a través de una zona de campo magnético uniforme, y se someten a la excitación de la energía del microondas. La energía que requiere el átomo de cesio, para pasar del estado F3= 0 al F4= 0, se la facilita la señal excitadora del microondas.

Cuando el haz excitado, pasa a través de un segundo selector magnético, tiene que someterse a la transición cuántica y deflectado de nuevo, hacia el ionizador de hilo caliente; estos átomos ionizados, pasan al espectrómetro de masas, y son acelerados hacia el multiplicador electrónico. La corriente iónica, se convierte en corriente eléctrica y amplificada, esta señal, pasa a través de un proceso electrónico que regula la frecuencia, y el voltaje, por medio de un oscilador de cristal.

El oscilador, inyecta una señal, cuya frecuencia es multiplicada, y realimentada, (Feed Back) por el haz de cesio, a través de un guíaondas, que cierra el circuito. En los modelos HP, 5061A y 5062C, patrones de haz de cesio, el campo de microondas, se origina en un oscilador de precisión de cuarzo, por multiplicación de frecuencias. Cuando la frecuencia de las microondas, procedente de la resonancia atómica, se desvía de su punto de equilibrio, la corriente de salida del tubo de haz de cesio, contiene una componente alternante y modulada. La amplitud de esta componente es proporcional a la desviación de la frecuencia, conteniendo información que señala la dirección de la desviación, tanto si

el centro de equilibrio de la frecuencia es alto ó bajo. Esta señal es filtrada, amplificada, y sincrónicamente detectada para suministrar un voltaje de corriente, usado para resintonizar automáticamente el oscilador de cuarzo a desviación cero. Los nuevos tubos de haces de cesio, presentan unas perturbaciones de frecuencia por debajo de 3 partes en 10^{12} teniendo una garantía de vida de 3 años y 10.000 horas de funcionamiento continuo.

El otro elemento de la instalación, es el oscilador de cristal de cuarzo, cuya frecuencia es constante hasta el nivel de 2,5 partes en 10^9 dentro del rango de temperaturas de 0° a 50°C , lo que exige una buena termostatación. A. de Marchi y J. Shirley (95), trabajando sobre un reloj patrón de cesio, han diseñado una nueva cavidad resonante en forma de anillo, con lo que se aminoran las pérdidas por efecto de la pared y las frecuencias espúreas, que junto con un nuevo diseño de guía-ondas, han conseguido estabilizaciones de frecuencia de 10^{-15} .

El patrón de vapor de rubidio, también utiliza un resonador pasivo, estabilizado con un oscilador de cuarzo, Este patrón ofrece una excelente estabilidad, por su moderado tamaño es un aparato fácilmente transportable, como no se autocalibra durante la construcción, debe ser contrastado frente a un patrón de referencia, como puede ser el patrón de frecuencia de haz de cesio. La operacionalidad de este patrón, está basada en la transición hiperfina, del gas de rubidio 87. Un ejemplo, de este patrón de frecuencia de vapor de rubidio, es el modelo 5065A de la Hewlett-Packard.

Osciladores de cuarzo

La propiedad que presentan los cristales de cuarzo, convenientemente tallados según el eje de simetría, cuando están sometidos a efectos mecánicos, inducen potenciales eléctricos en sus caras. Si éstos cristales, se colocan en un campo eléctrico variable, recíprocamente también sufren

pequeñas deformaciones mecánicas, proporcionales a la intensidad del campo, y la polaridad.

Esta reciprocidad, entre los efectos mecánicos (fenómenos elásticos) y los eléctricos, se conoce como efecto piezoeléctrico. Por éstas propiedades piezoeléctricas, se consideran los osciladores de cuarzo, como elementos electrónicos de alta estabilidad.

Una característica de éstos osciladores, es la casi inalterabilidad de la frecuencia con el tiempo. No obstante, para largos períodos de aplicación debe de considerarse un error acumulado. Para su corrección, hay que conocer la relación de desviación, que normalmente está dentro del margen de 5 partes en 10^{10} /por día, como es el caso del modelo 105A/B oscilador de cuarzo, de la Hewlett-Packard.

Otros patrones de frecuencia

M. Globig (96), describe un oscilador de elevadísima precisión (10^{-18}), desarrollado en el Inst. Max Planck de Optica Cuántica de Alemania, que utiliza como referencia de salida, la emisión de la radiación, producida en la relajación de iones previamente excitados cuando retornan a su estado inicial. El autor describe una válvula generadora de iones, que resultan del bombardeo de un haz de átomos neutros, con un haz de electrones focalizados.

J. D. Prestage y col. (97) estudiaron nuevas válvulas generadoras de iones, así como el efecto Doppler de los átomos que se enfrían por la radiación de su energía emitida, consiguiendo mantener constante los potenciales y la frecuencia de la radiación.

Mantenimiento de las unidades de tiempo.

El tiempo, es una magnitud muy compleja, y cuya medida, ha exigido ingentes esfuerzos, desde los comienzos de la historia. Habiéndose alcanzado en el momento presente, grados de precisión, y exactitud que no han sido superados por otra tecnología, pues están en el rango de 1 parte de 10^{12} .

Los relojes, pueden definirse, como los instrumentos que permiten contar el número de hitos que ocurren, desde un punto arbitrario de origen. Estos hitos pueden relacionarse con las oscilaciones de un péndulo, ó con las de un cristal de cuarzo, o con los ciclos de una señal resonante procedente de un salto cuántico en algún átomo o molécula.

El método para mantener la metrología del tiempo, exige constantes intercomparaciones y calibrados, entre relojes, que lo acumulen dentro de unos límites aceptables, y que trabajen con la misma frecuencia.

Ello exige una absoluta sincronización, entre un reloj maestro, y todos los del sistema, procurando mantener una gran estabilidad en la frecuencia, así como también una exactitud en la transferencia de la señal que marca el tiempo. Vigilando las influencias de la propagación radioeléctrica, y procurando la mayor periodicidad en las calibraciones internas. Estando muy atentos a los efectos del ruido radioeléctrico, así como de cambios de parámetros externos, magnéticos, gravitatorios, eléctricos que pueden ocurrir. Entre los que no podemos olvidar, la influencia que en la frecuencia de los relojes tienen los cambios de temperatura, así como los de altitud, por modificación del campo gravitatorio, o la acción de campos magnéticos, y efectos inducidos de microcorrientes que pueden afectar a la frecuencia. No desdeñaremos las interacciones de la humedad y efectos mecánicos (choques, microvibraciones sismológicas, etc.).

De aquí, que se hayan establecido métodos de intercomparación de frecuencias. De todos es bien conocido el método de comparar dos frecuencias, observando la señal que aparece en la pantalla del osciloscopio, cuando una frecuencia se aplica al eje horizontal y la otra el vertical. La relación de frecuencias y su interacción, se manifiestan en las figuras de Lissajous, en donde el número de puntos de tangencia de la señal oscilográfica con la vertical o la horizontal, indica la relación de frecuencias. Por esta técnica, se pueden alcanzar comparaciones de 1 parte en 10^9 .

Como la base de funcionamiento de los relojes atómicos, está en la constancia de la frecuencia de oscilación, ello ha condicionado, el establecer diferentes técnicas de comparación de frecuencia, de los distintos osciladores.

Y además del método anteriormente citado, en base a las figuras de Lissajous, comentaré otros medios de efectuar la calibración de frecuencias. Así, utilizando un contador electrónico, que de una parte recibe una señal procedente de un patrón de frecuencias de haz de cesio (HP 5061A), y de otra parte la frecuencia procedente de la unidad a contrastar, el resultado de la integración de ambas señales, da en el contador, el número de períodos de desfase en un cierto tiempo, lo que permite calcular el error o desviación de la unidad que se calibra.

Sea f la frecuencia en Hz y T , el período en segundos, tenemos $f = 1/T$, que diferenciando dá, $df = -dT/T^2$ que dividiendo por f , queda $df/f = -dT/T^2 f$ que para pequeños cambios puede ser.

$$\frac{\Delta f}{f} = \frac{-\Delta T}{T^2 \cdot f}$$

El primer miembro es la fracción de frecuencia que deriva, y el incremento de período T, es el cambio de período detectado por el contador, y f la frecuencia que se analiza.

Con la sustitución en esta fórmula, de los datos experimentales, se obtiene el grado de precisión del calibrado.

Otro método, es la utilización de comparador de fase lineal (HP Ko5-5060A), en el que las señales procedentes tanto de la fuente de referencia, como de la unidad a calibrar, se comparan. La onda de diente de sierra, resultado de la comparación es interiormente integrada, dando una señal, que es proporcional a la diferencia de fase entre las dos señales entrantes, pudiendo alcanzarse límites de desfase de un microsegundo.

El contado permanente con base atómica, tiene lugar en los instrumentos anteriormente descritos, denominados "relojes atómicos", por su adecuación a la medida de ésta magnitud, lográndose segundos del SI, dentro de una precisión de 7×10^{-12} . Si estos segundos fuesen iguales entre sí, como exigen los criterios metroológicos, el reloj sería absolutamente estable, esta propiedad se define para diferentes etapas de utilización, y así se asegura que en un plazo de 1000 seg. la estabilidad puede alcanzar 5×10^{-13} , y en etapas de un año se limita a 3×10^{-12} (98).

Coordinando grupos de relojes atómicos, se puede incrementar la estabilidad, llegando para intervalos de 10 días a 10^{-14} , lo que facilita realizar ensayos de varias horas de experimentación, con errores de 0,1 nanosegundos. Esta elevada precisión, ha permitido a la metrología, ver con esperanzadora perspectiva, la posibilidad de reducir a tan sólo dos las magnitudes fundamentales de la mecánica, lo que ha facilitado una redefinición del metro.

Actualmente, se pueden conocer simultáneamente, el valor de la frecuencia y de la longitud de onda de una determinada transición cuántica, valiéndonos de las definiciones de la unidad de tiempo y de longitud. Estos datos pueden llevarnos, al valor de la velocidad de la luz, en la relación $c = h \cdot \nu$, con un grado de precisión, cual lo permitan los errores experimentales, en los que influirá el error propio de los patrones primarios empleados.

$$\begin{aligned} \nu(\text{Cs}) &= 9.192.631.779 \text{ Hz} \rightarrow \frac{\nu(\text{CH}_4)}{\nu(\text{Cs})} \rightarrow \nu(\text{metano}) = 88.376.181.627 \text{ KHz} \\ \lambda(\text{Kr}) &= \frac{1}{1.650.763.73} \rightarrow \frac{\lambda(\text{CH}_4)}{\lambda(\text{Kr})} \rightarrow \lambda(\text{metano}) = 3.392.231,40 \times 10^{-12} \text{ m} \\ c = \lambda \cdot \nu &= 88.376.181.627 \times 3.392.231,40 = 299.792.458 \text{ m/s} \end{aligned}$$

Experimentalmente, partiendo del reloj de cesio que nos da la frecuencia absoluta, la raya roja de Kripton, que nos establece la longitud de onda que redefine el metro, y valiéndonos de un maser de metano, comparamos la multiplicación de hiperfrecuencias originadas en la transición de cesio, hasta la zona óptica, lo que permite recalcular la velocidad de la luz.

Como se ve, al intervenir tres variables, tiempo, longitud y velocidad de la luz, cuando se definen dos de ellas, la tercera queda como unidad derivada.

Con lo que al considerar la velocidad de la luz, como una constante universal, recíprocamente podríamos definir el metro, como la distancia recorrida por la luz en el vacío en $1/299.792.458$ segundos.

Al haberse alcanzado tal orden de precisión en los relojes atómicos, se ha abierto un campo de investigación extraordinario. Como demuestra V. L. Bogdanov y col. (99) han desarrollado un láser fluorimétrico apoyado en un reloj patrón, para medir los cortos períodos de tiempo

de los fenómenos de decaimiento luminiscente, de alrededor de 100 nanosegundos y menores, utilizando un láser de argón modulado por un reloj patrón y con el método del contador de la relación fotón/tiempo de correlación, ha permitido determinar tiempos de relajación fluorimétrica del orden de 0'5 a 100 nanosegundos. Tanto en la Astrofísica, como en la Geodesia, se ha logrado definir la señal recibida de los púlsares, la cual, según E. M. Mathison, puede servir como base de frecuencia de un reloj estable para uso en el espacio (100).

En el mismo sentido, se expresa M. V. Sazhin (111), considerando que los púlsares, pueden utilizarse como patrones de frecuencia, y permite construir una escala de tiempo púlsar, que facilita datos de la ascensión recta de las estrellas, la declinación y el flujo radiante, permitiendo la resolución de problemas en la navegación extraterrestre.

Así mismo K. A. Brounikov y col. (102) analizaron la propagación de las señales electromagnéticas en el sistema solar, a la luz de la teoría relativista gravitacional, que es estricta para analizar la emisión y el límite de precisión, presentando ecuaciones que determinan el tiempo de llegada de las señales a la Tierra, y concluyen con la previsión de utilizar el tiempo púlsar en futuras líneas de investigación.

Generalmente, se entiende como sincronización de tiempos, al envío de señales horarias para ajuste de los relojes, mientras que se define como calibración, cuando se refiere a frecuencias de oscilación; aunque normalmente toda sincronización, implica un proceso de calibración. La sincronización absoluta entre relojes, debe de hacerse relacionándolos con la escala de tiempo universal coordinado. Para efectuar esta difusión de las señales horarias, y de frecuencia, se utilizan emisiones radioeléctricas como las comentadas anteriormente

Estas transmisiones radioeléctricas en alta frecuencia, son sistemas muy económicos de transferir la información horaria, y los patrones de frecuencia, sobre todo en distancias no superiores a los 1000 Km. Ya que

a mayor alejamiento, hay que tener en cuenta los saltos y reflexiones en la ionosfera, dependiendo del estado de propagación radioelétrica, muy influenciado por las perturbaciones solares. Exige una atención especial, el ruido atmosférico, y otras interferencias que perturban la recepción.

Es importante reseñar, el sistema de asistencia en la navegación LORAN C (Long Ragen Navigation), que permite determinar con precisión la posición de las aeronaves, submarinos y barcos sobre todo en el hemisferio Norte, a través de una distribución radioelétrica de señales de frecuencia y tiempo, originadas en un reloj patrón de cesio. Esta información, se transmite a través de una organización compuesta de 7 cadenas de emisoras, que abarcan 30 transmisoras, alrededor del mundo, y que en la zona mediterránea posee en Startit (Gerona) con la sigla Z, una de sus bases.

De forma semejante L. V. Hibbard (103), valiéndose de dos maser activos de hidrógeno, que se constituyeron en la división de Física aplicada del laboratorio Lindfield, N.S.W. Australia, ha podido mantener la escala de tiempos desde 1982, con la ayuda de bombas de vacío especiales, que han evitado la contaminación de la cámara de resonancia de maser, llegando a precisiones de 2×10^{-15} .

Esta escala de tiempo, se contrastó con las de otros países, especialmente con la USNO (United States Naval Observatory) y con la BIPM (Bureau Intenational de poids et Mesures) según J. Thorn (104).

Otro medio, para difundir las señales de frecuencia y tiempo, es utilizar las ondas portadoras de la T.V., ya que la frecuencia de la señal de crominancia de una estación de T.V. local en Washington, por ejemplo es de 3,5795454 MHz estabilizada por un patrón de frecuencias de haz de cesio, lo que permite al sintonizar esta señal disponer de una frecuencia estable y calibrada.

Otras cadenas de T.V. americanas NBC, ABC, CBS, estabilizan su onda portadora de color con un patrón de frecuencias de rubidio a 3,579 MHz y una precisión de 3×10^{-12} . En nuestro país T.V. España emite la señal portadora de color controlada con un oscilador de cuarzo a la frecuencia de 4,43 MHz.

Estos relojes atómicos de emisora, además de regular la frecuencia emitida, emiten impulsos separados por un segundo atómico, con lo que se convierten en una emisora de señales horarias en la escala de tiempo atómico.

Mucho se ha hablado, de intentar aunar la escala de tiempo atómico con la escala de tiempo universal, pero mientras que la primera es una escala de uniformidad absoluta, la escala de tiempo universal, que se calibra sobre medidas de la rotación de la Tierra, - como ésta tiene anomalías manifiestas -, las transfiere a esa escala de tiempo, por lo tanto es muy difícil compaginar y poner de acuerdo, una escala de tiempo irregular, que es la escala de tiempo universal, con una escala uniforme, que es la del tiempo atómico. Solo puede conseguirse, de forma aproximada, tomando como frecuencia base, el reloj atómico, ajustado periódicamente con la escala de tiempo universal.

Una vez definida su unidad, falta determinar el origen de la escala atómica horaria, y así al quedar definido el tiempo atómico, como acomodado al tiempo de efemérides, trae como consecuencia, que adelante respecto del tiempo universal. Hasta abril de 1.963 éste adelanto secular era de 1,3 milisegundos por día; en aquella época hubo un súbito cambio de rotación de la Tierra y junto con otras alteraciones posteriores se ha llegado a detectar dos milisegundos de adelanto por día.

Estas correcciones, se vienen haciendo siempre, y cuando la deriva entre las dos escalas, no alcance valores superiores a una décima de segundo, con lo que se tiene una escala de tiempo radiotransmitida, al

alcance de cualquier usuario, y no es homologada con las necesidades civiles, como lo es la escala de tiempo universal.

Por acuerdo internacional desde 1972, se utiliza una escala de tiempo atómico, debiendo efectuarse las correcciones de segundos intercalados, cuando se necesario, y previo aviso del Bureau Internacional de la Hora de París, que preferentemente pueden ser el 1 de enero o el 1 de julio, salvo que haya variaciones excepcionales de la rotación terrestre.

Las señales horarias, de la nueva escala de tiempo universal coordinado, emitidas por las diferentes emisoras, están sincronizadas unas con otras, con un error inferior al milisegundo, quedando de esta forma los relojes, unidos por esta escala de tiempo universal.

Estas escalas horarias, necesitan para su utilización, disponer de instrumentación y tecnología adecuada, por lo que para establecer una difusión generalizada de señales horarias, controladas por maseres y producidas por osciladores maestros de gran estabilidad, es necesario, se difundan a través de ondas electromagnéticas, que son emitidas por ciertas estaciones emisoras.

Estas emisoras, han constituido una malla que cubre la Tierra, coordinando sus señales horarias dentro de una escala única, llamada de señales horarias coordinadas.

Históricamente, hemos de rememorar que en septiembre de 1.952 la Unión Astronómica Internacional en la VIII Asamblea General, celebrada en Roma, recomendó que debería de adoptarse como unidad de tiempo el año sidéreo en 1.900, posteriormente en septiembre de 1955, la misma institución acordó sustituir lo anteriormente adoptado por la de año trópico en 1.900, y en 1956 el Comité Internacional de Pesas y Medidas propuso como definición del segundo, como la fracción $1/315569325,9747$

del año trópico para 1.900, enero 0 a las 12 horas del tiempo de efemérides.

Cualquier astro, cuyo movimiento se conozca teóricamente, puede utilizarse para calcular el tiempo de efemérides. Así la Luna con una velocidad media superior a tres veces la del Sol, es el astro más adecuado para éstas determinaciones; sobre todo valiéndose de la Cámara de Markowitz, con la que puede obtenerse fotográficamente la Luna con las estrellas de fondo, en un instante dado, y que permite con gran precisión determinar la longitud geodésica de la Luna. Esta escala de tiempo de efemérides es uniforme, porque se basa en una definición independiente de la rotación de la Tierra,

PERIODO JULIANO

Se denomina así, una escala de tiempo, de gran transcendencia práctica en la Astronomía, que permite medir grandes intervalos, datar cronológicamente hechos y fenómenos que puedan pasar dentro de largos períodos de tiempo. Se debe esta implantación a José Scaliger, oriundo de Leyden, que lo propuso en 1582. Dicho período es el resultado de multiplicar los períodos lunares de 19 años, con los períodos solares de 28, y todo ello multiplicarlo por 15, con lo que resulta una duración de 7.980 años. Fue denominado Juliano en honor de su padre Julio Scaliger. Toma como unidad primaria el año Juliano de 365,25 días, y como unidad práctica el día solar medio.

Así Scaliger, tomó como instante origen, de ésta escala del período Juliano, el 1 de enero del año 4.713 a.C., comenzando a contarse a medio día de dicha fecha. Este es el origen técnico de la escala del período Juliano, que es exactamente el medio día en Greenwich, del 1 de enero del año 4.713 a.C. del Calendario Juliano, que veremos más adelante; fecha que se designa en el código astronómico como -4.712, enero 1, a las 12 horas del tiempo universal.

Al cabo de 12 horas, después del origen, habría transcurrido medio día, luego sería 0,5 d. Y así, se van contando los intervalos, en forma decimal del tiempo transcurrido en el período Juliano.

CALENDARIOS

Los calendarios se definen, como sistemas arbitrarios para subdividir la escala temporal, son utilizados por la humanidad, para medir el tiempo según sus necesidades sociales, religiosas ó laborales.

Hay que distinguir en ellos, de una parte, la escala de tiempo, que es la base del calendario, y de otra la estructuración ó división arbitraria de dicha escala, que permite su aplicación a la vida social ó humana.

En general, la escala empleada, puede ser cualquiera de las proporcionadas por movimientos astronómicos, ya sean de la Luna ó del Sol, y así tenemos calendarios lunares, como es el calendario Arabe, ó calendarios solares, como es el calendario Gregoriano, ó mezclas de ambos, que son los lunisulares, como es el calendario israelita.

No obstante, otros pueblos, han elegido relacionarlos con movimientos de estrellas o constelaciones. Los antiguos egipcios, por ejemplo, regulaban su calendario, en función de la aparición de la estrella Sirio, en el horizonte, después de una conjunción con el Sol.

La misma denominación de calendario, viene del latín "calendarium", que se refiere a las calendas, denominación dada al primer día de los meses romanos. Aunque todas las escalas de los calendarios son arbitrarias, no obstante, sin excepción, se vienen utilizando escalas de tiempo según ciclos astronómicos naturales, como el día solar, el mes lunar ó el año trópico. Así como también se utilizan otros períodos, como

las estaciones del año, las semanas de siete días, y la división arbitraria de las horas, minutos y segundos.

Es importante, fijar el origen de la escala del calendario, lo que establece una Era Cronológica. Así la Era Cristiana del actual Calendario Gregoriano de uso casi universal, comienza a partir del nacimiento de Cristo. Esta, fue establecida por Dionisio "el exiguu", monje en el año 525 d.C., en una visión Cristocéntrica de la historia, la hace coincidir con el 753 de la fundación de Roma. Se demostró que sus cálculos no fueron correctos, pues parece que Cristo, nació 4 años antes, del comienzo de la Era Cristiana actual, es decir en el año 749, de la fundación de Roma. Esta escala, no tiene el año 0, y así resulta que cuando se mide el tiempo de forma continuada, a partir del comienzo de la Era Cristiana, el tiempo transcurrido, es una unidad menos, que el número ordinal del año del calendario. Así, el primer siglo ó intervalo de 100 años, terminó el 31 de diciembre del año 100, y según esto, el siglo XXI comenzará también el 31 de Diciembre del año 2001. Para obviar esta circunstancia, originada por la inexistencia del número 0 en la numeración romana, se ha resuelto numerar como año 0, el primer año antes de Cristo, detalle que hay que conocer, en la datación de documentos históricos, de fechas anteriores al comienzo de nuestra Era.

Es extraordinariamente sugestivo, el análisis histórico, de la evolución del calendario humano, porque está ligado a todas las vicisitudes culturales, políticas e histórico-religiosas de la vida del hombre sobre la Tierra.

Pero, a grandes rasgos comentaremos, que se intuye, que ciertos monumentos megalíticos, como los de Stonehenge en Salisbury (Inglaterra), eran verdaderos observatorios astronómicos. Así, como también, determinadas construcciones de los mayas en Uxmal cerca de Mérida en Yucatan, han demostrado que eran especialmente diseñadas para determinaciones astronómicas, como la pirámide de Kukulcán, conocida como El Castillo, cada año durante los equinoccios, es posible ver gracias a un

fenómeno de luz, en una prodigiosa conjunción del sol y la sombra, como si la figura de Kukulkán (serpiente emplumada) bajara por la escalinata principal, por coincidir el eje de la escalera con la dirección del sol y solo en esos días, lo que las permitía contrastar el movimientos de los astros, y por lo tanto corregir su propio calendario.

Se pierde en los albores de la historia, el conocimiento del primer calendario de tipo lunar, que utilizaron los Sumerios, habitantes hace 5.000 años de las fértiles llanuras entre el Tigris y el Eúfrates, según se ha podido conocer, por documentos cuneiforme de origen babilónico. Era el mes lunar de 30 días, de 12 horas cada día, el intervalo de tiempo entre dos lunas era la lunación, así el año lunar tenía 360 días y constaba de 12 meses, lunares o lunaciones completas. Como una lunación dura 29,5 días solares, el calendario Sumerio se iba retrasando respecto de las fases de la Luna. Y por otra parte, cuando analizaron el movimiento solar, determinaron el ciclo completo del Sol a lo largo de las constelaciones, observaron que correspondía a 365,25 días. Dato inconmensurable entre el año y mes lunar, pues se conoce con certidumbre que 8 siglos a.C. los astrónomos de Babilonia, habían determinado la duración del año trópico, en una cuantía de 365,249 días solares, y llegaron al descubrimiento excepcional, de que cada 19 años, el ciclo de las fases lunares coincide con el año solar. Así 19 años solares son exactamente 235 lunaciones, mientras que 19 años lunares eran 228 lunaciones, por lo que bastaba añadir un mes a 7 de los años del calendario, dentro de cada período de 19 años, para completar las 235 lunaciones y hacer coincidir el calendario con los ciclos naturales de la Luna y del Sol. Esta es la primera corrección de calendario. Así se estima, que el calendario luni-solar de los hebreos, derivó posiblemente de este babilónico, con 12 meses lunares y años de 360 días, añadiéndose 7 meses adicionales dentro de cada ciclo de 19 años.

Los meses eran alternativamente, de 29 y 30 días, lo que daba un promedio de 29,5 días por cada lunación, pero en este calendario aparece

la semana, cuyo origen no está del todo descifrado, aunque bien podría considerarse como una opción ajustada al relato de la creación, dejando el séptimo día como festivo, el "Sabat".

Este ciclo semanal, se propagó por todo Oriente y Occidente y hoy día está prácticamente incorporado en todos los calendarios, es el ciclo regulador de las actividades laborales en el mundo entero.

Recibían el nombre de años Embolísmicos, los años 3, 6, 8, 11, 14, 17 y 19 de cada ciclo, en los que se añadía un mes más al año para de esta forma acomodarlo al calendario babilónico.

Parece ser que los Chinos, desde hace 3.000 años, ya disponían de un calendario luni-solar, semejante al de los babilonios; y añadían un mes a 7 años distribuidos entre un ciclo de 19, no obstante la cronología china se complica, pues el calendario cambiaba de origen cuando ascendía al trono un nuevo Emperador, por lo que hay un continuo transcurrir de momentos iniciales del calendario. En determinados momentos de su historia cambiaron, tomando el calendario Indio ó el calendario Arabe en el siglo XIII, y en el siglo XVII el calendario calculado por los Jesuitas. Hasta que en 1.912 adoptaron el calendario Gregoriano utilizado hasta nuestros días.

Es de destacar, la cultura Maya de Centroamérica, que abarca desde Guatemala, Honduras, Méjico, Yucatán, etc. que estableció un calendario muy exacto. Tomando la numeración en base 20, y aplicando el 0, utilizaron unos cálculos que con su aritmética vigesimal y las observaciones astronómicas, les permitió establecer un calendario semejante al actual Gregoriano. Aunque el calendario Maya era lunar, según la igualdad de 405 lunaciones son 11.960 días solares, como figura en el códice Maya del Museo de Dresde, la igualdad anterior establece un valor de 29,530864 días para una lunación, que supera en precisión, a los valores obtenidos por otros pueblos de la antigüedad, y se aproxima notablemente al valor admitido actualmente para la época de 1.900. Este

período de 11.960 días los dividían exactamente entre 46 períodos de 260 días, que recibía el nombre de Tzolkin y constituían los años religiosos o lunares, divididos en 13 meses de 20 días.

No obstante, en el siglo III a.C. también descubrieron los Mayas que su calendario solar no guardaba la relación con el ciclo de las estaciones, reguladas por el cambio del año solar. Y sin abandonar el primer calendario, establecieron un segundo, que tuvieron que añadirle un mes más de 5 días, para poder hacer el ciclo completo. Parece ser que tuvieron varias reformas, la última fue en el siglo VIII de nuestra Era, en que adoptaron un año solar medio de 365,242 días, que es más correcto que el año Gregoriano de 365,2425 días, adoptado en Occidente 9 siglos más tarde. Es curioso observar, que el belga, J. Warzée propuso en 1962 una corrección del calendario gregoriano con un día solar medio de 365,242 días, exactamente el mismo que habían obtenido los mayas en el siglo VIII, y que Warzée obtiene suprimiendo 4 bisiestos seculares Julianos cada 500 años, en lugar de los tres cada 400, que se suprimen en la reforma Gregoriana.

Nuestro actual calendario, comienza hace 4.000 años en el antiguo Egipto, se basaron de la observación, de la aparición de la estrella Sirio en el horizonte después de su conjunción con el Sol, eso tuvo lugar en la madrugada del 16 de julio del año 2.477 a.C. y volvió a ocurrir al año siguiente el 17 de julio de 2.476, este intervalo correspondía a 365 días solares.

Por último, fue establecido en Roma, por Julio Cesar en el año 46 a.C., el llamado calendario Juliano, basado en el calendario egipcio, sustituyó al antiguo calendario luni-solar romano, que llegó a alcanzar 3 meses de retraso respecto del ciclo natural de las estaciones.

Por consejo del astrónomo alejandrino, Sosígenes, se intercalaron 85 días al año 46 a.C., es decir, el año 708 de la fundación de Roma,

quedando un año de 445 días, que desde entonces se le llama el año de la confusión.

Cesar adoptó un año de 365 días, dividido en 12 meses de 29, 30 y 31 días, y cada 4 años incluían un día adicional entre el 23 y el 24 de febrero, y como al 23 de febrero le llamaban los romanos "Dies sextus ante calendas martias" el día intercalado se llamo "Bis sextus" y al año de 366 días se le designó con el nombre de "Año Bisiesto", como aún se le sigue denominando.

Diversas vicisitudes corrieron el calendario, en la época de Cesar Augusto, así durante el consulado de Marco Antonio, se introdujeron diferentes nombres a los meses. No obstante, no era absolutamente preciso y se observó que al cabo de unos 400 años había un retraso, de 3 días y 3 horas. Así el año Juliano de 365 días y 6 horas, excedía en 11 minutos al año solar trópico, es decir, el Sol se adelantaba. De tal forma que el equinoccio vernal, que Julio Cesar fijó el 25 de marzo, después del Concilio de Nicea celebrado el año 325, se situó en el 21 de marzo, y en el siglo XVI estaba situado el 11 de marzo, con lo que el plenilunio pascual del calendario llevaba 3 días de adelanto.

En diversos Concilios, como el de Trento, Letrán IV y el de Constanza, se urgía la reforma del calendario.

La solución no se vió hasta que L. Gilio (Lilius) ideó unas tablas de fechado lunar, y a base de ellas un conjunto de sabios entre los que estaban el alemán Clavius Schlüssel y el español Chacón, elaboraron un nuevo calendario que sometieron al beneplácito de Gregorio XIII, que lo promulgó en su bula "Inter gravissimas" de 24 de febrero de 1582. En ella se decretaron varias medidas, la primera omitir 10 días del calendario de aquel año, de tal forma que al día siguiente del 4 de octubre de 1582 se le llamó 15 de octubre, con lo cual se consiguió que volviera a caer el equinoccio el día 21 de marzo. También para evitar un nuevo retraso se

adoptó una duración media del año solar de 365,2425 días, denominado año gregoriano, que se aproxima más al año trópico que el año juliano.

Los años del calendario Gregoriano, se ajustaron a esa duración, modificando el número de años bisiestos y se dictó la llamada regla gregoriana, según la cual seguirían siendo bisiestos los años múltiplos de 4, pero se suprimieron 3 bisiestos julianos cada 400 años. Así en los que eran los años seculares no divisibles por 400, tal como el año 1700, 1800, 1900, 2100, mientras que se conservarán bisiestos el 1600, el 2000 y el 4000, que son divisibles por 400. De esta forma, el año gregoriano, resulta igual a la siguiente expresión: $365 + 1/4 - 3/400 = 365,2425$ días.

No obstante este año gregoriano, sigue todavía siendo ligeramente más largo que el año trópico, al que excede en una cantidad muy pequeña, de tal manera que después 3300 años, el equinoccio de primavera se retrasaría solamente un día.

Estas reformas, legisladas a partir de 1582 solamente fueron aceptadas en los países católicos, como España, Francia, Italia y Portugal, mientras que en los otros países de Europa coexistió con el antiguo calendario juliano.

Y así, Inglaterra que se adhirió en 1752, el comienzo del año lo trasladó del 25 de marzo al 1 de enero. Suecia lo hizo en 1753, Japón en 1873, China en 1911, Rusia en 1918, Grecia en 1927.

Más recientemente, se han introducido propuestas de reforma y ajuste del calendario Gregoriano. En 1864, el astrónomo alemán J. H. Maedler, propuso suprimir un día bisiesto cada 128 años, en lugar de los 3 cada 400, de esta forma se obtendría una ecuación que ajustaría mejor la corrección y sería $365 + 1/4 - 1/128 = 365,242187500$ días.

En 1961 el belga F. Moreau, intenta ajustar el calendario al año trópico, suprimiendo los bisiestos milenarios múltiplos de 4000, con lo que la ecuación adquiere un nuevo término y se expresa así, el año medio es igual $a_m = 365 + 1/4 - 3/400 - 1/4000 = 365,24225$ días.

Es digna también de mención la propuesta del español I. García Serrano (1961), que propuso la supresión de un día bisiesto Juliano cada 124 años, con lo cual el año medio sería igual $a_m = 365 + 1/4 - 1/124 = 365,24193548$ días.

Pero quiero destacar una propuesta hecha por el belga J. Warzee en 1962, que aconseja la supresión de 4 días bisiestos seculares cada 500 años, obteniéndose un año medio de $m = 365 + 1/4 - 4/500 = 365,242$ días, y este mismo resultado coincide con el año del calendario maya de "Copan", adaptado por los mayas desde el siglo VIII de nuestra Era.

No obstante, todas estas propuestas de modificaciones, no han prosperado debido, a que la clásica regla gregoriana de los años bisiestos es comúnmente aceptada, y que tampoco una variación de esta índole resultaría realmente aplicable a la vida ordinaria.

NUEVA CONCEPCION DEL TIEMPO

En la física newtoniana el tiempo, tiene dos acepciones: el tiempo absoluto, que emparejado con el concepto de espacio absoluto, le permitió a Newton, construir con solidez toda su mecánica, lo expresó como: "El tiempo absoluto, verdadero, matemático, transcurre en sí y por su propia naturaleza, sin ninguna relación con el exterior, y se llama también duración. El tiempo relativo aparente, o vulgar es una medida sensible y exterior, exacta o no de la duración, de la cual se usa corrientemente en lugar del verdadero tiempo; tal como la hora, el mes y el año" (Isaac Newton) (105).

Se distinguen dos clases de tiempo; el absoluto, ajeno de la realidad exterior, e igual para todos los sistemas de referencia, con un valor universal e independiente del espacio, de la materia e incluso del movimiento, en contrapunto con las ideas aristotélicas, que aceptaba la "simultaneidad de los acontecimientos". Para el segundo concepto el del tiempo aparente, relativo ó "vulgar", se considera como la medida del verdadero tiempo, podrá variar en función de la técnica de medida y de los errores acumulados. No obstante ésta extraña concepción, que no satisfizo a numerosos filósofos de la época y posteriores, se consolidó por el esplendoroso éxito alcanzado con la mecánica celeste, en la obra de Pedro Simón Laplace "Traite de mecanique celeste".

Pero la cumbre del éxito, fue el descubrimiento por Le Verrier de un nuevo planeta, que intuyó teóricamente. Al estudiar la órbita descrita por Urano vió, que no coincidía con su cálculo, aplicando las directrices de Euler, Lagrange y Laplace sobre las perturbaciones planetarias, le permitió considerar que más lejos de Urano, había otro cuerpo, cuya fuerza gravitatoria producía la anomalía en los computos. Fue así, como se descubrió el planeta Neptuno.

Así pués, determinó sus características, situando sus coordenadas celestes, habiendo sido posteriormente localizado por el astrónomo alemán Galle.

El desconocimiento de la naturaleza, y velocidad de propagación, de las fuerzas de atracción utilizadas en los cálculos, fueron motivo de gran controversia en todo el siglo XIX y principios del XX. Como también lo fue la naturaleza del éter, y a cuya aclaración, no hubo científico que se preciara de serlo, que no aportara alguna sugerencia. Se quiso determinar, si el éter, que teóricamente debería de ser el soporte material de la transmisión luminosa, tendría que tener las propiedades de un sólido elástico, según Lord Kelvin, o por lo contrario como un gas tenue según Thomas Young, o mezcla de ambas propiedades, como lo

consideraba Stokes. Mientras que Lodge, suponía que su densidad sería cien mil millones de veces más que el agua, Chwolson estimaba que al contrario era cien mil millones de veces menos denso que el agua.

También se estudió, si era estático, o se movía junto a la Tierra, arrastrado por ella como le ocurre a la atmósfera. Esto último fue descartado, porque quedarían sin explicación, fenómenos como el arrastre parcial de Fizeau (1851) y los fenómenos de la aberración de la luz. Muchos experimentos físicos se hicieron al efecto, pero el más decisivo fue, el planteado por Michelson y Morley, valiéndose de un interferómetro de amplia base, que había construido Michelson. Observaron, que las líneas de interferencia que se forman, no se desplazaban cuando se modificaba la posición relativa del instrumento, unas veces situado paralelo a la trayectoria de desplazamiento de la Tierra (30 Km/s), y otras perpendicular a esta dirección. Con ello se vio contra todo pronóstico, que el resultado era contrario a las previsiones de la mecánica newtoniana. Ante este acontecimiento, que ponía en duda principios tenidos por incuestionables en la física, llamó la atención de otros científicos que lo repitieron como : Morley en 1904, Kennedy en 1925, Piccard en 1926, Joos en 1927, y Michelson en 1927.

Surgió la hipótesis de Fitzgerald, de que los cuerpos en movimiento experimentaban en el mismo sentido, una contracción de un valor:

$$l = l_0 [1 - (v^2/c^2)]^{1/2}$$

y que también fue apoyada por Lorentz.

En medio de este panorama, aparece Albert Einstein, que considera el experimento de Michelson como incompatible con la física clásica, y presenta la necesidad de construir una nueva física.

La física clásica, se ha apoyado en la geometría euclídea, estableciéndose sobre el soporte geométrico de las coordenadas X, Y, Z, las cuales, permiten la posibilidad de situar un punto en el espacio.

Al introducir la magnitud tiempo, que es una nueva dimensión, tenemos establecido el continuo espacio-temporal cuatridimensional. Este espacio euclídeo cuatridimensional, encaja con el estudiado por Minkowski, que denominó "universo" ó "mundo", descrito por las coordenadas X_1, X_2, X_3 y X_4 , definiendo como punto del universo a un suceso puntual. Este "mundo" cuatridimensional tiene un parecido con el espacio tridimensional, si se establecen las igualdades, $X_1 = X$, $X_2 = Y$ y $X_3 = Z$, y si X_4 se identifica con $[c \cdot t \cdot i]$, (donde i es el numero imaginario) con lo que se constituye en la variable imaginaria del tiempo, tendremos las transformadas de Lorentz generalizada.

Como hemos visto, un "suceso, es algo que ocurre en un punto particular del espacio y en un instante específico del tiempo", como expresa Stephen W. Hawking (106) que además, puede ser real o imaginario.

La teoría de la relatividad, se adapta a la visión cuatridimensional del "mundo", ya que el tiempo queda sometido a la velocidad según la ecuación de la transformada de Lorentz

$$t' = [t - (v/c^2) \cdot x] / [1 - (v^2/c^2)]^{1/2}$$

Según ésta ecuación, la diferencia temporal de dos sucesos t' no se anula aunque la diferencia de t respecto de otras coordenadas sea cero. Así una distancia espacial entre dos sucesos, da consecuentemente una distancia temporal, y la presencia de la coordenada $[c \cdot t \cdot \sqrt{1 - v^2/c^2}]$ característica de las transformadas de Lorentz generalizadas determina una rotación del sistema en el universo cuatridimensional.

La ley de la inercia en la mecánica newtoniana, se expresa, como la persistencia, en el estado de reposo, o de movimiento rectilíneo y uniforme. Todo sistema de coordenadas para las que sea válida este ley de inercia, las llamamos "sistema de coordenadas de Galileo-Newton".

Si tenemos un conjunto de ellas K , K' , K'' , que se hallan en translación uniforme entre sí, en todas ellas son válidas las leyes de la mecánica newtoniana, y constituyen el principio de la "relatividad restringida", muy apto para interpretar la mayoría de los fenómenos físicos, salvo ciertos fenómenos electrodinámicos, ópticos y atómico-moleculares.

En la cinemática, es aceptado sin cuestionar, el teorema de la adición de velocidades, pues está avalado por la propia experiencia, y el patrimonio histórico de la física clásica y la tecnología.

Podría considerar a modo de ejemplo, el caso hipotético de un observador, que navegara en un vehículo animado de una velocidad de $1/2$ la de la luz. Es lógico pensar, a la vista de los conceptos clásicos, que si midiera la velocidad de la luz, emitida desde una fuente que se encuentra en el origen de partida del vehículo, al ir él, en la misma dirección y sentido, le parecería que alcanza un valor menor, como resultado de calcular la diferencia entre la velocidad de la luz y la del vehículo. En cambio si se mide la velocidad de la luz, de una fuente que está al final del trayecto, es decir en la misma dirección pero en sentido contrario, el valor que alcanzaría debería ser, la suma de ambas magnitudes, un valor de $3/2$ la velocidad de la luz. Esto no es válido, dadas las numerosas experiencias que han puésto de relieve la constancia de la velocidad de la luz, como una constante universal, y que no depende del estado de reposo o movimiento del foco emisor.

En este sentido, es elocuente, la demostración de De Sitter, sobre las estrellas dobles, en las que deberían aparecer fenómenos curiosos, como triplicación o cuadruplicación de sus imágenes, y que en ciertos momentos se simplificarían, esto no se ha comprobado, lo que evidencia la constancia de la velocidad de la luz, y la independencia con el estado dinámico del foco emisor.

Estamos, ante dos cuestiones contrapuestas. Si imaginamos el vehículo anteriormente descrito y dos observadores uno dentro del móvil y otro en la estación de salida, aplicando el principio de relatividad de Galileo, la velocidad de la luz será menor para el pasajero, mientras que para el observador de la estación, será normal. Pero si como hemos postulado, se debe cumplir la constancia de la velocidad de la luz, ello nos lleva a una contradicción, y es así, si ambos observadores utilizan el mismo tiempo, e idénticos los intervalos temporales, estableciendo una biunívoca correspondencia de la simultaneidad. Esto mismo es aclarado por Einstein (107) quien concluye que: "Dos sucesos simultáneos para un sistema de referencia no lo son para otro. Por lo tanto, cada sistema de referencia tiene su propio tiempo". Pues el tiempo no transcurre igual para todos los sistemas de referencia, si no que depende, de la velocidad de desplazamiento, contrayéndose con el movimiento, por lo tanto un reloj se atrasa cuando está animado de un veloz movimiento, y se pararía, en el supuesto de llegar a la velocidad de la luz. Y así si t , es el tiempo para un sistema y t' , para otro que está animado de un movimiento rectilíneo y uniforme respecto al primero, la relación entre ambos tiempos viene dada por la expresión de la transformada de Lorentz.

Por lo que el tiempo, al contraerse en los sistemas en movimiento, ya no es una variable independiente, ni absoluta, si no que depende de la velocidad y no tiene sentido el concepto de simultaneidad. No obstante, a velocidades pequeñas, menores de 1000 Km/s. en la expresión.

$$t' = t [1 - (v^2/c^2)]^{1/2}$$

la diferencia entre t , y t' , es tan pequeña, que no es factible su medida.

Se puede decir que moviéndonos a grandes velocidades nuestro reloj interno iría más despacio, es decir, envejeceríamos más lentamente, ello ha permitido a diversos divulgadores, e incluso científicos, a proponer

paradojas temporales muy curiosas, como las que a continuación reseñamos.

Todas coinciden en partir de dos observadores, que están en un sistema K a tiempo = 0, uno de ellos, pasa a un sistema K' animado de una alta velocidad, con movimiento rectilíneo y uniforme. Al cabo de cierto tiempo, este observador regresa al sistema K, mientras que los relojes de K marcan un tiempo t los de K' marcan un tiempo t', inferior a t. Lo que se concluye, que si al inicio los dos observadores tienen la misma edad, al regreso el observador que viaja en el sistema K' de alta velocidad, será mucho más joven que el que estuvo en el sistema K.

Así se debe a Hermann Weyl, la famosa paradoja de los gemelos. Uno de ellos queda en reposo y el otro se desplaza en un vehículo en velocidad elevadísima de movimiento rectilíneo y uniforme, al cabo de cierto tiempo vuelven a encontrarse y el gemelo que marchó de viajero, es más joven que el que se quedó sedentario.

Otra ficción semejante, es expuesta por Arthur Eddington, que relaciona el viaje de un aventurero que parte de la Tierra hacia la estrella Arturo, llega a ella y regresa, dándose cuenta de que los relojes terrestres han adelantado considerablemente frente al suyo. Y extrapola la idea de que, si dicho aventurero alcanzara la velocidad de la luz lograría la eterna juventud, dado que en ese límite se detiene el tiempo.

Otra paradoja es debida al gran físico-matemático francés, Paul Langevin. Resulta que un viajero sale de un determinado sistema de referencia, y como siempre se aleja con movimiento rectilíneo y uniforme, y muy veloz. Recorre un gran trayecto y regresa por el mismo camino al origen, si al partir, sincronizó su reloj con otro que dejó en tierra, al regresar, ve que su reloj marca menos tiempo, que el señalado por el reloj de la Tierra. Es decir, que su amigo y dueño de ese reloj que estuvo en tierra, había envejecido más que él. A raíz de la divulgación de esta paradoja, dio motivo a una controversia presentada por el filósofo Bergson, en donde argumenta, que todo desplazamiento del viajero

hipotético de Langevin, respecto de la Tierra, le correspondía otro idéntico y de sentido contrario, el de regreso, por lo tanto, por la propia relatividad del movimiento entre el viajero y el sedentario que quedó en tierra, la contracción temporal, será la misma en los dos relojes. A esto respondió Becquerel, diciendo que los dos desplazamientos para Bergson, el tiempo del viajero y del observador en reposo, coinciden al iniciar el viaje, cuando se está en el desplazamiento respecto cada observador uno del otro, hay una aparente e ilusoria contracción del tiempo, así cada observador cree, que los relojes del otro marchan más despacio. Pero cuando los dos se encuentran de nuevo en reposo, verán que sus relojes marchan a la misma hora, así pues la contracción del tiempo, es una mera ilusión producida por el desplazamiento.

Pués también se puede argumentar, que las contracciones temporales son el resultado de aplicar las transformadas de Lorentz, que como ente matemático son un producto de la inteligencia.

Según el análisis de Bergson, al final los tiempos coinciden, por el concepto ilusorio de la contracción del tiempo. Pero hay una diferencia, de que las leyes y ecuaciones de Lorentz-Einstein establecen, el que al volverse a encontrar después del viaje ambos observadores, sus tiempos no coinciden. Es interesantísimo el análisis cuidado que hace Paul Couderc, discípulo de Langevin, y de cuya obra y comentarios he tomado estas notas.

Volviéndonos a referir al viajero de Langevin, se concluye que el observador, analiza que el viaje del otro observador ha durado un tiempo determinado, pero el reloj de él marcaba menor cuantía, es decir, su reloj se retrasaba, mientras que la conclusión a que llega el observador que efectúa el recorrido, analiza que su recorrido ha sido de menor duración, pero según el reloj del observador que se encuentra en reposo, ha transcurrido mucho más tiempo.

Si se reflexiona sobre este hecho, y se piensa que todos los sistemas de Galileo son equivalentes, y se considera también que el desplazamiento, es relativo uno respecto del otro, lógicamente la contracción de tiempo, se produciría en los relojes de ambos observadores, respecto del otro. No obstante, Paul Couderc intenta soslayar esta cuestión aceptando la existencia de aceleraciones, es decir de alteraciones del movimiento continuo y uniforme.

Estas consideraciones sobre la teoría de la relatividad, atrajeron la atención de un gran físico, D. Julio Palacios, ilustre paisano mío, oriundo de un pueblo de la serranía del campo de Cariñena, justamente en Paniza, en donde vió la luz, esta figura de la Física española. En una publicación (108) el autor se expresa de la siguiente forma: "Pero a pesar de tanto éxito, parece ser que hay algo torcido en la teoría de la relatividad, una cosa es que admitamos lo maravilloso, aunque no lo entendamos, y otra muy distinta el que demos por bueno lo que es absurdo". En este texto entiendo que D. Julio se refería a la paradoja de los relojes, pues toda la bibliografía científica estaba llena de paradojas suscitadas por diversos autores. Como la famosa del piloto cósmico, ideada por Thomson, que realiza un viaje a la estrella más cercana, tardando en la ida y vuelta 18 años, según el cómputo terrestre, pero de acuerdo con la teoría de la relatividad, en los relojes de la nave sólo habrían transcurrido 15 años y medio.

La paradoja de los relojes del viajero de Langevin y sus comentarios por Paul Couderc, también fueron objeto de análisis por parte de D. Julio Palacios, en el que haciendo un análisis lógico, llega a un absurdo matemático expresado en una igualdad ilógica; y añade que si partiendo de la teoría de la relatividad, se ha llegado a un absurdo, puede ser debido o por una mala aplicación de dichas teorías, ó porque la teoría en sí es absurda.

También señala Palacios, que en defensa suya, los relativistas postulan, en el sentido de que las fórmulas relativistas no se aplican de

forma correcta, ya que en muchas de estas paradojas se introduce sucepticiamente la presencia de aceleraciones, que es totalmente incorrecto, y justamente en el punto de arranque, final y retroceso de las trayectorias de los móviles.

Otros autores, sostienen que hay que utilizar la teoría de la relatividad generalizada, y no la relatividad restringida.

Ahondando más en este problema, Palacios rechaza, las tesis de Sommerfeld y de Crawford, que dicen haber comprobado la paradoja de los relojes, en los mesones rápidos.

Vino a concluir mi ilustre paisano, que hay que revisar la teoría de la relatividad, y en primer lugar hay que admitir el postulado de Galileo, que si para un sistema que es inercial lo es también para cualquier otro, que esté animado de un movimiento rectilíneo y uniforme, respecto del primero. La admisión, por supuesto, de la invarianza de la velocidad de la luz, y que se propaga siempre igual en todos los sistemas inerciales.

Y por último, y esto lo más singular, la negación del postulado de Einstein, diciendo que todos los sistemas inerciales son equivalentes, ya que de él, se deriva lo absurdo de la paradoja de los relojes.

También el gran físico y matemático George Gamow, profesor de Física de la Universidad Jorge Washington; expone una nueva ficción, en referencia a un viajero que vá a la estrella Sirio, y que representa otra versión de la paradoja de los relojes. Como en este ejemplo, hipotéticamente desplaza al viajero, a una velocidad muy próxima a la de la luz, aplicando las ecuaciones de contracción del tiempo de Lorentz, resulta que para un tiempo terrestre de 18 años, los viajeros de Sirio lo habrían hecho en unas horas.

Quiero comentar una publicación del ilustre físico relativista, A. d'Abbró, que también se ha ocupado de la paradoja de los relojes, y en su publicación, cita la ficción atribuida a Eddington del viajero que vá a la estrella Arturo, así como también la de los gemelos de Weyl. Y presenta la paradoja de los relojes como absurda, expresa la discordancia temporal que aparece, que aunque se manifieste muy extraña no es absurda. En la paradoja de los relojes, que puede estar catalogada como las paradojas lógicas, que como dice el autor: "si partimos de la existencia del tiempo absoluto, esta paradoja es una verdadera contradicción a la lógica". Pero hay que interpretar el hecho, de que la noción de tiempo absoluto, es una noción aceptada, sin justificación racional. Y para ello toma el siguiente ejemplo, en los dos gemelos, que uno de ellos permanece en tierra, y el otro monta en una nave sideral y se dirige a la estrella Arturo, llega a su destino, da la vuelta y regresa a la Tierra. Cuando llega, ve a su hermano que ha envejecido notablemente, mientras él como ha viajado ha conservado su juventud. Y ahora viene el planteamiento lógico, el gemelo que queda en la Tierra, se le sitúa en el Polo Norte para no estar afectado por el movimiento de rotación de la Tierra, y así disfrutar de un sistema de referencia Galileano. El otro gemelo, argonauta, se desplaza a una velocidad de $[\sqrt{3}/2]c$. si la distancia que se encuentra la estrella Arturo es de $[10\sqrt{3}]c$, años/luz, el gemelo argonauta, tardará en ir y volver 40 años, de acuerdo con los relojes terrestres. Pero según el reloj del argonauta, y aplicando las ecuaciones de contracción del tiempo, (transformadas de Lorentz), tardará en ir y volver tan sólo 20 años. Y añade, la naturaleza de los relojes en cada sistema, es óptico y no mecánico, cada reloj consiste en dos espejos paralelos, situados a una distancia fija de kilómetro y medio. Si un rayo de luz es reflejado de uno a otro espejo de forma reiterativa y continua, cada 100.000 oscilaciones, representará un segundo de tiempo. Si este reloj óptico, está situado perpendicularmente a la dirección del movimiento del viajero, y por lo tanto, paralelo a la visual terrestre, el tiempo de duración del viaje se va a medir por medio de un número de oscilaciones, es decir de idas y vueltas del rayo de luz.

Si en su trasiego de ir y venir a la estrella Arturo ha contado el número de oscilaciones N , podrá legítimamente decir que su viaje ha durado $N/100.000$ segundos.

Para el observador en tierra, la trayectoria que sigue la luz en el reloj óptico del viajero, es una línea en zig-zag, de doble longitud que la que asigna el viajero gemelo en su propio reloj. Pero como la velocidad de la luz, es constante para todos los sistemas, y dado que el espacio que tiene que recorrer el rayo de luz dentro del reloj óptico, según criterio del observador de tierra, es el doble que el espacio recorrido según observa el viajero. Así pues el tiempo de duración del viaje para el 1º será el doble que para el 2º. Además añade D'Abró, que esta supuesta contracción del tiempo, también afecta a su vida fisiológica, pues es lógico, que las moléculas y átomos vibren más lentos, así como también, que la cinética bioquímica se ralentice.

La relatividad restringida, establece la reciprocidad de movimiento, solamente cuando el movimiento de dos cuerpos son rectilíneos y uniformes, pero no es la circunstancia de los gemelos de todas estas paradojas, pues mientras uno, permanece en un sistema Galileo, el otro se halla sujeto a aceleraciones, en momentos de cambio de sentido y de regreso, por lo que se les puede considerar a los viajeros, que están en reposo, con referencia a un sistema sumido en un campo de gravitación, que también puede originar una contracción temporal. Así pues, la contracción del tiempo en el sistema del observador viajero, puede ser debido a las aceleraciones ó a la presencia de un campo gravitatorio. No obstante, D'Abró expresa que si nos libramos del perjuicio injustificado del tiempo absoluto, lo que requiere un esfuerzo, la paradoja de los relojes se desvanece.

Paralelo a éstos comentarios, son las consideraciones de Becquerel, Couderc y Tolman, que acuden a la relatividad generalizada para justificar la paradoja de los relojes.

La relatividad restringida, quedaba limitada por aplicación a un universo ideal, sin efectos gravitatorios. Pero en la naturaleza, los cuerpos están sometidos, a movimientos acelerados, y es por lo que surgió la relatividad generalizada. En la que partiendo de la igualdad de la masa inerte y gravitatoria, le permitió a Einstein formular su famoso principio de equivalencia. (109)

De esta igualdad resulta, la aceleración independiente de la naturaleza del cuerpo. Sea un conjunto de masas materiales, desprovistas de aceleración, respecto de un sistema K y considerémoslas frente a otro K' dotado de aceleración respecto de K. Todas éstas masas se encuentran afectadas de aceleraciones, como si estuvieran en un campo gravitatorio, por lo que no hay nada que se oponga a considerar como real este campo gravitatorio, dentro del sistema K' en reposo. Y esta equivalencia física, de los sistemas K y K', es lo que llamamos principio de equivalencia. En efecto, por medio de esta concepción, llegamos a establecer la unidad de naturaleza de la inercia y de la gravitación. Y como dice Einstein, (109) la posibilidad de explicar la igualdad numérica de la inercia, y la gravitación. Por medio de ésta identidad de naturaleza, se le da a la teoría de la relatividad, una gran superioridad sobre los conceptos de la mecánica clásica.

De acuerdo con S.W. Hawking, en su libro "Historia del Tiempo" (106), la teoría de la relatividad, elimina el concepto de un tiempo único y absoluto (paradoja de los gemelos) Cada individuo posee su propia medida personal del tiempo, medida que depende de donde está y como se mueve. En relatividad general, no tiene sentido hablar del espacio y del tiempo, fuera del contexto del universo.

La teoría de la relatividad, con sus nuevos conceptos de espacio y tiempo, da al traste, con la antigua idea de un universo inalterable, que podría haber existido y continuar existiendo por siempre, sustituyéndose por el concepto de un universo dinámico, en expansión, que tendría que haber comenzado hace un tiempo finito y que también podría acabar en

un futuro finito. Fue el físico y matemático ruso A. Friedmann, el primero en demostrar que el universo no es estático. Según los cálculos actuales, el universo se expande entre un cinco y un diez por 100, cada mil millones de años. Sin embargo, en honor a la verdad, tenemos un principio de incertidumbre en todos estos cálculos, por lo cual de lo único que podemos estar seguros, es de que si el universo se fuera a colapsar, no lo haría por lo menos en diez mil millones de años, ya que se ha estado expandiendo, en esa cantidad de tiempo.

La teoría de Friedmann, es que en algún tiempo pasado, entre 10.000 y 20.000 millones de años, la distancia entre galaxias vecinas debía haber sido cero. En aquel instante, que llamamos "big-bang", la densidad del universo habría sido infinita. Tomado como punto de referencia, el instante del "big-bang", podremos decir que el tiempo-espacio, tiene su origen en él. Lo que coincide con la idea católica del origen del Cosmos.

En 1783 el físico J. Michell, emitió la teoría de que una estrella que fuera suficientemente masiva y compacta, tendría un campo gravitatorio tan intenso, que la luz no podría escapar. La luz emitida desde la superficie de la estrella, sería de nuevo captada por la atracción gravitatoria de la misma antes de que pudiera llegar muy lejos. Estos objetos, son lo que hoy en día denominamos "agujeros negros".

Existen regiones finitas del espacio, en donde las partículas materiales, se mueven libremente sin aceleración, y en las que pueden aplicarse, las leyes de la teoría de la relatividad especial, que se cumplen con gran exactitud y que llamaremos regiones galileanas, constituyéndose como un caso especial de propiedades conocidas. El principio de equivalencia, permite hacer uso de sistemas no inerciales, es decir, de sistemas de coordenadas que están dotados de aceleraciones y de movimientos rotatorios. Para poder usar sistemas de coordenadas, dotados de movimientos arbitrarios, nos encontraremos con una dificultad, en la interpretación física del espacio y del tiempo. Y como expresa Einstein,

(110) sea K' un sistema de coordenadas cuyo eje Z' , coincide con el eje Z de K , y que gira alrededor de éste eje, con velocidad angular constante. Si nos preguntamos, si las configuraciones de los cuerpos en reposo respecto de K' , son de acuerdo con la geometría euclidiana, veremos que puesto que K' , no es un sistema inercial, no conocemos las leyes que rigen la configuración de los cuerpos, pero si que las conocemos respecto del sistema inercial K , y podríamos deducirlas por lo tanto para K' . Así, si imaginamos un círculo plano $X'Y'$, cuyo centro sea el origen de K' , y un diámetro de dicho círculo, disponiendo de varillas rígidas iguales de tamaño, que colocamos a lo largo de la periferia del círculo cuando están en reposo, respecto K' , y otras colocadas sobre el diámetro. Si dividimos, el nº de varillas colocadas unas a continuación de otras, sobre la periferia del círculo, por el nº de las que abarcan el diámetro, y en ese momento K' no gira, la relación será igual al nº π . Pero si K' gira muy rápidamente el resultado será distinto, pues las varillas de la periferia del círculo, experimentan la contracción de Lorentz, pero no así las del diámetro, luego su relación dará un nº mayor que π . Consideraciones similares, podríamos hacer colocando relojes, uno en la periferia y otro en el centro. Es lógico que el reloj de la periferia atrase respecto del centro, por lo tanto el espacio y el tiempo, no pueden definirse respecto de K' , como lo haríamos bajo la teoría especial de la relatividad. Pero de acuerdo con el principio de equivalencia, K' puede también considerarse como un sistema en reposo, sobre el que actúa un campo gravitatorio (fuerza centrífuga y fuerza de Coriolis), por lo que el campo gravitatorio influye, en las leyes métricas del continuo espacio-tiempo. Y si se desean expresar geoméricamente, las leyes que rigen la configuración de los cuerpos, si éstos están en presencia de un campo gravitatorio, no podrá hacerse con la geometría euclidiana.

Gauss resolvió esta dificultad, en su teoría de superficies de coordenadas curvilíneas, utilizando coordenadas arbitrarias X_1, X_2, X_3, X_4 , que definen puntos del espacio-tiempo. La conjunción entre la teoría de las superficies de Gauss y la general de la relatividad, se halla en las propiedades métricas, en las que se basan los conceptos de ambas teorías.

El apoyo que introdujo Riemann con su cálculo generalizado de tensores, permitió el desarrollo necesario, para formular las leyes de la teoría general de la relatividad, cuya idea fundamental establece, que "todos los sistemas de coordenadas gaussianas, son esencialmente equivalentes, para la formulación de las leyes generales de la Naturaleza". Y cuyas deducciones finales, han permitido ser contrastadas con ciertos fenómenos de la cosmología. Es conocido, por la mecánica newtoniana, que un planeta que girara en torno al Sol, describiría una elipse, en cuyo foco se encontraría el centro de gravedad común de ambos, por lo que a lo largo de un año planetario, la distancia Sol-planeta, crece hasta un máximo, punto del afelio, para luego decrecer hasta el perihelio. El ángulo descrito por la línea Sol-planeta durante todo el recorrido es de 360°. Cuando se aplica la teoría de la relatividad general, y para el caso concreto del planeta Mercurio, se calculó que el ángulo descrito por el eje Sol-planeta entre un perihelio y el siguiente difería en una cantidad expresada por (111).

$$24 \pi^3 a^2 / T^2 c^2 (1 - e^2)$$

donde a, es el semieje mayor de la elipse, e, su excentricidad, c la velocidad de la luz, T el período de revolución.

Y así, según la teoría de la relatividad general, y según este cálculo, el eje mayor de la elipse rota alrededor del Sol en el sentido del movimiento orbital, en una cuantía de 43 segundos de arco cada cien años.

Los astrónomos Leverrier (1859) y Newcomb (1895), habían detectado una anomalía en el movimiento del perihelio de la órbita de Mercurio y no explicaban los 43 segundos de arco de desviación por siglo que observaron. Esto confirmó, una aplicación sustancial de la teoría de la relatividad general.

Algunas consideraciones importantes del principio de la relatividad general, deducidas teóricamente, ponen en evidencia las propiedades del campo gravitatorio. En el cual, de alguna forma, influye en todos los fenómenos físicos, y entre ellos, en la trayectoria de los rayos luminosos, excepto cuando está referida a las coordenadas galileanas, en las que se propaga en línea recta, con un velocidad c constante. Mientras que en unas coordenadas K' , afectadas de aceleraciones, que es como bajo el efecto del campo gravitatorio, dichas trayectorias ya no son rectas. De aquí se infiere, que los rayos de luz en campos gravitatorios, se propagan, según líneas curvas. El grado de curvatura que predice la teoría, para los rayos luminosos es muy pequeña, -aproximadamente de 1,7 segundos de arco,- para los rayos que pasen por las inmediaciones del Sol, datos que se han evidenciado, gracias a las fotografías realizadas durante el eclipse de Sol el 29 de mayo de 1919. Lo realizaron dos expediciones, una en la ciudad de Sobral en Brasil, y otra en la Isla Príncipe en Africa Occidental, y ambas sufragadas por las Astronomical Royal Society. Fueron realizadas por astrónomos como Davison y Eddington, el resultado del análisis de dichas fotografías, confirmo plenamente, la expectativa teórica que de ella se tenía.

EL TIEMPO EN LA FISICO-QUIMICA

Las reacciones químicas, no son instantáneas, aunque hay algunas muy rápidas, como la neutralización de un ácido por una base. Y otras más lentas, como la aparición de un precipitado de azufre coloidal, en la descomposición del tiosulfato sódico disuelto en agua por la adición de ácido clorhídrico, por lo que se puede definir, que todas las reacciones químicas son dependientes del tiempo, y se realizan con una velocidad determinada.

En las reacciones entre iones, los estados intermedios de transición, deben tener una vida media de $1/10^{15}$ s, es decir dentro del rango de los femtosegundos, (que como hemos visto anteriormente y para darnos idea

un femtosegundo es el "tic" de un reloj atómico, y que es respecto de 1 segundo, como 1 segundo lo es de 35 millones de años. Es decir en un femtosegundo, la luz recorre solamente 0,3 micras, más o menos el diámetro de una pequeña bacteria).

Los movimientos de las moléculas, pueden ser regulados por las leyes de la mecánica cuántica y en muchos casos por las leyes de la mecánica newtoniana, que facilitan el conocimiento de la transferencia de energía y de la cantidad de movimiento, durante el curso de la reacción; de la misma forma que se describe mecánicamente una colisión entre dos objetos, y así se puede interpretar la formación de nuevos enlaces químicos, a costa de la desaparición de los antiguos.

Como no se puede identificar la dinámica de cada electrón y núcleo en un sistema molecular es preferible representar el estado general de un sistema en función de la energía potencial de una molécula tipo, cuando los átomos se encuentran a una cierta distancia y que queda representada por un punto en una gráfica. Cuando intentamos representar todo un conjunto de estados, con sus energías potenciales lo hacemos por superficies alabeadas que tienen crestas y valles.

Los sistemas moleculares se moverán espontáneamente desde estados de alta energía (crestas), a estados de baja energía (valles), pero al revés requerirán energía para pasar desde los valles a las crestas. El fondo de los valles indica un estado estable. Las pendientes alrededor del valle, representan las regiones de los estados de transición, de las diferentes configuraciones moleculares.

Los cineto-químicos definen técnicamente los estados de transición, como un punto de paso entre crestas de la superficie de energía potencial.

Si un sistema molecular está compuesto de dos átomos, y si la energía potencial del sistema, depende solamente de la distancia de

separación de los átomos, la superficie de energía potencial, se reduce a una curva.

Si el sistema, es gobernado por una atracción o repulsión electrostática de átomos cargados, a larga distancia, y por la repulsión de los núcleos atómicos, a corta distancia, la curva tiene un mínimo que indica la distancia de equilibrio del "intermediario", el sistema es ahora estable. Ahora se puede calcular, cual es la duración del estado de transición, aplicando las ideas de la mecánica newtoniana. Moléculas ó átomos, se mueven en las reacciones químicas a velocidades próximas de a 1000 m/seg. Si las moléculas A y B se agrupan suficientemente para alcanzar un estado de transición, la distancia entre ellas, es del orden del un enlace molecular, aproximadamente 0,1 nm (10^{-10} m)

La relación entre esta distancia, y la velocidad de recorrido del campo (10^3 m/s), da un tiempo para la formación del estado de transición de 100 femtosegundos. En cambio para la más simple de todas las reacciones, en la que átomos ligeros de H, se agrupan para formar moléculas de H_2 , su estado de transición es muy corto, solo de 10 femtosegundos. El rango de tiempo de los estados de transición abarca de 10 a 100 femtosegundos.

Durante más de 100 años, los cineto-químicos han estudiado mecanismos de reacción y cinéticas moleculares. A finales del siglo pasado el científico sueco, S. Arrhenius ya describió la dinámica macroscópica de la reacciones químicas y determinó la influencia de la temperatura, con su famosa ecuación exponencial. Hace 40 años, fueron introducidas nuevas técnicas, para el estudio de intermediarios químicos, en cinéticas rápidas, y así G. W. Ronald y G. Porter, de la Univesidad de Cambridge y M. Eigen del Max Planck Institute, fueron capaces de resolver etapas químicas que se desarrollaban en milisegundos, siendo ésta escala de tiempo ideal para las etapas intermedias, pero demasiado larga para el estudio de los estados de transición.

Por relajación de las moléculas en el vacío, y colimadas a través de un "skimmer", los fisico-químicos crearon haces moleculares en los que las moléculas no colisionaban unas moléculas con otras.

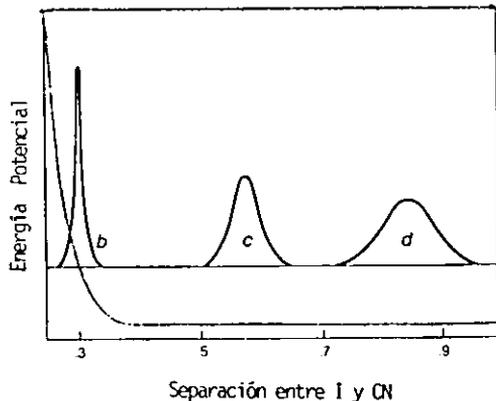
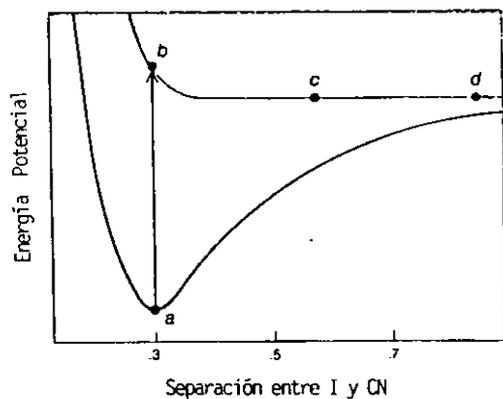
Cuando un haz, que contiene moléculas A, se cruza con otro conteniendo moléculas B, se forma el producto C, en todas las colisiones (reacción bimolecular). Contrariamente, un haz de moléculas C que se bombardee con fotones procedentes de una laser, que energiza sus moléculas, puede romper su enlace químico produciéndose fragmento A y B. En éste sentido, se ha estudiado mucho sobre la dinámica elemental de las reacciones, como muestra el hecho de la concesión del Premio Nobel en 1986 a la investigación en este campo.

Desde 1984, en que se alcanzaron tiempos de resolución en experiencias de haces moleculares, de 3 picosegundos, se ha construido una cámara molecular con un obturador rápido, que alcanza 10 fentosegundos, a modo de cámara fotográfica para reacciones químicas, gracias a la utilización del laser de impulsos ultracortos, desarrollando, esta técnicas en los últimos 5 años por los laboratorios AT & T y Bell Laboratories.

Con estos flash de laser a impulsos que ilumina las moléculas, y que junto a otro flash de impulsos, llamado de prueba que llega retrasado del primero en unos pocos fentosegundos, pueden obtener información en los diferentes estados de la reacción. El pulso de prueba camina una micra retrasado respecto del pulso de iluminación lo que corresponde con un retraso de 3,33 fentosegundos.

Cuando el pulso de prueba choca elásticamente con una molécula, ella no transmite ninguna imagen al detector, como si fuera una imagen reflejada, de una escena en una cámara. En cambio, cuando este impulso de prueba, interacciona con la molécula, ésta emite un espectro de luz, que varía de intensidad y de color dependiendo de la longitud de onda del

propio pulso de prueba y del estado en que se encuentren, los átomos y molécula, así pues, depende del estado en que se encuentra la molécula que ha soportado dicho impulso, ya que las moléculas libres A y B, dan diferente espectro que el estado de transición (A B), y también diferente que las moléculas C. Podremos distinguir las diversas señales espectrales, de estas distintas circunstancias y nos permitirá cronometrar y conocer el tiempo entre impactos del impulso iluminante, y el de prueba, y con éstos datos calcular en tiempo real, la reacción elemental, pues se sabe que cuando los átomos de una molécula están relativamente juntos, absorben luz de longitud de onda larga (roja e infrarroja), mientras que átomos muy alejados en la molécula, absorben la luz azul o ultravioleta. El cambio del espectro, es como una huella dactilar del movimiento de los átomos. Y así, R. Bernstein, de la Univesidad de California, en los Angeles, ha sugerido la denominación de fentoquímica a ésta especialidad, en la que destacan los trabajos realizados en 1985, en el estudio de la disociación de yoduro de cianógeno.



La dinámica del ICN, puede ser descrita en términos de energía potencial, cuando las moléculas de ICN en un estado de baja energía (a) interaccionan con un haz de laser, cuya luz excita el ICN a un estado de alta energía (b), y la molécula se disocia en I y CN, y sus distancias se incrementan en los puntos (c) y (d).

Este diagrama es una simplificación, porque el momento y posición exacta de los átomos no puede determinarse simultáneamente por el principio de incertidumbre, que especifica la mecánica cuántica, y así en el diagrama de la derecha en el que es más probable que I se separa del CN, 0,85 nanómetros a los 120 femtosegundos, punto (d). En ese instante, sin embargo, puede existir la posibilidad, o azar de una separación media entre 0,7 y 1 nanómetros, habiéndose obtenido de esta forma el tiempo real de la dinámica de una reacción.

Ciertos laboratorios en Estados Unidos, como la IBM, y en Alemania, la Universidad de Friburgo, aplican técnicas de femtosegundo, para estudiar la dinámica de comportamiento de diferentes tipos de reacciones en fase gaseosa.

En el momento actual, se está siguiendo la dinámica de ruptura de dos enlaces, simultánea o sucesivamente, habiéndose encontrado, que el tiempo de ruptura del primer enlace es alrededor de 1/2 picosegundo, mientras que para el segundo enlace el tiempo de ruptura es 100 veces mayor.

Desde los trabajos de Wenzel (1740-1793), sobre la corrosión de los metales por los ácidos (1777), se introdujo la idea de la relación entre la velocidad de ataque, y el peso del metal que se disolvía, por unidad de tiempo, frente a la concentración de ácido, en 1850, en que Wilhelmy, puso en evidencia la proporcionalidad de las velocidades de reacción, y las concentraciones de reactivos, en la inversión de la sacarosa en medio ácido.

Fue en 1884 cuando Vant'Hoff, con su clásica obra "Estudio de la Dinámica Química", establece las bases teóricas y experimentales de la cinética química.

Los apoyos teóricos, de la termodinámica química, aportan la indicación, de si una reacción puede o no realizarse, en determinadas condiciones de temperatura presión, y además, si el sentido del equilibrio puede desplazarse, y en qué forma, al modificarse éstos parámetros; pudiendo prever los fenómenos sin el conocimiento de los mecanismos. Mientras que la cinética, está obligada a apoyarse sobre la estructura de las moléculas reaccionantes, o que intervienen como catalizadoras, y de las propiedades del estado físico en que se encuentran, así como las probabilidades matemáticas de su posible contacto.

La experiencia ha demostrado, que pueden considerarse dos grandes categorías de reacciones: los sistemas reaccionantes homogéneos y los heterogéneos. Ambos pueden subdividirse en grupos, según diversos criterios. En los primeros, las reacciones se efectúan en una sola fase, durante todo el proceso, este transcurre en medios homogéneos gaseosos o líquidos, a diferencia de los sistemas de reacción heterogéneos, en que participan fases diferentes como en la oxidación de un metal, o en la combustión de una mezcla etc.

GENERALIDADES CINÉTICAS

En las reacciones intervienen un número restringido de reactivos, generalmente dos y muy raramente tres, para dar unos productos finales, se las considera como reacciones elementales, y el número de moléculas, puestas en juego, se define como "molecularidad"; así toda reacción global, es siempre la superposición de varias reacciones elementales.

Definimos como velocidad de reacción, la velocidad de conversión de los reactivos en productos, pudiendo distinguirse los conceptos de velocidad total, como la relación de número de moléculas que aparecen o desaparecen en la unidad de tiempo $V_T = -dN/dt$, o de velocidad específica, como el número de moléculas que desaparecen en unidad de tiempo y de volumen ocupado. $V_e = -dN/v \cdot dt$

Sobre la velocidad de reacción, influye fundamentalmente la concentración, como han mostrado todas las experiencias,

$$V_A = d[A]/dt = K f([A][B])$$

El orden de la reacción, puede ser definido en función de los procesos químicos, y la expresión de la velocidad viene dada por,

$$V = K \cdot [A]^{n'} [B]^{n''}$$

en los que K es el coeficiente de velocidad y [A] y [B] son las concentraciones, siendo el orden de la reacción la suma de los exponentes de las concentraciones

$$n = n' + n'' + \dots$$

siendo n' y n'' ... los órdenes parciales referidos a cada reactante A, B,....

La cinética de las reacciones complejas, no puede ser descrita de forma sencilla, por medio del orden de la reacción, especialmente en el caso de reacciones en fase gaseosa.

Los sistemas complejos consisten, en un conjunto de reacciones elementales; en éstos casos la utilización del concepto de orden de reacción no tiene importancia práctica.

Es nuestro propósito, presentar cinéticas con sus planteamientos matemáticos, en relación con la velocidad de reacción y el cambio de la concentración respecto del tiempo. Vamos a ordenar las reacciones de acuerdo con el proceso elemental, en que se desarrollan. Así veremos reacciones de primer orden, de segundo y mezcla de órdenes, reacciones de tercer orden y reacciones de orden n . Dentro de éstos apartados distinguiremos las categorías siguientes:

Las reacciones reversibles, que abarcan las constituidas por dos etapas de reacción, en dirección opuesta, transcurren con alta probabilidad en ambos sentidos, y que podemos también agrupar, junto con las unidireccionales, (en las que una de las etapas, es de escasa probabilidad).

En cuanto a las reacciones paralelas, es posible dos o más caminos independientes de reacción, a partir de un origen, con igualdad o diferencia de probabilidad para cada uno de ellos. Pudiendo agruparse, en otra categoría, de reacciones paralelas con etapas reversibles, aquellas que en una o más direcciones, pueden establecerse fenómenos de reversibilidad, con todas sus variantes de probabilidad.

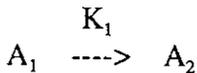
Dentro de la categoría de reacciones consecutivas, están las que el producto resultante de una reacción precedente, es el material de inicio para las siguiente, a este grupo pertenecen sistemas, en los que pudiéndose considerar, que las reacciones consecutivas, tengan una o varias etapas reversibles.

Cuando se designan reacciones competitivas- sucesivas, nos referimos a sistemas en los que ocurren reacciones paralelas y consecutivas ó sucesivas al mismo tiempo, incluso con etapas reversibles.

Algunos modelos de reacciones

Reacciones de orden 0.

No reversible.



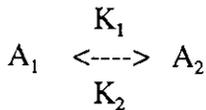
$$d[A_1]/dt = -K_1[A_{\text{solucion}}] = -K_0$$

Ejemplo: Estabilidad del 3,4-Di-yodoaspirina en solución acuosa.(112).

Hidrólisis del ac. acetilsalicílico en suspensión acuosa.(113).

Reacciones de 1º orden

Reacción reversible



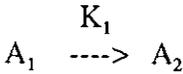
$$d[A_1]/dt = -K_1[A_1] + K_2[A_2]$$

Ejemplo: mutarrotación de la glucosa

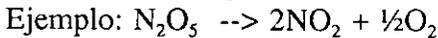
Equilibrio de reacción del triazolán en agua (114).

Epimerización de 7-Tioprostanglandinas (115).

No reversible.



$$d[A_1]/dt = -K_1[A_1]$$

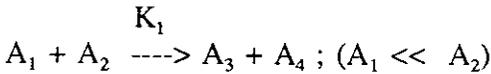


Desintegración radiactiva.

Hidrólisis del 1-(2,-acetoxibenzoil-
2-deoxi-2- α -D-glucopiranosal). (116).

Reacciones de pseudo 1º orden.

No reversible.



$$d[A_1]/dt = -K_1[A_1]$$

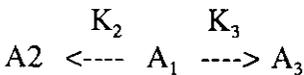
Ejemplo. Hidrólisis del metil salicilato

Estabilidad de la cocaína en solución acuosa. (117).

Estabilidad del sulfato de codeína, en solución acuosa, a diversos pH. (118).

Reacciones paralelas ó competitivas.

No reversibles.

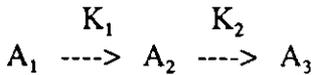


$$-d[A_1]/dt = K_2[A_1] + K_3[A_1].$$

Ejemplo: Isomerización del α -pineno.

Hidrólisis del O-acetilpropanolol.
(119).

Reacciones consecutivas o secuenciales.
No reversibles.



$$d[A_1]/dt = -K_1[A_1]$$

$$d[A_2]/dt = K_1[A_1] - K_2[A_2]$$

$$d[A_3]/dt = K_2[A_2].$$

Ejemplo.:Hidrólisis del diacetato de glicol.

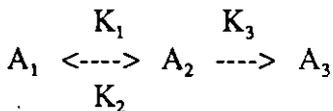
Equilibrio secular radiactivo.

Descomposición del butirato de hidrocortisona (120).

Degradación del valeranato de 17-beta-metasona.(121).

Hidrólisis de ésteres de diácidos.(122)

Con etapa reversible.



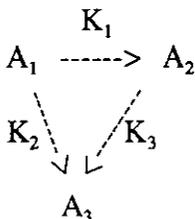
$$d[A_1]/dt = -K_1[A_1] + K_2[A_2]$$

$$d[A_2]/dt = K_1[A_1] - (K_1 + K_2)[A_2]$$

$$d[A_3]/dt = k_3[A_2]$$

Ejemplo:Reaccion de McDaniel y Smoot.(123).

Reacciones competitivas-consecutivas
No reversibles.



$$d[A_1]/dt = -K_1[A_1] - K_2[A_1]$$

$$d[A_2]/dt = K_1[A_1] - K_3[A_2]$$

$$d[A_3]/dt = K_2[A_1] + K_3[A_2]$$

Ejemplo: Transesterificación e hidrólisis
del metil salicilato.(124).

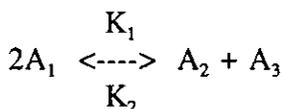
Transesterificación de ésteres de
salicilato.(125).

Hidrolisis del monosucinato de
metronidazol (126).

Hidrolisis de los metil,etil,4-hi-
droxibenzoatos.(127) Para otras reacciones semejantes,
vease a W.J.Irwin.(124)pag,109-113.

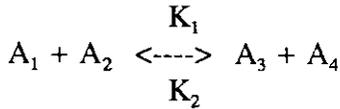
Reacciones de 2º orden.

Reversibles.



$$\begin{aligned}
 d[A_2]/dt &= d[A_3]/dt = -d[A_1]/dt = \\
 &= K_1[A_1]^2 - K_2[A_2][A_3].
 \end{aligned}$$

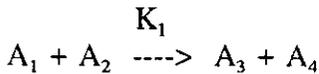
Ejemplo. Descomposición reversible del amoníaco.



$$d[A_1]/dt = -K_1[A_1][A_2] + K_2[A_3][A_4]$$

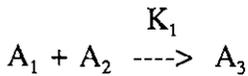
Ejemplo. Descomposición reversible del ac.
iodídrico.
Esterificación, alcohol+ácido..

No reversible.



$$d[A_1]/dt = d[A_2]/dt = -K_1[A_1][A_2].$$

Ejemplo. Diétil, aminólisis del propil
paraben.(128)

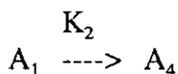
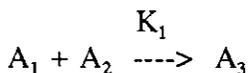


$$d[A_1]/dt = d[A_2]/dt = -K_1[A_1][A_2].$$

Ejemplo: Hidroxilamonólisis de
penicilinas.(129)
Degradación del Indicine, N-
Óxido.(130)

Reacciones paralelas.

No reversibles

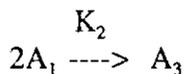
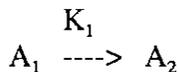


$$d[A_1]/dt = -K_1[A_1][A_2] - K_2[A_1]$$

$$d[A_2]/dt = -K_1[A_1][A_2].$$

Ejemplo. Modelo cinético estudiado por

Widequist, S. (131).

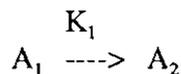


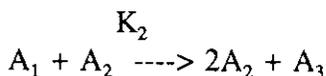
$$d[A_1]/dt = -K_1[A_1] - K_2[A_1]^2$$

Ejemplo: Descomposición del dimetil
mercurio.(132).

Reacciones consecutivas-competitivas

No reversibles.





$$d[A_1]/dt = -K_1[A_1][A_2]$$

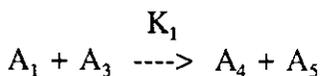
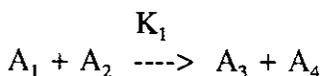
$$d[A_2]/dt = -K_1[A_1][A_2] - K_2[A_2][A_3]$$

$$d[A_3]/dt = K_1[A_1][A_2] - K_2[A_2][A_3] = \\ d[A_2]/dt - 2d[A_1]/dt.$$

$$d[A_4]/dt = K_2[A_2][A_3].$$

Ejemplos: Procesos autocatalíticos.

Oxidación del ac. oxálico por
el permanganato potásico, catali-
zado por Mn^{++} .



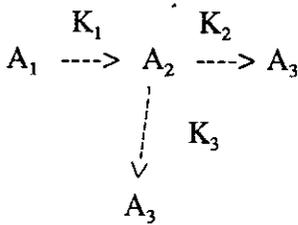
$$d[A_1]/dt = -K_1[A_1][A_3] + K_2[A_2][A_3]$$

$$d[A_2]/dt = -K_1[A_1][A_2]$$

$$d[A_3]/dt = -K_1[A_1][A_2] - K_2[A_1][A_3]$$

$$d[A_4]/dt = K_2[A_1][A_3].$$

Ejemplos. Saponificación de diésteres simétricos como el etil succinato.



$$-d[A_1]/dt = K_1[A_1]$$

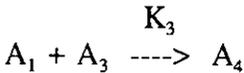
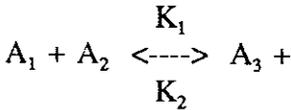
$$-d[A_2]/dt = -K_1[A_1] + K_2[A_2]^2 + K_3[A_2]$$

$$d[A_3]/dt = K_3[A_2]$$

Ejemplos: Reduccion de cetonas y quinonas
por H_2 , catalizado por Pd. (133).

Reacciones consecutivas-competitivas.

Con etepa reversible.



$$d[A_1]/dt = -K_1[A_1][A_2] + K_3[A_1][A_3] + K_2[A_3]$$

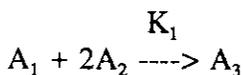
$$d[A_2]/dt = -K_1[A_1][A_2] + K_2[A_3]$$

$$d[A_3]/dt = -K_2[A_3] - K_3[A_1][A_3] + K_1[A_1][A_2]$$

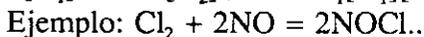
$$d[A_4]/dt = K_3[A_1][A_3]$$

Ejemplos: Reaccion del ter-butil, bromuro (o
yoduro) con ICl. (134).

Reacción de 3º orden

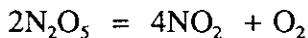
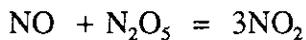


$$d[A_1]/dt = d[A_2]^2/dt = -K_1[A_1][A_2]$$



REACCIONES EN CADENA

Dentro de las reacciones complejas, distinguimos las reacciones por etapas, y las reacciones en cadena. Cuando la reacción sucede, a través de acciones elementales, y siempre en el mismo orden, es decir con una misma secuencia de reacciones, es decir por etapas, se les denomina reacciones de secuencia abierta. Tal es el caso de la descomposición del N_2O_5 :



A diferencia de otro tipo de reacciones, en los que un producto intermedio generalmente un radical libre, se regenera en alguna etapa transitoria, participando de nuevo en la reacción; en una repetición cíclica, y se denominan reacciones en cadena, o en secuencia cerrada.

De todas ellas, hay muy variados y singulares ejemplos, pudiendo ser las cadenas de una dirección o ramificadas.

A las primeras obedece el camino de síntesis del BrH, y a las segundas el proceso de combustión del H₂, con desarrollo explosivo de la reacción.

La presencia de sustancias extrañas, pueden inhibir la formación de radicales libres, y reducir el proceso llegando a la ruptura de la cadena, actuando como catalizadores negativos, como es el caso de la presencia del I₂, en la síntesis del BrH.

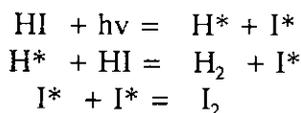
REACCIONES INDUCIDAS

Hay reacciones, que de propia naturaleza son lentas, y la presencia de un determinado componente, actúa como inductor y acelerador de la reacción, tal es el caso de la oxidación lenta del ión Mn⁺⁺ a Mn⁺⁺⁺, por acción directa de un (HCrO₄⁻), a diferencia del proceso de oxidación del ácido arsenioso (As⁺⁺⁺) en ácido arsénico (AS⁺⁺⁺⁺), en presencia también de (HCrO₄⁻) que es muy rápida. Si se le añade un cromato, a una solución ácida de iones manganesos y arseniosos, ambos son rápidamente oxidados, casi con la misma velocidad; la oxidación en este medio del ión (Mn⁺⁺⁺) es una reacción inducida, en la que el inductor es el ácido arsenioso (As⁺⁺⁺).

PROCESOS FOTOQUIMICOS

El campo electromagnético, puede suministrar energía, según la ecuación $E = h \cdot \nu$. Esta energía puede ser capaz de producir radicales libres, que desencadenen reacciones de toda índole, alterando los mecanismos normales de las etapas de reacción, y así la descomposición térmica del HI, es la siguiente: $HI + HI = H_2 + I_2$ que es, una

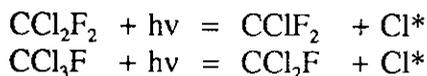
reacción elemental de orden dos. Pero cuando es afectada por una radiación electromagnética, de longitud de onda menor de 400 nm a la que le corresponde una energía superior de 71'4 Kcal, el proceso de ruptura lleva el siguiente camino



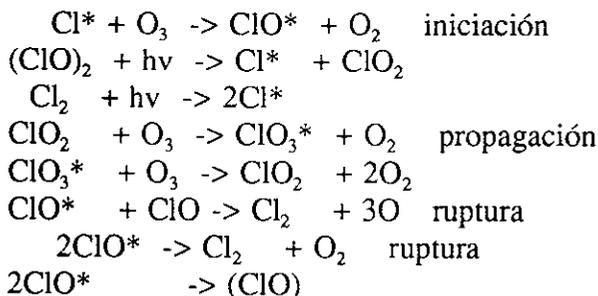
siendo muy rápidas éstas reacciones y de orden uno, con un rendimiento cuántico de dos, ya que un fotón descompone 2HI.

Descomposición del O₃ catalizado por Cl.

Cuando las moléculas de clorofluorocarbonados como el Freón 12 y Freón 11, usados como propelentes de sprays y en etapa de producción de espumas sólidas (polispan) ó líquidas llegando a la alta atmósfera (estratosfera) se fotolizan.



y el cloro producido participa de la cadena de ataque al O₃ en diversas vías y etapas.



que de forma idéntica van aniquilando al O_3 .

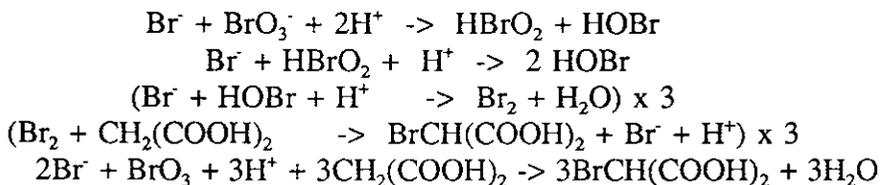
Reacciones auto-oscilantes.

Ciertos sistemas químicos, en un estado termodinámico de equilibrio inestable (141), se comportan a modo de un oscilador, tal es el caso de algunas reacciones heterogéneas periódicas, conocidas desde 1.828. En 1.921 Caulkins y Bray (142) observaron la evolución periódica del oxígeno en la reacción del ac. iódico y el peróxido de hidrógeno, mas tarde, llamada reacción de Bray-Liebhafsky. Otra reacción oscilante, fue descrita por B. Belousov (143) que descubrió un proceso periódico en la oxidación del ac. cítrico por bromato, catalizado por cerio (III); su estudio, fue continuado por A. Zhabotinskii, que demostró que el ac. cítrico, puede ser reemplazado por (144) un gran numero de especies orgánicas; el seguimiento e interés por este tipo de reacciones, ha sido muy grande es el campo de la cineto-química.

La cinética de una reacción típica "Belousov-Zhabotinskii", como la oxidación del ac. malónico por bromato, en medio fuertemente ácido (medio sulfúrico), catalizado por cerio (III), puede seguirse a través de Técnicas Instrumentales como medidas potenciométricas, espectrofotométricas, etc., e incluso por resonancia de espín electrónico, cuando está presente manganeso (II) que sustituye al cerio (III), según demostró H. Fruhbeis en 1981 (145), o como realizo el seguimiento analítico, L. Bornmann (146) a través de la cromatografía de gas y espectrometría de masas. También con cromatografía de caoa fina, se pudo hacer un seguimiento cinético, como lo realizó este mismo autor (147), siendo el registro polarográfico el mas idóneo para estas reacciones, como E. Koros (148), expone en sus investigaciones.

Se han propuesto diversas etapas intermedias, para la oxidación del ac. fórmico, en presencia de bromato, en medio ácido, según R. J. Field

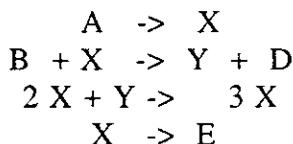
(149), como el proceso que a continuación presentamos: (que se le conoce en la bibliografía como el "oregonator")



en la que se produce una reducción simple, del ion bromato por el ión bromuro a través de una serie de etapas de transferencia de oxígeno. Estos autores demostraron, que no había presente durante el proceso ningún componente oxibromuro, y que todo este sistema era posible termodinámicamente, con un simple electrón oxidante, como es necesario para oxidar cerio (III) a cerio (IV), y esta oxidación ocurre durante el proceso en muy pequeña cantidad.

La reacción se considera compuesta por caminos diversos en los que las oscilaciones se generan, por rápidas conexiones entre ambos.

Otros autores como P.Glandsdorff y I.Prigogine (150), en Bruselas, describieron otro modelo cinético, que en síntesis seria;

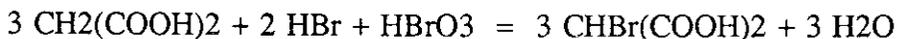


A este esquema de cinética oscilante se le llamo "Bruselator" por J. J. Tyson (151). Habiéndose llegado a la expresión del periodo de oscilación, como la siguiente función:

$$T' = A' \exp(-C/T) [\text{CH}_2(\text{COOH})_2]^{-1/2} [\text{BrO}_3^-]^{1/2} [\text{H}_2\text{SO}_4]^{-1}$$

como propuso R. P. Rastogi, (152) en donde T, es la temperatura absoluta y A' y C son unas constantes, como se ve el periodo T' es función de la concentración de sulfúrico, de bromato y del ácido orgánico. V. Franck (153) resume el comportamiento oscilante, de estas reacciones que están envueltas en una autoinfluencia por retroalimentación (feed back), poseyendo propiedades de autoalimentación positiva y negativa simultáneamente. Obviamente, las oscilaciones pueden ser observadas, como resultado de una acción antagonista, entre una labil retroalimentación positiva, acoplada a una retroalimentación negativa, generalmente de cadenas de reacciones paralelas que se interaccionan.

Es curiosa la reacción propuesta en dos dimensiones de un sistema oscilante por A. N. Zaikin y A. M. Zhabotinskii (154)



en presencia de $\text{Fe}(\text{1,10 fenantrolina})_3$ que se utiliza como indicador, para observar los efectos espaciales de este sistema, no se descarta su actuación como catalizador. y así en la experiencia citada, fue utilizada la ferroina. La reacción se conduce a temperatura ambiente, y en placas de Petri, que fueron fotografiadas a intervalos de un minuto, y en la secuencia de imágenes se observa el avance de una onda oscilante que se propaga de forma circular, por la placa, recordando de forma notoria, por su similar aspecto, a los famosos anillos de Liesegang. Estos anillos se forman en la reacción en medio geliforme, al avanzar un frente muy concentrado de iones plata, que difunden sobre el soporte geliforme, que mantiene una baja concentración de dicromato potásico.

Anillos semejantes, y cuyas ecuaciones cinéticas fueron estudiadas, por R. Portillo, M. Ortega y V. Vilas (155), en las reacciones antígeno-anticuerpo, en las que el antígeno se encontraba, en el soporte gel, y el anticuerpo difunde desde un punto, originando unos anillos de precipita-

ción rítmica, y cuyas ecuaciones lineales, que definen sus geometrías, eran las mismas que las deducidas, para los precipitados de cromato de plata, y semejantes a los frentes coloreados que aparecen en el agata, que fueron el origen de los estudios de Liesegang.

Posteriores estudios de cortes de cálculos biliares y renales, ponen en evidencia estructuras, en capas de distribución periódica, que deben obedecer a la misma ley de formación.

REACCIONES EN SOLUCION

Como la mayoría de los procesos que nosotros estudiamos, se desarrollan en solución, debemos darle a este tratamiento la atención necesaria.

Es lógico pensar, que la naturaleza del solvente, ha de afectar de alguna manera, los parámetros cinéticos de la reacción: pues las moléculas reactantes son ordinariamente polares, o polarizables, ante la interacción de los dipolos del solvente,

Como indica la teoría de colisiones, la constante de la reacción, depende de la relativa concentración y posible encuentro de los pares reactantes, en el ámbito de la solución.

Si las moléculas del solvente, de alguna forma alejan a las moléculas reaccionantes, dificultarán su encuentro, tanto más, cuanto más sea la diferencia de tamaño, entre las moléculas del solvente y las del reactivo, por puras razones estéricas.

De la misma manera, la viscosidad del solvente, facilitará o dificultará el movimiento y acceso, de unas contra otras de las moléculas

reactantes, así pues, el incremento de la frecuencia de colisión, esta relacionada con la disminución de la viscosidad del solvente, y por el contrario, incrementos en la viscosidad del solvente, dan como resultado, retardos en los procesos de difusión molecular interna, y en consecuencia disminuciones de las velocidades de reacción, por frenado de los encuentros entre pares de reactantes.

Semejantes son los efectos, que sobre las moléculas reactantes, tiene el grado de solvatación que puedan adquirir, tendiendo a perturbar su movilidad, y ello influye negativamente en el proceso cinético.

J. H. Hildebrand, y S. E. Wood (156), han demostrado que los coeficientes de actividad de los reactivos no polares en la solución, puede ser la expresión en términos de intensidad relativa de las fuerzas de atracción de Van der Waals, generadas entre los reactivos y el solvente.

Esta energía potencial por mol, de carácter atractivo, que varía con la sexta potencia de la distancia entre moléculas, para una especie, es igual aproximadamente a a/V , donde V es el volumen molar, y "a" es la constante de atracción de Van der Waals, y la expresión a/V representa la densidad de energía de cohesión, que a veces, se la refiere como "presión interna".

Evidenciando, que hay una relación entre el coeficiente de actividad de los solutos, y la diferencia de presión interna entre ellos, y las especies del solvente, pues ésto, justifica la existencia de una cierta cohesión entre moléculas, que se pone de manifiesto con el valor que adquiere el coeficiente de actividad.

Reacciones entre especies iónicas

Ciertas reacciones entre iones, como la neutralizaciones iónicas por saturación electrostática son casi instantáneas, y parece que no necesitan de energía de activación, como es el caso



no obstante también hay reacciones lentas, en las que se necesita una transferencia de electrones, y la ruptura de los enlaces covalentes.

Comencemos por suponer, que la solución es lo suficiente diluida, como para que las interacciones iónicas sean débiles, en un ejemplo teórico que planteamos, vamos a considerar, que si aproximamos dos iones A y B que están en el infinito, hasta una interdistancia r^* que configura el complejo activado, la variación de entalpía libre puesta en juego, es mayor que si las partículas no tuvieran carga, y es G^* igual y opuesta al trabajo de las fuerzas eléctricas:

$$\Delta G^* = \frac{Z_A \cdot Z_B \cdot e^2}{\epsilon \cdot r^*}$$

donde Z_A , y Z_B , son las valencias de los iones y e , la unidad de carga elemental y ϵ , la constante dieléctrica del medio. la variación de entropía sería:

$$\Delta S^* = -\frac{d(\Delta G^*)}{dT} = \frac{Z_A \cdot Z_B \cdot e^2}{\epsilon r^*} \frac{d\epsilon}{dT} = \frac{Z_A \cdot Z_B \cdot e^2}{\epsilon r^*} \frac{d(\ln \epsilon)}{dT}$$

y una variación de entalpía de:

$$\Delta H^* = \Delta G^* + T\Delta S^* = \frac{Z_A \cdot Z_B \cdot e^2}{\epsilon r^*} \left[1 + T \frac{d(\ln \epsilon)}{dT} \right]$$

con un ejemplo numérico veremos las magnitudes en juego, consideremos como medio el agua, y la distancia de los iones en el complejo de $r^* = 2\text{\AA} = 2 \times 10^{-8}$ cm, y sea $e = 4,8 \times 10^{-10}$ ues.cgs. y $\epsilon = 78,5$ y $\delta(\ln \epsilon)/\delta T = -4,6 \times 10^{-3}$, tendremos:

$$\Delta G^* = \frac{(4,8)^2 \cdot 10^{-20}}{78,5 \cdot 2 \cdot 10^{-18}} \cdot 6 \cdot 10^{23} \cdot Z_A \cdot Z_B \text{ergios/m}$$

teniendo en cuenta $N = 6 \times 10^{23}$ iones/m. y que dividiendo por $4,18 \times 10^7$ para pasar a calorías, se tendrá:

$$\Delta G^* = 2,106 \cdot Z_A \cdot Z_B \text{cal/m}$$

$$\Delta S^* = -2.106 \cdot 4,6 \cdot 10^{-3} Z_A \cdot Z_B = -9,6 \cdot Z_A \cdot Z_B \text{ cal/m}$$

Este valor es de un orden de magnitud superior a los valores normales, de otras reacciones, lo que explica que las velocidades aquí pueden ser altas.

De otra parte ΔH^* es muy pequeña ya que el término $\delta(\ln E)/\delta T$, para $T = 300^\circ \text{ K}$ tiene un valor de $-4,10 \times 10^{-3}$, que introducido en el cálculo, conforma un valor de ΔH° alrededor de -1000 calorías.

En consecuencia, la energía de activación es influenciada muy débilmente y de manera difícil de prever.

Influencia de la constantes dieléctrica

Puesto que K es proporcional a K^* (intermedio activado) podemos poner:

$$\ln K^* = -\frac{\Delta G^*}{RT} \quad \text{segun Van't Hoff, y} \quad \ln K = C^{te} - \frac{\Delta G^*}{RT}$$

$$\Delta G^* = -\frac{Z_A Z_B e^2}{E \cdot r^*}$$

en la que sustituyendo

$$\ln K = \ln K_o - \frac{Z_A \cdot Z_B \cdot e^2}{\epsilon \cdot r^* \cdot RT} \cdot N$$

ecuación de Amis, para un mol, K_o , sería la constante en un medio de ϵ infinita. A la vista de esta expresión, se deduce que K es inversamente proporcional a ϵ , la disminución de su valor, incrementa la velocidad de la reacción.

Conclusiones semejantes pueden extraerse de esta expresión, para una reacción dada se puede representar $\ln k$, frente a $1/\epsilon$, así:

$$\ln K = - \frac{N \cdot Z_A \cdot Z_B \cdot e^2}{R \cdot T \cdot r^*} \frac{1}{\epsilon} + \ln K_o$$

en donde para signos iguales de Z_A y Z_B , la pendiente será negativa.

$$- \frac{N \cdot Z_A \cdot Z_B \cdot e^2}{R \cdot T \cdot r^*}$$

en donde se puede calcular r^* , y cuando Z_A y Z_B sean de distinto signo, que es muy usual, la pendiente será positiva

$$+ \frac{N \cdot Z_A \cdot Z_B \cdot e^2}{R \cdot T \cdot r^*}$$

Cuando la reacción transcurre entre un ión y una molécula dipolar, la fórmula de Amis, se convierte en:

$$\ln K = \ln K_o + \frac{N \cdot Z \cdot e \cdot \mu'}{\epsilon \cdot R \cdot T \cdot r^*}$$

en donde μ' es el momento dipolar de la molécula, Z la valencia del ión, se supone que el ión se fija en el extremo del dipolo cuya carga le sea contraria, y en dónde el aumento del valor de la ϵ , produce una disminución de la k de velocidad, si el ión es (+) y cuando sea (-) el efecto es contrario.

Todas estas circunstancias que modifican la velocidad de reacción, deben de tenerse en cuenta al hacer su estudio. Se fijarán las condiciones en que se realice, y su influencia nos dará luz sobre los mecanismos de las reacciones que tiene lugar, y se aclarará, si la reacción es entre iones o entre moléculas, etc.

Es interesante en este sentido el trabajo realizado por Marcus y Taraszka (158), a propósito de la hidrólisis del cloranfenicol en medio ácido, empleando como disolvente propilenglicol y agua, y teniendo en cuenta las fórmulas de Amis, deducen, que la reacción se verifica entre un ión positivo y una molécula dipolar, y no entre dos iones de igual signo como se podría suponer.

Debemos de tener presente los iones que están en la solución, ya que la fuerza iónica (μ) que ellos aportan, va a influir en la velocidad de la reacción, pudiendo analizarse esta influencia al comparar la K con la μ en soluciones diluidas.

Aplicando la fórmula de Debye-Hükel, para soluciones diluidas de fuerza iónica moderada. (μ)

$$\log \gamma_i = -0,5 \cdot Z_i^2 \sqrt{\mu}$$

en agua a (25°C) y recordando que $Z_A + Z_B = Z_{Q^*}$, pues $Q^* = A + B$

$$\log K = \log K_o + \log \gamma_A + \log \gamma_B - \log \gamma_{Q^*}$$

desarrollando y simplificando llegamos a:

$$K = K_o + K_H[H^+] + K_{AH}[AH] + K_{OH}[OH^-] + K_A[A^-]$$

que representa una línea recta, con $\log K$, en las ordenadas, $\log K_o$, en la ordenada en el origen, y $\sqrt{\mu}$, en las abscisas, dan una pendiente que es Z_A y Z_B

Por tanto, la variación de la velocidad frente a una fuerza iónica, depende de la magnitud y signo de los iones Z_A y Z_B . Si uno de los reaccionantes no es electrolito, entonces el valor $Z_A \cdot Z_B = 0$, queda que el valor de K es independiente de la fuerza iónica, y por lo tanto no varía aunque se modifique la concentración iónica restante. Cuando Z_A y Z_B sean del mismo signo, el producto será positivo y el valor de K aumentará

al incrementar la fuerza iónica, si Z_A y Z_B , son de distinto signo, el producto será negativo, y entonces decrece k al aumentar μ .

Las velocidades en las reacciones unimoleculares y entre moléculas no polares, son generalmente independientes de la naturaleza del solvente, no siendo así, en las reacciones entre iones que son fuertemente influenciadas por el medio. Así algunos efectos del solvente, son debidos a la actuación de fuerzas de largo alcance, sobre distancias de pocos angstroms, de otra parte los gradientes de concentración de los reactivos, unos respecto a los otros, se manifiestan en las reacciones bimoleculares, desconociéndose, aun tales efectos, por no conocerse aun con detalle la estructura del solvente, que frenara la movilidad de los reactivos, y por lo tanto los fenómenos de difusión, son muy importantes en este tipo de reacciones.

Siendo F_i , el flujo del soluto i , y D_i su coeficiente de difusión, la expresión cuantitativa de la 1ª ley de Fick es: $F_i = -D_i(\delta C_i/\delta r)$, para un avance radial. De otra parte, el flujo puede considerarse como: $F_i = v_i \cdot C_i$, la velocidad por la concentración, y si definimos la movilidad de un ión u_i , como la relación entre la velocidad que adquiere en un gradiente de

$$u_i = v_i / \nabla E$$

potencial, respecto de este gradiente.

Sustituyendo en la definición de flujo anterior tenemos

$$F^i = - u_i \cdot C_i \cdot (\delta E / \delta r)$$

el movimiento de un ion en un líquido, es debido a la conjunción de la difusión y la conducción, y analíticamente sería dado por:

$$F_i = - (D_i[\delta C_i/\delta r] + u_i \cdot C_i \cdot [\delta E/\delta r]),$$

en donde se considera, en un instante de equilibrio, la distribución de iones según la ley de Boltzmann, haciendo cálculos llegamos a: $u_i/D_i = z_i \cdot e/kT$, en donde $z_i \cdot e \cdot E$, es la energía potencial de los iones, $V_{(r)}$, llegando a la expresión:

$$F_i = - D_i([\delta C_i/\delta r] + [C_i/kT][\delta V_{(r)}/\delta r]).$$

Para el estudio de las reacciones rápidas, hay varias técnicas, que permiten su análisis, y seguimiento, como el salto de temperatura, el stop-flow, la fotólisis por flash, radiólisis de pulsos, NMR por ensanchamiento de línea, absorción de energía sonora, que permiten determinar tiempos de reacción de 10^{-10} s.

En una reacción bimolecular $A + B \rightarrow$ productos, el acercamiento de ambos reactivos vendrá dado por:

$F_B = -(D_A + D_B)[(\delta B_r/\delta r) + (B_r \cdot \delta V_{(r)}/k \cdot T \cdot \delta r)]$ en donde B_r es la concentración local de B y r la distancia a A.

La velocidad total será; $K[A][B] = -[A]4\pi r^2 F_B$, podremos considerar también que los reactivos A y B reaccionan con una velocidad finita que le corresponde una constante K_r , expresada en términos de (B_r) , así:

$$-\delta(B)/\delta t = K(A)(B) = K_r(A)(B_r)$$

y al final la constante será:

$$K = K_D / (1 + [K_D/K_r \exp[-V_{(r)}/kT])$$

en donde $K_D = 4\pi(D_A + D_B)\beta N^0/1000$, en donde β , es una constante que tiene dimensiones de longitud.

Si se considera el volumen entre dos superficies esfericas de radio r y $r + \Delta r$, y la acumulacion de moleculas dentro de este volumen como $\Delta N_i / \Delta t = -4\pi(r^2 F_i)$, que al dividir por el volumen dara:

$$\Delta C_i / \Delta t = -(r^2 F_i) / r^2 \Delta r; \quad \text{que cuando } \Delta r \rightarrow 0,$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{D_i}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right).$$

tendremos, sustituyendo por la Laplaciana, la expresi3n de la 2ª ley de Fick:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i$$

Dos condiciones, para el estado estacionario pueden proponerse, asi que $\Delta C_i / \Delta t = 0$, cuando sea $\Delta C_i / \Delta r = 0$, siendo la concentracion uniforme en la soluci3n. La segunda que $\Delta C_i / \Delta t = 0$, cuando $\Delta C_i / \Delta r = \text{Constante} / r^2$, que se cumple cuando $V(r) = 0$, nosotros podremos determinar la posici3n mas probable de una partícula al tiempo t desde el comienzo a $t = 0$ y $r = 0$ y en vez de expresar las ecuaciones, en funci3n de las concentraciones, refiriendose a una partícula, ello carece de sentido, y hablaremos de probabilidad en unidad de volumen, p poniendo:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial p}{\partial r} \right)$$

p es una función de tipo gaussiano, ya que la difusión es un movimiento Browniano. así

$$p = (4\pi b^2)^{-3/2} \exp(-r^2/b^2)$$

donde b es un parámetro dependiente del tiempo. diferenciando e introduciendo estas derivadas en la ecuación anterior, tenemos

$$\delta b^2 / \delta t = 4 D, \text{ que integrando da, } b^2 = 4 \cdot D \cdot t$$

b es el radio, para el que p se hace más pequeño $1/e$., siendo esta ecuación, la que permite estimar el tiempo requerido para moverse una partícula, como $4 \cdot D$ viene a ser a temperatura ambiente alrededor de 10^{-4} cm^2/s resulta que para recorrer un cm necesitará unas 3 horas, Además el tiempo requerido para que dos moléculas A y B difundan hasta encontrarse, viene dado por la relación:

$$t = R^2 / (D_A + D_B)$$

que para valores normales de $R = 3 \times 10^{-3}$ cm , y de $D_A + D_B = 5 \times 10^{-5}$ cm^2/s , Resulta para $t = 2 \times 10^{-11}$ s , que está dentro de los valores encontrados con las técnicas anteriormente dichas.

Un ejemplo de la dependencia del tiempo, es facilitado por los estudios de fluorescencia de una molécula en un estado excitado, alcanzando un tiempo de vida de alrededor de 10^{-19} s .

Las moléculas, excitadas pueden emitir fluorescencia o reaccionar con otras moléculas y perder su energía de excitación (quenching). La competición entre estos dos caminos, permite un medio de investigación de las velocidades de difusión.

En las reacciones entre iones, en medios de fuerza iónica determinada esta manifiesta su influencia, al originar sobre los iones capas

de atmosfera ionica que altera la difusión, y se ha llegado a obtener por consideraciones teoricas que el tiempo de reacción es función de la fuerza iónica como la expresión:

$$t = (10^{-11} / \text{fuerza iónica}) \text{ s}$$

lo que pone en evidencia que su influencia es mayor que la concentración de los reactantes.

Catálisis

En la velocidad de toda reacción, y por lo tanto en la estabilidad de un medicamento tiene una importancia capital la catálisis, la cual no modifica el mecanismo de la reacción, pero si la velocidad de la misma, ya que alterando la energía de activación induce, variaciones en la constante de velocidad K, siendo responsable de ello la presencia de reactivos extraños, los cuales reciben el nombre de aceleradores o inhibidores, según que aumenten o ralenticen la velocidad del proceso, si estas sustancias reaparecen sin cambio al fin de la reacción se les denomina catalizadores.

Si bien se admite, que los catalizadores participan de alguna manera, en ciertas etapas de la reacción, no obstante aparecen regenerados en la etapa final, por lo tanto se puede decir que el catalizador, no se consume en el proceso.

No obstante, estas consideraciones teóricas, en la práctica, los catalizadores sufren leves deterioros de su actividad por procesos de descomposición, en reacciones secundarias. Muy raro es el catalizador que no es afectado de esta manera, de aquí, que se reserva el nombre de catalizadores, a esos cuerpos activos que de alguna forma participan en las

reacciones, con su presencia y en proporciones extremadamente bajas, apareciendo al final de las reacciones casi en su total integridad.

Termodinámicamente hablando, desde el principio al final de la reacción hay la misma variación de entalpía, haya presencia o no del catalizador, la única diferencia estriba en que con el catalizador se alcanza el final de la reacción mucho más rápidamente, claro está, cuando nos referimos a un catalizador positivo, pues con los catalizadores negativos lo que ocurre es que se bloquea prácticamente la reacción.

Cuando en la propia reacción se liberan elementos catalizadores, caso es, en la hidrólisis de un ester, que el ácido producido facilita la presencia de iones (H+) que a su vez catalizan la reacción de hidrólisis, por supuesto acelerándola es un sistema de autocatálisis.

Como en muchos casos, la velocidad de degradación de los medicamentos o principios activos en disolución, se encuentra catalizada por la presencia de los iones (H+) y (OH-), por ejemplo, en los casos de hidrólisis que son tan frecuentes, en los procesos de degradación de muchas materias primas, presentando su conocimiento una gran complejidad, lo que limita su estudio a la relación entre la estabilidad y el pH de cada sistema. La acción de los iones (H+) y (OH-) se efectúa en un medio acuoso y podemos suponer varios casos, uno de ellos, en el que la velocidad varía según la naturaleza y carga del sustrato.

Veamos un ejemplo, cual es la inversión de la sacarosa que sigue una ecuación

$$V = K [\text{Sacarosa}] \cdot [\text{H}^+]$$

puesto que H+ hace el papel de catalizador y es constante su concentración H+, así pues la reacción transcurre aparentemente de orden uno, que es un orden degenerado de reacción, por la constancia de la concentración de los hidrogeniones aunque la constante k, si depende de la acidez del medio, según $k = k_H (\text{H}^+)$.

Consideraciones idénticas podrían hacerse a los sistemas catalizados por (OH⁻), catálisis básicas, en donde aparecería una pseudo constante de un pseudo orden uno. En un principio se creía que los iones H⁺ y OH⁻, eran los agentes efectivos en los procesos catalizados por los ácidos o por las bases. Tanto que al ión hidronio, al considerarle como un protón libre, se le atribuía su poder catalizador, a su fuerte campo electrostático.

Pero hoy día, se sabe que esta fuertemente solvatado, en forma de ión Hidronio [H₃O⁺] en el seno del agua, no diferenciándolo de cualquier otro ácido, dentro del concepto de Brönsted, capaz de liberar protones.

Del lado alcalino, criterios semejantes también son válidos, así el ión OH⁻, no es más que el anión de un ácido débil (el agua) que no se diferencia en su función de otros aceptores de protones, NH₃, CO₃⁻⁻, etc. Por eso un estudio general de la catálisis, debe de considerar todo ácido o base, según la teoría de Brönsted, y podría expresarse así:

$$K = K_o + K_H[H^+] + K_{OH}[OH^-] + K_{AH}[AH] + K_A[A^-] = K_1 + K_{AH}[AH] + K_A[A^-]$$

En la mayoría de los casos la K_{AH} y la K_A son insignificantes frente a K_H y K_{OH} quedando

$$K = K_o + K_H[H^+] + K_{OH}[OH^-]$$

Para saber si es o no una catálisis generalizada. Se debe efectuar la reacción en presencia de una mezcla tamponada, débilmente ácida y en la que puede hacerse variar (AH) y (A⁻) manteniendo constante la fuerza iónica, para evitar que varíen los coeficientes de actividad. Tendremos:

$$[H^+] = K_A \frac{[AH]}{[A^-]}$$

donde (H+) no varía si la relación $[AH]/[A^-]$ se mantiene constante y en donde la V, la velocidad de la reacción, no varía si la catálisis es específica, si no es así, variará la V, al variar la concentración de $[A^-]$ y $[AH]$ aunque se mantenga constante su relación $[AH]/[A^-]$ y también fija la fuerza iónica (aportando ClNa, en la cantidad que se precise por cálculo).

Pueden determinarse las K_{AH} y K_A , partiendo de una mezcla tampón de relación fija: $q = [A^-]/[AH]$ a un pH determinado

$$K = K_o + K_H[H^+] + K_{OH}[OH^-] + K_{AH}[AH] + K_A[A^-] = K_1 + K_{AH}[AH] + K_A[A^-]$$

y como $[A^-] = q \cdot [AH]$, tenemos

$$K = K_1 + K_{AH}[AH] + K_A q [AH] = K_1 + [AH][K_{AH} + q \cdot K_A]$$

Relacionando otras experiencias con valores q' , q'' , etc, se pueden obtener gráficas, cuyas pendientes p , p' , p'' , etc. en un conjunto de ecuaciones lineales, pueden obtenerse, los valores de K_{AH} y de K_A , de este sistema de ecuaciones.

$$\begin{aligned}
 p &= K_{AH} + q \cdot K_A \\
 p' &= K_{AH} + q' K_A \\
 p'' &= K_{AH} + q'' K_A
 \end{aligned}$$

En la ecuación que infiere el proceso catalítico ácido-base;

$$V = K_o + K_H[H^+] + K_{OH}[OH^-] + K_{AH}[AH] + K_A[A^-]$$

los términos AH y A- representan las especies de ácidos y bases presentes en la solución, aparte de los H O+ y OH-. En general el contenido y la especie de cada ácido y de cada base, afecta a la velocidad de la reacción, y que será determinado por su específica naturaleza en el equilibrio que exista en la solución.

Reacciones en las cuales solamente aparecen los iones H+ y OH- en la ecuación de velocidad, se pueden considerar como "Catálisis específica ácido-base" mientras que si en la ecuación participan las entidades moleculares de los ácidos o las bases entonces se clasifica como "catálisis general".

Un ejemplo ilustrativo es el proceso hidrolítico de degradación de los ácidos acilsalicílicos como la aspirina.

Donde puede razonarse el ataque de los OH- sobre la molécula del acetilsalicílico y sobre el anión correspondiente, teniendo en cuenta que en general, se ve que el ataque de un ión H+ u OH- sobre la molécula con carga opuesta es superior que sobre la molécula neutra o de la misma carga.

En este ejemplo de la hidrólisis de la aspirina aparece un máximo de estabilidad (valor mínimo de $\log. k$) a un pH aproximadamente 3 y una zona de pH 5-9 independiente del mismo. Si la carga del sustrato no varía con el pH la ecuación queda reducida a

$$K=K_1[H_3O^+]+K_2[OH^-]+K_0$$

en que K_0 se refiere a la reacción que se verifique independientemente del pH.

En este caso la catálisis recibe el nombre de catálisis específica ácido-base.

Cuando la reacción se hace en medio fuertemente ácido el valor $K_2[OH^-]$ es prácticamente nulo, por lo tanto si representamos K frente a $[H_3O^+]$ la pendiente nos dará K_1 ; entonces la ordenada en el origen, será K_0 que tendrá que atribuirse no a la acción de OH^- sino al efecto catalítico del disolvente. Este valor vendrá confirmado si operamos en medio alcalino y representamos K frente a (OH^-) la ordenada en el origen tendrá el mismo valor, y también la pendiente nos dará K_2

Si en lugar de representar K frente a (H_3O^+) se representan $\log K$ frente al pH la pendiente será -1 y el antilogaritmo de la intersección con el eje de ordenadas (ordenada en el origen), da K_1 , puesto que $K = K_1[H_3O^+]$ cuando $K_2[OH^-] = 0$ y $K_0 = 0$ puede ponerse $\log K = \log K_1 - pH$.

De modo análogo se puede hacer el razonamiento para (OH^-) cuando $K_1[H_3O^+] = 0$ y $K_0 = 0$, teniendo en cuenta que $pOH = pK_w - pH$.

Como a altas concentraciones de (H^+) o de (OH^-) , resulta difícil la determinación experimental del pH, puede hacerse por cálculo, a partir de las actividades que se encuentran en la literatura (160). Lo mismo

puede hacerse con las mezclas reguladoras. También puede hallarse la concentración de H^+ y OH^- , por determinación espectrofotométrica del grado de disociación, de un indicador débilmente ácido o básico de pK conocido, en que la absorción espectrofotométrica, es distinta para el ión y la molécula neutra (160).

Cuando se trata de ácidos o bases fuertes, puede suponerse H^+ o OH^- respectivamente igual a la molaridad, aunque esto no es del todo cierto, pues la actividad disminuye al aumentar la concentración. Uno de los ácidos más empleado, por su gran actividad es el ácido perclórico.

En los casos de catálisis por H^+ y OH^- , en que se consume parte del ácido o base, como en la hidrólisis de ésteres y amidas, debe ponerse gran exceso de ácido o álcali, unas 10 veces la concentración del sustrato, si no se hace así el valor k se modifica durante la reacción.

En general puede decirse, que cuando los valores experimentales de k , en la catálisis ácido-base no coinciden, con los calculados según el pH , hay que suponer, la acción de moléculas de disolvente, de otros solutos, o la influencia de la fuerza iónica.

A veces la catálisis por ácidos y bases se verifica en sentido amplio, actuando como catalizadores sus moléculas sin ionizar, y también sus bases y ácidos conjugados. Esta catálisis ácido-base recibe el nombre de "catálisis general ácido base", como ya dijimos antes.

Para ver sus efectos se determina k empleando disoluciones tamponadas a pH y fuerza iónica constantes y viendo el efecto de la variación de concentración del tampón.

Otras catálisis

Casi todas las reacciones que acontecen en el mundo biológico, por su naturaleza serían muy lentas, y necesitarían para producirse, elevadas energías de activación, pero hay otras moléculas generalmente complejas, de alto peso molecular de alrededor de 10^6 g./m. y excepcionalmente específicas, para cada reacción que aminoran casi por completo la barrera de la energía de activación, y permiten que la reacción se efectúe, estas moléculas que así actúan se denominan catalizadores enzimáticos, y que pueden actuar, convirtiendo un reactivo en producto, o al contrario, por acción reversible, en otros casos son menos específicas y actúan en ciertos tipos generales de reacciones.

El catalizador enzimático, posee un centro activo, por el que se enlaza con el sustrato, para formar el complejo enzima-sustrato, para transformarse el sustrato en producto que luego se separa del enzima, habiéndose consumado la reacción. Ciertas sustancias, con un cierto parecido estructural, pueden fijarse en los centros activos de la enzima, saturando su reactividad, y neutralizando sus efectos, este hecho, se denomina envenenamiento del catalizador, siendo esta estrategia muy acertada en determinadas medicaciones que bloquean ciertas enzimas de sus cadenas metabólicas en algunas bacterias, inhibiendo su crecimiento, y favoreciendo su desaparición.

La presencia de estas sustancias catalíticas, en el contenido celular, es muy variado, así se considera que hay bacterias que contienen, cerca de 3000 enzimas diferentes como el *Escherichia Coli*, y entre 1.500 y 5.000 las levaduras (*Sacaromyces Cerevisae*). etc.

Una reaccion enzimatica podria esquematizarse asi:



Como la concentracion de enzima es muy pequena con respecto al sustrato, se puede aplicar, el estado estacionario, (ES), asi:

$$d[\text{ES}]/dt = 0 = K_1[\text{E}][\text{S}] - K_3[\text{ES}] - K_2[\text{ES}] + K_4[\text{E}][\text{P}]$$

si consideramos a $[\text{E}]_0$ como la concentracion de enzima al origen, tenemos que $[\text{E}] = [\text{E}]_0 - [\text{ES}]$, que introducido en la anterior ecuacion tenemos:

$$[\text{ES}] = \frac{K_1[\text{S}] + K_4[\text{P}]}{K_3 + K_2 + K_1[\text{S}] + K_4[\text{P}]} \cdot [\text{E}]_0$$

y siendo la velocidad de la reaccion, $v = -d[\text{S}]/dt$, tenemos

$$v = K_1[\text{E}]_0[\text{S}] - (K_1[\text{S}] + K_3)[\text{ES}]$$

operando entre estas ecuaciones, nos da,

$$v = \frac{K_1 K_2 [\text{S}] - K_3 K_4 [\text{P}]}{K_1 [\text{S}] + K_4 [\text{P}] + K_3 + K_2} [\text{E}]_0$$

como al inicio, $[\text{P}] = 0$, simplificamos

$$v_{\text{inicio}} = \frac{K_1 K_2 [\text{S}]_0 [\text{E}]_0}{K_1 [\text{S}]_0 + K_3 + K_2} = \frac{K_2 [\text{E}]_0 [\text{S}]_0}{K_M + [\text{S}]_0}$$

en donde $(K_3 + K_2)/K_1 = K_M$, que es conocida como constante de Michaelis-Menten, si la anterior ecuación se la invierte y ordena tenemos

$$\frac{1}{v_{\text{inicio}}} = \frac{K_M}{K_2[E]_0} \frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{K_2[E]_0}$$

que permite representar los inversos de la velocidad inicial ($1/v_{\text{inicial}}$) frente a los $1/[S]_0$, pudiendo calcularse K_M y K_2 , y además, cuando es alta la concentración de sustrato, la velocidad es máxima. $v_{\text{máxima}} = K_2[E]_0$, y la relación entre $v_{\text{máxima}}/[E]_0$

se denomina "número de recambio", que viene a ser el mayor número de moléculas de producto producidas por segundo y por molécula de enzima, que ronda en general alrededor de 10^5 ó 10^6 moléculas en segundo, y de orden parecido a los datos de la catálisis heterogénea.

En toda la bioquímica se desarrolla, el estudio de los procesos enzimáticos, y se determinan estas constantes, pero merece una especial reflexión, el descubrimiento, que la escuela de Bioquímica de Marsella del C.N.R.S. con la que el Prof. Otero tenía especial relación, dentro de un convenio de cooperación científica, había hecho al demostrar que las lipasas intestinales, solo actúan sobre los lípidos, si estos están, o micelizados, u ordenados en capas monomoleculares, es decir en una perfecta ordenación en el espacio de dos dimensiones, y solamente, en estas circunstancias espaciales se produce la reacción enzimolítica, y como también demostramos, aquí en nuestro Laboratorio, construyendo una balanza superficial y experimentando en este sentido, en cinéticas enzimáticas (190).

Catalisis por iones metálicos.

En la estabilidad de los medicamentos, tiene también mucha importancia, la acción catalítica de los iones metálicos que los acompañan

en forma de sales, a veces como contaminación. En la literatura se encuentran muchos trabajos que abordan este problema (161) y (162).

Aunque no actúen como catalizadores las sales, ejercen acción, modificando la fuerza iónica del medio μ , o la constante de disociación del sustrato K_D . Estas dos acciones se llaman efectos salinos primario y secundario respectivamente. Debido a esto, los estudios cinéticos deben hacerse siempre a μ constante, o bien se halla el valor de K_D a varias μ , y se extrapola a valor de $\mu = 0$.

Hay casos de reacciones catalizadas que presentan una nueva complicación; nos referimos a los fenómenos de autocatálisis. Esto se presenta por ejemplo en casos de hidrólisis en que se produce un ácido que tiene también acción catalítica. En la literatura se encuentran algunos trabajos relacionados con este problema y desde luego todos los autores están de acuerdo que necesitan un tratamiento especial (163).

TEMPERATURA

La relación cuantitativa entre la constante de velocidad y la temperatura viene dada por la ecuación de Arrhenius que dice

$$K=A \cdot \exp[-E_a/R \cdot T]$$

en donde, A es una constante relacionada con la entropía y el factor de colisión, E_a es la energía de activación propia de cada reacción. En forma logarítmica es

$$\log K = -\frac{E_a}{2,303 \cdot R \cdot T} + \log A = \frac{S}{T} + P$$

si se representa $\log K$, frente a $1/T$, la pendiente será S , y la intersección con el eje de ordenadas P . Por lo tanto puede saberse E_a , a partir de experiencias a varias temperaturas.

La determinación de E_a , resulta muy interesante, pues la variación de su valor indica un cambio en el mecanismo de la reacción. Tiene importancia especial cuando se trate de mezclas.

PREDICCIÓN DE ESTABILIDAD DE LOS MEDICAMENTOS

Antes de dar comienzo al estudio de la "PREDICCIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LOS MEDICAMENTOS", debemos remitirnos a ciertos principios galénicos, que constituyen el contenido esencial de los conocimientos farmacéuticos. Para ello es preciso diferenciar dos partes. La primera.- Se circunscribe al ámbito de los principios farmacológicamente activos, tanto los de origen natural, drogas, como los de origen sintético, productos químicos. La mayoría de ellos responde a estructuras bien conocidas y, aunque algunas de ellas no están plenamente descritas, la Físico-Química posee suficiente información al respecto.

La segunda parte concierne, más objetivamente, a través de las preparaciones galénicas, al propio medicamento. Se obtiene éste a partir de una o varias sustancias medicamentosas (drogas y productos químicos), para atender a una determinada terapia, sobre la base de finalizar en la forma farmacéutica que mejor asegure la estabilidad y biodisponibilidad de su contenido farmacológico.

En tal sentido, comenzaremos por el estudio de los procesos cinéticos de la degradación de los Productos, que como sustancias propias

y aisladas que son, es más fácil aplicarles los estudios de la cinética, como postulan, Bolós, Castillo y Vilas. (174).

Llevándonos a reflexionar, de qué manera puede afectarse en una molécula su "arquitectura", pues tenemos suficiente experiencia adquirida, para saber, que cualquier alteración o modificación en el "edificio molecular" trae consigo comportamientos farmacológicos muy diversos, e incluso adversos.

Es aquí donde postulamos, que el análisis de los factores modificadores de ese orden molecular en el espacio, "ORDEN ESTERICO" serán motivo de nuestro estudio, y así como su alteración a lo largo del tiempo, con el correspondiente análisis cinético.

El problema de la estabilidad y conservación de los productos y de los medicamentos es de notoria importancia, desde el punto de la salud pública, y además hay sobradas razones éticas, legales y económicas que obligan al farmacéutico a su estudio y conocimiento.

El farmacéutico preparador de medicamentos, debe de conocer la estabilidad de toda nueva formulación galénica, antes de su lanzamiento al consumo, ya sea a través de un laboratorio de la industria farmacéutica o de una preparación de uso hospitalario, o incluso de una fórmula de prescripción galénica en una Oficina de Farmacia, pues siempre se debe preveer la mayor estabilidad de las propiedades terapéuticas. Pero con mucho mayor rigor, en el caso de las formulaciones de la industria farmacéutica, por el mayor tiempo de almacenaje, y de distribución, que es lógico transcurra antes de su administración.

Especialmente para los casos, de producción industrial, debe de calcularse el plazo de validez o de vigencia de su actividad, tras la investigación experimental correspondiente. Con unos márgenes de

seguridad, y consecuentemente acordar la fecha de caducidad, para cada lote estudiado.

Además de todo esto, el laboratorio de control interno de la industria, y los laboratorios del estado o de las Comunidades Autónomas en las que haya transferencia de éstas funciones vigilantes, irán de forma periódica efectuando el "Control de conservación" de cada lote, mientras esté en período de vigencia legal, por si ocurre cualquier anomalía no prevista, poder acudir a la retirada, de los elementos de dicho lote que aún se hallen en la vía de distribución o almacenaje.

Afortunadamente, para atender esta necesidad, de la industria y de los preparadores farmacéuticos, se dispone hoy día, de medios y técnicas para evaluar anticipadamente, prediciendo la estabilidad de cualquier formulación. Gracias a los trabajos de E.R. GARRET, en (1956) publicados en el J. Am. Pharm. Assoc. Scien. (166), se pusieron los cimientos teóricos. Y posteriores estudios e investigaciones permitieron disponer de una base rigurosa y científica para la predicción de la estabilidad.

Es interesante concretar el criterio sobre el período de validez tanto de los Productos, como de los medicamentos. Para ello Schou establece, que podría definirse como el período comprendido entre la fecha de obtención, preparación o elaboración y el momento en que ya no cumple las especificaciones que indica la Farmacopea.

Este concepto poco sirve para los medicamentos que no están en la Farmacopea, como la mayoría de las preparaciones galénicas industriales, y aún si alguna lo estuviera, sería necesario que las prescripciones fueran seguras para cada preparado.

Por muchas razones, se ha acordado tomar como tiempo de validez, el tiempo transcurrido desde la fecha de puesta en utilización del producto o medicamento, hasta el momento en que tras controles

analíticos se detecta la reducción de la riqueza en un 10%, esto para los productos y el mismo criterio para los medicamentos, referido al principio activo fundamental.

Debiendo estar siempre abierto a cualquier nueva información científica que del lado de la Farmacología o de la Biofarmacia, puede aportarse, en relación, con los productos de descomposición y posible toxicidad de los mismos, pues ello conllevaría para un caso en particular modificar restrictivamente el criterio del tanto por ciento de reducción de riqueza, que es generalmente aceptado.

Para establecer el tiempo de validez de los productos es necesario prever las alteraciones posibles, que podríamos resumir así:

Alteraciones químicas de origen interno de la molécula; racemización, enolización, cambio de posición de dobles enlaces, ciclización interna, formación de dímeros, polimerización, reacciones entre grupos funcionales activos de la misma molécula con otro congénere, etc...

Además, la acción externa de agresiones físicas; como radiaciones ionizantes con formación de radicales libres, los rayos X, la misma radiactividad ambiental y natural, la luz ultravioleta, y las demás componentes de la luz solar, el calor, ultrasonidos, etc.

Otras agresiones químicas, que son las más difundidas e importantes, como la acción del O_2 , tanto atmosférico como disuelto, el agua facilitada por la humedad relativa, los gases, como el CO_2 , óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, contaminantes atmosféricos. También las agresiones microbianas y fúngicas, transportadas en el polvo atmosférico y de difícil erradicación.

En el caso de las preparaciones galénicas, pueden acontecer estos mismos fenómenos, pero aumentados por la presencia de otras entidades

químicas diferentes, con sus reactividades y afinidades propias, tanto de otros principios activos, como de muy diversos excipientes, coayuvantes, correctores, estabilizadores, colorantes, sustancias sapidas, edulcorantes etc. Así como durante el transcurso de su confección, en que pueden actuar disolventes diversos, efectos catalíticos por el contacto con variados materiales de los recipientes, (metales, vidrios, cerámicas, maderas, papeles, etc.).

También pueden afectar los mismos tratamientos técnicos de manipulación en las bombas, centrifugadoras, filtros, mezcladores, dosificadores, etc. y también cuando se someten a tratamientos térmicos y de presión importantes durante las esterilizaciones.

Con todo lo anteriormente expuesto, se presenta un sombrío panorama de supervivencia de las cada día más delicadas, costosas y eficaces moléculas farmacológicas.

Pero para eso están los galénicos, trabajando en mejorar sus métodos preparativos y de administración, con el fin de que la humanidad se vea asistida por un amplio arsenal de recursos farmacéuticos de calidad.

La degradación de un principio activo camina a través de una serie de reacciones químicas, como son la hidrólisis, la oxidación, la descarboxilación, procesos de racemización, polimerizaciones, descomposiciones enzimáticas, etc.

Estas reacciones de naturaleza química, transcurren con una velocidad que depende de diversos factores, como la composición del medio y, sobre todo, la temperatura.

La cinética química que estudia la velocidad de las reacciones, dispone de los modelos matemáticos, con los cuales es posible efectuar las predicciones de degradación de las moléculas y, por lo tanto del concepto

de estabilidad química a partir de diversos tipos de ensayos. Conocemos que dentro de las reacciones de hidrólisis, las hay de tipo alcalino ó ácidas, así como hidrólisis con intermediarios e hidrólisis intramoleculares, un caso de este tipo es la hidrólisis del ácido acetilsalicílico a pH neutro, es un ejemplo de catálisis básica intramolecular (163).

Estos procesos, se pueden aminorar con modificaciones selectivas del pH, sustituciones del disolvente, total ó parcialmente del agua por otro, que tenga una constante dieléctrica menor, y que contribuye a un aminoramiento de la velocidad de hidrólisis, tal es el caso del etanol, las soluciones de sorbitol, azúcares, etc., ó formación de complejos, en razón al impedimento estérico ó al incremento de polaridad, pueden actuar reduciendo la hidrólisis. También la presencia de tensoactivos, como el proceso de micelización consiguiente. E incluso con modificaciones de la estructura, en la que la presencia de ciertos sustituyentes en las cadenas carbonadas, dan a los ésteres una mayor estabilidad, ya que si estos grupos son captadores de electrones, ocasionan una desprotección del núcleo que facilitan el ataque al grupo OH e incrementa la hidrólisis. Por el contrario, grupos donadores de electrones tienden a aminorar el proceso hidrolítico.

Otra vía es la oxidación, esto afecta a muchos principios activos como son antibióticos, esteróides, etc., la reacción de oxidación, está muy influenciada por la acción catalítica de la luz y de agentes oxidantes, así como también de iones metálicos. Los fenómenos de autooxidación son muy corrientes, y comunes dentro de la acción sobre los principios activos. Tienen una iniciación, generalmente por la acción activadora de la luz o el calor, que produce radicales libres, una consecuente absorción de oxígeno, con la formación de un radical de peróxido, que al final libera un radical libre y un peróxido. Los peróxidos, se descomponen a gran velocidad, formando más radicales libres, y algunas veces acompañan a un proceso de polimerización ó a reacciones entre radicales libres para dar productos inactivos. Y así son conocidos los mecanismos de autooxidación

del ácido ascórbico, de la cianocobalamina, de la hidrocortisona, de la hergometrína, de la tiamina, vitaminas A, D y E, flavonas, etc.

Hay unos procesos reversibles de oxidación, los llamados procesos oxidación-reducción, en los que existe un equilibrio entre la forma oxidada y la reducida; es el caso del ácido ascórbico con dehidroascórbico, las sales ferrosas con las férricas, y la adrenalina con su forma oxidada.

En las aplicaciones farmacológicas se usan normalmente la forma reducida de la adrenalina, noradrenalina, ácido ascórbico, morfina, y que es factible estabilizarla descendiendo generalmente el pH y añadiendo agentes quelantes, para retirar la presencia de iones metálicos cobre y hierro, que son agentes catalíticos.

La oxidación se puede evitar, en primer lugar por una protección eficaz a la luz, con un envasado hermético para que no haya aporte de oxígeno atmosférico, burbujeando nitrógeno para desalojar la mezcla atmosférica en viales y en otros envases, hirviendo el agua y evitando que se redisuelva oxígeno. También con el uso de agentes antioxidantes, y con la presencia de agentes quelantes, como ácido cítrico, etilendiaminotetracético, fenilalanina, ácido fosfórico, sorbitol, triptófano, etc. Y antioxidantes liposolubles, como palmitato de ascorbilo, butildihidrosiniasol, butildihidrositolueno, hidroquinona, lecitina, galactos de propilo, octilo, α -tocoferol. Otros agentes antioxidantes hidrosolubles de uso común son: el ácido ascórbico, el bisulfito sódico, el ácido isoascórbico, el formaldehído, el metalbisulfito sódico, el sulfito sódico, el tioglicerol, el tiosorbitol, etc.

En cuanto a los procesos de racemización, que son la transformación de un compuesto, ópticamente activo en su enantiomorfo, generalmente inactivo, según cinéticas de primer orden. La racemización está relacionada con el grupo funcional ligado al átomo de carbono asimétrico; el pH alcalino, en general, acelera la racemización, mientras que el pH neutro ó ligeramente ácido la desarrolla más lentamente. Así se ha visto,

que la mayor estabilidad frente a la racemización de la adrenalina es a pH entre 3,5 y 5,5, que coincide con la máxima actividad biológica. Determinados productos, como la vitamina A, la adrenalina, el fosfato de anfetamina, el tartrato de ergotamina, etc. son sustancias capaces de racemizarse durante el almacenamiento.

Otra vía de alteración puede ser la descarboxilación, que corresponde al desprendimiento del anhídrido carbónico por destrucción de un grupo ácido en la propia molécula; esto ocurre siempre en las proximidades de grupos que atraen electrones, como el fenilo, vinilo, etc. Así, las sales del ácido tricloroacético experimentan una descarboxilación en solución acuosa; lo mismo ocurre con el para-aminosalicílico que presenta una catálisis ácida que da origen a una descarboxilación, convirtiéndose en meta-aminofenol.

En cuanto a la polimerización, que es el resultado de la unión en cadena de moléculas, los monómeros, se pueden presentar en casos muy concretos, como la polimerización del formaldehído, para formar el paraformaldehído, así como también el pardeamiento de soluciones de glucosa al calentarlas, que se atribuye a la polimerización del 5 hidroximetilfurfural.

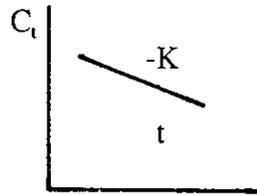
Otra consideración que podemos hacer es la descomposición enzimática, generalmente por la acción bacteriana y micótica. Algunos enzimas, generalmente oxidasas y peroxidasas están contenidas en productos naturales, como mucílagos y gomas, que pueden alterar la estabilidad en preparaciones farmacéuticas; pero con el sólo hecho de calentarlas, entre 80 y 100°, se desactivan estas enzimas. También con las técnicas de esterilización eliminamos las bacterias y los microorganismos que puedan aportar las enzimas destructoras, que podemos clasificarlas como oxidoreductasas, transferasas, hidrolasas, liasas, isomeras, etc.

Aplicación de la ecuación de Arrhenius

Una cuestión importante en el mundo Farmacéutico, es el conocimiento del tiempo de validez de un medicamento, determinándolo de la forma más rápida y económica posible, frecuentemente se realiza el envejecimiento acelerado, en el que el calor complementa al tiempo; ya hemos indicado que los primeros que lo realizaron de modo científico fueron Garret y Carpert (164), aplicando la ecuación de Arrhenius, y desde entonces su uso es corriente.

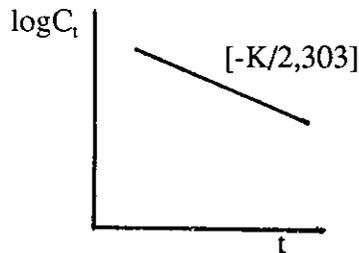
La aplicación se hace del modo siguiente: se determina la concentración del principio activo a tiempos sucesivos y en distintas temperaturas. Entonces se representa gráficamente la concentración, frente al tiempo para cada temperatura. Si se trata de una reacción de orden 0, representaremos frente al tiempo la concentración, si es de primer orden, su logaritmo y si es de segundo, su inversa.

Orden "0" $C_t = -Kt + C_0$

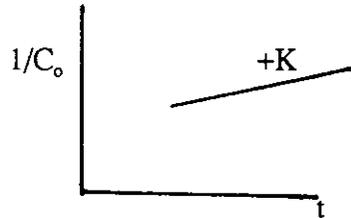


Orden "1"

$\log C_t = [-K/2,303]t + \log C_0$



Orden "2" $[1/C_t] = Kt + [1/C_0]$



Como se ve por las ecuaciones respectivas, en todos los casos obtendremos una recta. A partir de la pendiente se halla el valor de la constante de velocidad, para cada temperatura de la experiencia. Y resumiendo estas constantes y sus temperaturas correspondientes, se aplican a la ecuación de Arrhenius, que se representa gráficamente, tomando los logaritmos de las constantes frente a $1/T$.

Si extrapolamos en la recta resultante hasta $(1/T_{25})$ podremos saber el valor de la constante a 25° , (K_{25}) que es a la temperatura standard que se considera el ambiente. Ahora, aplicando este valor a la ecuación del orden que corresponda a la reacción, se calcula el tiempo necesario para que a esa temperatura standard se transforme el 10% de la sustancia activa, y este tiempo será el asignado como tiempo de validez. ($^{25}t_{90}$)

Cuando se trata de productos naturales complejos, resulta prácticamente imposible deducir el mecanismo de la reacción, y puede ser difícil el averiguar la concentración del principio o principios activos.

En estos casos, puede determinarse la degradación de una propiedad, o características físico-química en el tiempo, y que sus valores sean función de la concentración. Así Garrett (164), resuelve el problema en un producto polisulfurado adicionado de un colorante determinado la variación del color con el tiempo a diversas temperaturas superiores a la ambiente, mediante espectrofotómetro. Se sigue el proceso descrito anteriormente empleando en lugar de concentraciones, absorbancias.

En general conviene ajustar los datos por el método de los mínimos cuadrados, utilizando los cálculos de tipo estadístico, sobre todo, en los casos en que se utilizan métodos de análisis biológicos que están sometidos a grandes fluctuaciones (166).

El método de degradación térmica, para la predicción de la estabilidad de los medicamentos, tiene la ventaja de que no es necesario saber el mecanismo íntimo de la reacción que tiene lugar.

En la mayor parte de las degradaciones térmicas la reacción es de primer orden ó de orden 0.

A veces resulta dificultoso saberlo, pero se comete poco error sobre todo si se considera que es de primer orden (167).

Los mejores resultados se obtienen cuando el valor de la energía de activación oscila entre 10 y 30 Kcal/mol, como sucede en la mayor parte de los procesos de disolución.

Si sólo alcanza las 2 ó 3 Kcal/mol no se obtiene apenas aumento de la velocidad con la temperatura por lo que el método no ofrece ventaja. Cuando su valor llega a 50-60 Kcal/mol las velocidades de degradación pueden ser tan elevadas, que no den una idea exacta de la predicción a temperatura ambiente (160).

No se puede usar, para sustancias como las proteínas que por el calor se desnaturalizan, ni para preparados como emulsiones, suspensiones, pomadas, supositorios, etc., por alteración del equilibrio de fases.

Para hacer la predicción de estabilidad a altas temperaturas, conviene tener la muestra en las mismas condiciones en que se va a hacer el almacenamiento. Deben tenerse en cuenta, las impurezas, pues a temperatura elevada pueden actuar como catalizadores.

La elección de las temperaturas es también interesante; la más alta depende de la naturaleza de la sustancia, pues no debe fundir ni volatilizarse, la más baja queda limitada por la lentitud de la reacción. Durante la prueba la temperatura no debe variar más de un grado.

Cuando se trata de sustancias sólidas, por ejemplo comprimidos al hacer la predicción de estabilidad a temperatura elevada hay que tener en cuenta la velocidad de calentamiento y enfriamiento de la masa que a veces es diferente y además varía según sea el recipiente en que estén contenidas y aún con su posición en ese recipiente.(168).

En otro trabajo, se dá (169) una interpretación matemática al fenómeno de degradación de sustancias sólidas, relacionando las velocidades de calentamiento y enfriamiento, la duración del almacenaje, la temperatura del almacenaje o más exactamente la diferencia entre la temperatura de almacenaje y la inicial de la muestra y la energía de activación de la reacción.

Si el preparado es sensible a la humedad, conviene comparar una muestra conservada húmeda con otra seca a la misma temperatura, de modo análogo si es sensible a luz (170).

Además del uso de la aplicación gráfica de la ecuación de Arrhenius para obtener el valor de la constante de velocidad a 25° K_{25} , que al aplicarla a la ecuación cinética, permite calcular el ${}^{90}t_{25}$, podemos también si disponemos de una serie de constantes de velocidad K_1, K_2, K_3 , obtenidas a las temperaturas T_1, T_2, T_3 , y cuyos intervalos entre ellas sean de 10°C , es decir $T_3 - T_2 = T_2 - T_1 = 10^{\circ}\text{C}$, podemos interpolar o extrapolar, según sea, a T_{25} temperatura de 25°C para obtener la constante de velocidad a esa temperatura standard y aplicando este valor calcular el ${}^{90}t_{25}$.

Teniendo en cuenta que la expresión de la ecuación de Arrhenius es $\ln K = [-E_a/R][1/T] + \ln A_0$, que relaciona los $1/T$ con $\ln K$, y si llamamos como P , a los \ln de K , y como S , a los inversos de las T , simplificaremos el grafismo de las ecuaciones, así: $\ln K = P$; y $1/T = S$.

La interpolación, podemos hacerla, siguiendo los criterios que definen la ecuación de una recta, (considerando siempre que el proceso transcurre aproximadamente como una función lineal), teniendo en cuenta, la expresión de la ecuación de Arrhenius, en donde queda:

$$\ln K = [-E_a/R][1/T] + \ln A_0$$

como expresión simplificada, $P = M \cdot S + N$, que es una función lineal, y así para parejas de valores, $K_1 T_1$, $K_2 T_2$, $K_3 T_3$, que están relacionadas con $P_1 S_1$, $P_2 S_2$, $P_3 S_3$, podremos escribir.

$$P - P_1 = \frac{P_2 - P_1}{S_2 - S_1} (S - S_1)$$

en donde

$$P = \frac{P_2 - P_1}{S_2 - S_1} (S - S_1) + P_1$$

y también

$$P = \frac{P_3 - P_2}{S_3 - S_2} (S - S_2) + P_2$$

que ambas nos relacionan la K_{25} con las K_2 y K_3 a las T_2 y T_3 , si estos valores de K_{25} , son concordantes, puede aceptarse el tratamiento numérico como válido.

Cuando se dispone de datos experimentales que corresponden a tres o mas puntos, para definir una línea, debe aplicarse el cálculo de los mínimos cuadrados para optimizar la recta, que mejor les acomode, y con la ecuación analítica obtenida, se calcula con ella, el valor K_{25} al sustituir por 298 el valor de T, esta técnica de cálculo es la mejor, por lo sencilla y práctica.

En general cuando se dispone de una familia de puntos, dados por la serie de parejas de valores: $K_1 T_1, K_2 T_2, K_3 T_3, K_4 T_4$, etc. pueden abarcarse en una ecuación parabólica de orden (n-1) del tipo:

$$y = ax + bx^2 + cx^3 + dx^4 + \dots lx^{(n-1)}$$

en la que con los métodos de cálculo actuales permite, determinar el valor de los coeficientes a,b,c....y en la ecuación definitiva determinar el valor de y, para uno de x, es decir el valor de K_{25} para la temperatura de 25°C (298 K^a).

Considerando por definición, que el coeficiente de temperatura Q, es la relación entre dos constantes de velocidad que se corresponden con temperaturas que solo difieran 10°C,

$${}^2Q_1 = K_2 / K_1$$

podremos analizar si hay concordancia entre diversos coeficientes de temperatura, elegidos entre un conjunto de las mismas, si se cumple

$${}^nQ_{n-1} = [K_2/K_1] = [K_3/K_2] = \dots$$

si esto es aceptable podemos valiéndonos de este concepto establecer una relación que permita calcular la constante a 25°C.

Pero hay autores, que consideran este sistema como no adecuado, (171) porque el coeficiente de temperaturas Q , varía según tenga por valor la cuantía de las temperaturas, y así demostraron que, utilizando la ecuación de Arrhenius y tomándola a diversas temperaturas T_1 y T_2 , tenemos:

$$K_1 = A_0 \exp\left[-\frac{E_a}{R \cdot T_1}\right] \quad K_2 = A_0 \exp\left[-\frac{E_a}{R \cdot T_2}\right]$$

y dividiendo una expresión por la otra nos da:

$$Q_2^1 = \frac{K_1}{K_2} = \exp\left[\frac{-E_a}{R \cdot T_1} + \frac{E_a}{R \cdot T_2}\right] = \exp\left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right]$$

que ordenando y tomando logaritmos:

$$\log Q_2^1 = \log \frac{K_1}{K_2} = \frac{E}{2,303 \cdot R} \left[\frac{T_1 - T_2}{T_2 T_1}\right]$$

y si $T_2 - T_1 = T_1 - T = X$; $T_2 - T = 2X$, así pues para T_2 , T_1 y T ... tenemos

$$Q_T^{T_1} = \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{T_1 - T}{T_1 T}\right)\right]$$

$$Q_T^{T_2} = \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2 - T}{T_2 T}\right)\right]$$

dividiendo

$$(Q_T^{T_1}) / (Q_T^{T_2}) = \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{x}{T_1 T} - \frac{x}{T_2 T_1}\right)\right] = \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{2 \cdot x^2}{T \cdot T_1 T_2}\right)\right]$$

Luego al modificarse los valores intrínsecos de la temperatura, (en cuanto a su montante numérico; aunque el intervalo entre ellos se mantenga constante), varía inversamente frente a la relación de los coeficientes de temperatura, $Q = f(1/T)$ y con el mismo criterio según la ecuación anterior, el valor de la relación de:

$$Q_T^{T_1} = f\left(\frac{1}{T \cdot T_1 T_2}\right)$$

será tanto menor cuanto más elevadas son las temperaturas, por lo que es preferible acometer el problema de la interpolación o extrapolación, denominando S a los inversos de la temperatura absoluta, y P los

$$\begin{aligned}
 P_{25} = & \frac{(S_{25}-S_2)(S_{25}-S_3)(S_{25}-S_4)}{(S_1-S_2)(S_1-S_3)(S_1-S_4)} P_1 + \\
 & + \frac{(S_{25}-S_1)(S_{25}-S_3)(S_{25}-S_4)}{(S_2-S_1)(S_2-S_3)(S_2-S_4)} P_2 + \\
 & + \frac{(S_{25}-S_1)(S_{25}-S_2)(S_{25}-S_4)}{(S_3-S_1)(S_3-S_2)(S_3-S_4)} P_3 + \dots
 \end{aligned}$$

Es lógico, que para estos cálculos numéricos, necesitamos hacer uso de un programa de ordenador.

Son interesantes los trabajos de Lordi y Scott,(172) en los que partiendo de las constantes de velocidad, K_1, K_2, K_3 , etc., obtenidas a las temperaturas T_1, T_2, T_3 , y aplicándoles la ecuación de Arrhenius tenemos

$$K_1 = A_o \exp[-E_d/R \cdot T_1]$$

$$K_2 = A_o \exp[-E_d/R \cdot T_2]$$

$$K_3 = A_o \exp[-E_d/R \cdot T_3]$$

si dividimos y ordenamos podemos obtener:

$$(K_1/K_2)/(K_3/K_2) = \exp[(E_d/R)(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})]$$

y tomando logaritmos naturales

$$\ln(K_1/K_2) = (E_d/R) [\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}]$$

$$\ln(K_1/K_3) = (E_d/R) [\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}]$$

volviendo a dividir estas ecuaciones

$$\frac{\ln(K_1/K_3)}{\ln(K_1/K_2)} = [\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}] / [\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}]$$

$$\ln(K_1/K_3) = \ln(K_1/K_2) [\frac{T_1 - T_3}{T_1 - T_2} \frac{T_2}{T_3}]$$

con antilogaritmos y ordenando tenemos

como lo importante son los tiempos, en que la riqueza de principio activo se ha reducido al 90%, podemos sustituir las constantes por sus tiempos

$$K_3 = K_1 (K_1/K_2)^{\frac{T_1 - T_3}{T_2 - T_1} \left(\frac{T_2}{T_3}\right)}$$

respectivos, ya que son inversamente proporcionales, y así pues quedaría

$$t_{25}^{90} = t_{T_1}^{90} [t_{T_1}^{90}/t_{T_2}^{90}]^{\frac{T_1 - T_{25}}{T_2 - T_1} \left(\frac{T_2}{T_{25}}\right)}$$

en donde llamando β al exponente

$$\beta = \frac{T_1 - T_{25}}{T_2 - T_1} \left(\frac{T_2}{T_{25}}\right)$$

y haciendo operaciones resulta

$$\log t_{25}^{90} = \log t_{T_1}^{90} + \beta [\log t_{T_1}^{90} - \log t_{T_2}^{90}]$$

en donde t_{25}^{90} corresponde al tiempo de degradación hasta el 90% de actividad, medido a 25°C y los diferentes $t_{T_1}^{90}$ y $t_{T_2}^{90}$ lo son para las temperaturas T_1 y T_2 y dividiendo por β ,

$$\frac{1}{\beta} \log t_{25}^{90} = \log t_{T_1}^{90} \left(\frac{1 - \beta}{\beta}\right) - \log t_{T_2}^{90}$$

así podemos elegir las temperaturas de tal forma que se cumpla que el exponente $\beta = 1$.

Estableciéndose la siguiente relación entre las temperaturas;

$$\frac{T_1 - T_{25}}{T_2 - T_1} \frac{T_2}{T_{25}} = 1$$

$$\frac{T_2}{T_{25}} + 1 = \frac{2T_2}{T_1}$$

luego la relación que debe de existir entre tales temperaturas T_1 y T_2 y $(273+25)$ es de;

$$\frac{1}{T_1} = \left[\frac{1}{T_2} + \frac{1}{298} \right] / 2$$

Normalmente los valores de las temperaturas son:

$T_1 = 333^\circ \text{K}$. que corresponden a 60°C .

$T_2 = 314,5^\circ \text{K}$. que corresponden a $41,5^\circ \text{C}$.

$T_3 = 298^\circ \text{K}$, que corresponden a 25°C .

En estas circunstancias β es igual a uno, y la ecuación general quedaría simplificada de la siguiente forma,

$$\log t_{T_2}^{90} = 2 \log t_{T_1}^{90} - \log t_{25}^{90}$$

de la que podría considerarse que $1/T_1$ es la media aritmética entre $1/T_2$ y $1/(273+25)$.

Lordi y Scott, (172) construyeron un nomograma de cálculo abreviado, en el que utilizando un sistema de coordenadas cartesianas logarítmicas, representaban en el eje de ordenadas, los tiempos t_{60}^{90} y $t_{41,5}^{90}$ y en las abscisas los tiempos t_{25}^{90} siendo las escalas en los dos ejes distintas, ya que los tiempos a 25°C son siempre mayores que a las temperaturas de 60° y $41,50^\circ \text{C}$. . Y haciendo uso de la ecuación anterior, se pueden

obtener las distintas rectas que corresponden a toda una familia de representaciones de dicha ecuación, para cada valor de $t_{41,5}^{90}$ es decir que toda esta familia de rectas paralelas representan los distintos valores de $t_{41,5}^{90}$.

El nomograma se construye con una familia de rectas paralelas de pendiente (-1), como hemos dicho antes que van de derecha a izquierda, y esta de acuerdo con la ecuación anterior, por esto los valores de $2 \log t_{41,5}^{90}$ se encuentran sobre las ordenadas de la derecha y los $\log t_{60}^{90}$ en la izquierda.

Es interesante recordar que Lingsch (173) y sus colaboradores presentan un estudio comparativo y analítico de los tres métodos por los que se puede averiguar el tiempo de validez, es decir, el uso de la ecuación de Arrhenius, y sus interpolaciones y extrapolaciones, la aproximación con la utilización del coeficiente de temperatura, y el nomograma según Lordi y Scott. (172).

Es generalmente aceptado, el primer método, como más conveniente y fidedigno, pues los ensayos realizados a tiempo real del período de validez coinciden con lo deducido teóricamente. Según este criterio, solamente hay una contrapartida que es lo penoso del manejo de gran número de datos, y de los cálculos necesarios. De otra parte, el uso del coeficiente de temperatura, sólo es adecuado cuando las temperaturas experimentales están muy próximas a las de 25°C.

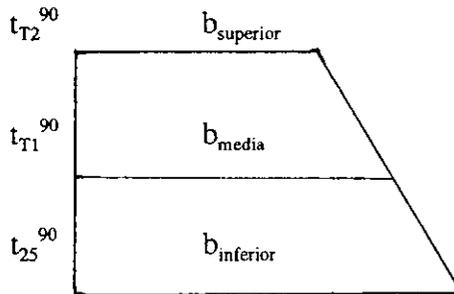
El uso de este nomograma da buenos resultados, aunque su mayor ventaja consisten en la eliminación de cálculos.

Como hemos visto en la ecuación anterior, ésta puede ordenarse de la siguiente manera:

$$2 \cdot P_{\text{media}} = b_{\text{superior}} + b_{\text{inferior}}$$

$$2\log t_{41,5}^{90} = \log T_{60}^{90} + \log t_{25}^{90}$$

que corresponde al perfil de la solución geométrica de la paralela media de un trapecio, y así han propuesto, Bolós, Castillo y Vilas, (174) un nuevo nomograma que difiere del de Lordi y Scott, en su mayor sencillez de construcción y de interpretación. Consiste como se puede observar en el adjunto esquema, en un trapecio con paralela media en el que las bases y dicha paralela media son escalas logarítmicas. En la base superior se consignan los tiempos t_{60}^{90} que corresponden a 60° C. en la paralela media los tiempos $t_{41,5}^{90}$ a $41,5^{\circ}$ C, y en la base inferior dará los t_{25}^{90} a 25° C, que queremos conocer.



$$2\log t_{T_1}^{90} = \log t_{T_2}^{90} + \log t_{25}^{90}$$

El manejo es muy sencillo, pues una vez construido se determinan experimentalmente, los valores de t_{60}^{90} y $t_{41,5}^{90}$. Dichos valores se sitúan en los puntos concretos de la base superior, y la paralela media, que les corresponde y unidos por una línea recta que se prolonga hasta cortar la base inferior, en donde se sitúa el punto cuyo valor de t_{25}^{90} queremos obtener.

Esta resolución implica saber de antemano, cual es el orden de reacción del proceso, pero ello no es una dificultad tan grande como podría parecer, ya que en los primeros estadios de la degradación no existen grandes diferencias según los órdenes de reacción, y es admisible, sin gran error, en estas circunstancias, llevar los cálculos como si la cinética fuera siempre de primer orden.

Sin embargo, se considera también la posibilidad de aplicar este método nomográfico, a las ecuaciones cinéticas de otros órdenes de reacción, indicando que puede estimarse el orden de reacción, viendo la mayor o menor dispersión de los resultados obtenidos, para una serie de ensayos a diferentes tiempos de muestreo.

Los valores $t_{T_2}^{90}$ y $t_{T_1}^{90}$ se deberían obtener, resolviendo la ecuación integrada de la cinética del proceso de degradación asignado, distinta según sea el orden de reacción.

Dado el objeto que se persigue en estos nomogramas de actividad, que es obtener resultados de forma totalmente gráfica, prescindiendo de efectuar cálculos, también se ha desarrollado un método gráfico auxiliar para la resolución de estas ecuaciones, que pueden acoplarse fácilmente al nomograma antes considerado.

Aunque en principio, como ya hemos dicho, todos los procesos de degradación "ab initio" pueden ser tratados sin gran error, como si fueran de primer orden. Nosotros hemos previsto la posible aplicación de cualquier orden de reacción, ajustándonos más a la realidad de los procesos, aunque se recomienda, en caso de no tener conocimiento previo del orden, utilizar la columna correspondiente a las reacciones de orden 1 en la tabla adjunta.

No obstante pueden estudiarse reacciones de otro orden, en las que se obtengan menor dispersión de los resultados, al aplicarlos reiteradamente a un determinado proceso de degradación, si ello es así, se está en el camino correcto, en que se produce la degradación.

En todos los casos se considera la relación t_T/t_T^{90} en la que t_T indica el tiempo de muestreo como si fuera una variable a la que llamaremos X, la cual normalmente toma valores inferiores a la unidad, aunque en algunos casos puede superarla.

Simbolizaremos con la letra F la relación C_t/C_o , cuyo valor es siempre inferior a la unidad. Si multiplicamos por 100 el valor de F se obtiene el porcentaje de actividad remanente.

Reacciones de orden 0

Estas reacciones vienen definidas por la ecuación cinética:
 $C_o - C_t = k t$ en la que dividiendo por C_o , resulta

$$1 - F = K_T t_T / C_o$$

o lo que es lo mismo

$$(1 - F) / t_T = K_T / C_o$$

expresión que por ser el segundo miembro un valor constante para cada muestra, independiente del tiempo de muestreo, permite igualar los dos primeros miembros correspondientes a dos estadios distintos del proceso, y en su virtud escribir,

$$\begin{aligned}(1-F)/t &= (1-F')/t' \\ F' &= C_o - 0,9/C_o \\ t' &= t^{90} \\ (1-F)/t_T &= (1-0,9)t_T^{90}\end{aligned}$$

y ordenando términos

$$F_{orden 0} = 1 - 0,1x$$

que es la función $F = f(x)$ para este orden de reacción.

Reacciones de orden 1

La ecuación integrada característica es

$$K_T t_T = 2,303 \log(C_o/C_t)$$

que expresada en función de F, queda:

$$K_T t_T = -2,303 \log F$$

y ordenando términos

$$(-\log F)/t_T = K_T/2,303$$

expresión que en forma análoga al caso anterior nos permite hallar la función $F = f(x)$, cuya expresión es

$$F_{orden1} = \text{antilog}(x \cdot \log 0,9)$$

Reacciones de orden 2

Suponemos que la sustancia, cuya concentración define la cinética del proceso, es solamente una, o en el caso de ser dos sustancias distintas, que sus concentraciones iniciales son idénticas.

La ecuación fundamental en este caso es

$$(1/C_T) - (1/C_0) = K_T t_T$$

multiplicando por C_0 y ordenando, nos queda:

$$(1-F)/F t_T = K_T \cdot C_0$$

expresión, como en los casos anteriores permite hallar la correspondencia entre F y x :

$$F_{orden2} = 0,9 / (0,1 x + 0,9)$$

Utilizando estas tres funciones de x , correspondientes a los órdenes de reacción descritos, disponemos de los datos tabulados a continuación.

TABLA I

X	F _{ord 0}	F _{ord 1}	F _{ord 2}	X	F _{ord 0}	F _{ord 1}	F _{ord 2}
0,10	0,9900	0,9895	0,9890	0,32	0,9680	0,9668	0,9656
0,11	0,9890	0,9884	0,9879	0,33	0,9670	0,9658	0,9646
0,12	0,9880	0,9874	0,9868	0,34	0,9660	0,9648	0,9635
0,13	0,9870	0,9864	0,9857	0,35	0,9650	0,9638	0,9625
0,14	0,9860	0,9853	0,9846	0,36	0,9640	0,9627	0,9615
0,15	0,9850	0,9843	0,9836	0,37	0,9630	0,9617	0,9605
0,16	0,9840	0,9832	0,9825	0,38	0,9620	0,9607	0,9594
0,17	0,9830	0,9822	0,9814	0,39	0,9610	0,9597	0,9584
0,18	0,9820	0,9812	0,9803	0,40	0,9600	0,9587	0,9574
0,19	0,9810	0,9801	0,9793	0,41	0,9590	0,9577	0,9564
0,20	0,9800	0,9791	0,9782	0,42	0,9580	0,9567	0,9554
0,21	0,9790	0,9781	0,9771	0,43	0,9570	0,9557	0,9544
0,22	0,9780	0,9770	0,9761	0,44	0,9560	0,9547	0,9533
0,23	0,9770	0,9760	0,9750	0,45	0,9550	0,9537	0,9523
0,24	0,9760	0,9750	0,9740	0,46	0,9540	0,9527	0,9513
0,25	0,9750	0,9740	0,9729	0,47	0,9530	0,9516	0,9503
0,26	0,9740	0,9729	0,9719	0,48	0,9520	0,9506	0,9493
0,27	0,9730	0,9719	0,9708	0,49	0,9510	0,9496	0,9483
0,28	0,9720	0,9709	0,9698	0,50	0,9500	0,9486	0,9473
0,29	0,9710	0,9699	0,9687	0,51	0,9490	0,9476	0,9463
0,30	0,9700	0,9688	0,9677	0,52	0,9480	0,9467	0,9453
0,31	0,9690	0,9678	0,9667	0,53	0,9470	0,9456	0,9443

(sigue Tabla 1)

x	F _{ord 0}	F _{ord 1}	F _{ord 2}	x	F _{ord 0}	F _{ord 1}	F _{ord 2}
0,54	0,9460	0,9446	0,9433	0,90	0,9100	0,9095	0,9090
0,55	0,9450	0,9437	0,9424	0,91	0,9090	0,9085	0,9081
0,56	0,9440	0,9427	0,9414	0,92	0,9080	0,9076	0,9072
0,57	0,9430	0,9417	0,9404	0,93	0,9070	0,9066	0,9063
0,58	0,9420	0,9407	0,9394	0,94	0,9060	0,9057	0,9054
0,59	0,9410	0,9397	0,9384	0,95	0,9050	0,9047	0,9045
0,60	0,9400	0,9387	0,9375	0,96	0,9040	0,9038	0,9036
0,61	0,9390	0,9377	0,9365	0,97	0,9030	0,9028	0,9027
0,62	0,9380	0,9367	0,9355	0,98	0,9020	0,9019	0,9018
0,63	0,9370	0,9357	0,9345	0,99	0,9010	0,9009	0,9009
0,64	0,9360	0,9347	0,9336	1,00	0,9000	0,9000	0,9000
0,65	0,9350	0,9338	0,9326	1,01	0,8990	0,8990	0,8991
0,66	0,9340	0,9328	0,9316	1,02	0,8980	0,8981	0,8982
0,67	0,9330	0,9318	0,9307	1,03	0,8970	0,8971	0,8973
0,68	0,9320	0,9308	0,9297	1,04	0,8960	0,8962	0,8964
0,69	0,9310	0,9298	0,9287	1,05	0,8950	0,8952	0,8955
0,70	0,9300	0,9289	0,9278	1,06	0,8940	0,8943	0,8946
0,71	0,9290	0,9279	0,9268	1,07	0,8930	0,8933	0,8937
0,72	0,9280	0,9269	0,9259	1,08	0,8920	0,8924	0,8928
0,73	0,9270	0,9259	0,9249	1,09	0,8910	0,8915	0,8919
0,74	0,9260	0,9250	0,9240	1,10	0,8900	0,8905	0,8910
0,75	0,9250	0,9240	0,9230	1,11	0,8890	0,8896	0,8902
0,76	0,9240	0,9230	0,9221	1,12	0,8880	0,8886	0,8893
0,77	0,9230	0,9220	0,9211	1,13	0,8870	0,8877	0,8884
0,78	0,9220	0,9211	0,9202	1,14	0,8860	0,8868	0,8875
0,79	0,9210	0,9201	0,9193	1,15	0,8850	0,8858	0,8866
0,80	0,9200	0,9191	0,9183	1,16	0,8840	0,8849	0,8858
0,81	0,9190	0,9182	0,9174	1,17	0,8830	0,8840	0,8849
0,82	0,9180	0,9172	0,9164	1,18	0,8820	0,8830	0,8840
0,83	0,9170	0,9162	0,9155	1,19	0,8810	0,8821	0,8832
0,84	0,9160	0,9153	0,9146	1,20	0,8800	0,8812	0,8823
0,85	0,9150	0,9143	0,9137	1,21	0,8790	0,8803	0,8814
0,86	0,9140	0,9133	0,9127	1,22	0,8780	0,8793	0,8806
0,87	0,9130	0,9124	0,9118	1,23	0,8770	0,8784	0,8797
0,88	0,9120	0,9114	0,9109	1,24	0,8760	0,8775	0,8789
0,89	0,9110	0,9104	0,9100	1,25	0,8750	0,8766	0,8780

La resolución nomográfica de los valores t_T^{90} se fundamenta en los siguientes hechos:

- a) F es función unívoca de x, para todos los órdenes de reacción.
- b) Como consecuencia de la definición de la variable x, se cumple para cualquier orden de reacción:

$$\log X = \log \left[\frac{t_T}{t_T^{90}} \right]$$

$$\log t_T^{90} = \log t_T - \log X.$$

Esta ecuación nos indica que para obtener los valores t_{T1}^{90} a partir de los tiempos de muestreo, sobre las escalas logarítmicas correspondientes, debemos sustraer a estos últimos los valores de x.

Para efectuar estas sustracciones, en forma gráfica, debemos construir una escala auxiliar de la variable x de tipo logarítmico, decreciente y de igual expansión que las de el nomograma trapezoidal anteriormente considerado.

Esta plantilla se construye separada, a fin de poderla mover y situar fácilmente su origen de la escala, en coincidencia con los valores del tiempo de muestreo, representados en la escala superior y media del nomogramá.

La sustracción de valores queda automáticamente efectuada, como si una regla de cálculo fuera, teniendo en cuenta que al haberse construido la escala invertida, de tal manera que los valores de x representados en dicha escala auxiliar, coinciden con los valores de t_T^{90} leídos sobre la escala del nomograma.

Por lo tanto para llegar al conocimiento de t_{25}^{90} a partir de los datos experimentales t_{T1} , t_{T2} , t_{T3} , F_1 y F_2 , debemos construir tres escalas logarítmicas paralelas equidistantes e igualmente expandidas, cuyos orígenes de escala, deben quedar alineados sobre uno de los lados del trapecio y representar en la superior el valor t_{T2} y en la media el t_{T1} y mediante la tabla numérica adjunta, buscar los valores de x que correspondan a los F_1 y F_2 respectivamente, eligiendo la columna de datos del orden que corresponda y que previamente se había analizado cuál es el más idóneo para interpretar la reacción (generalmente de orden 1).

El valor de x , correspondiente F_2 , se traslada mediante la plantilla auxiliar sobre la escala superior, haciendo que el origen de la escala de la plantilla valor 1 coincida con el valor t_{T2} , quedando localizado de esta manera el punto t_{T2}^{90} .

Análogamente se realiza con el valor de x , correspondiente a F_1 , sobre la escala de la paralela media, obteniendo el valor t_{T1}^{90} .

Una vez encontrados estos datos sobre las respectivas escalas, (base superior y paralela media del trapecio), se unen sus puntos por una recta que corta a la base inferior, y significa el punto de intersección que es el valor t_{25}^{90} .

Para la construcción de este nomograma, y teniendo en cuenta la zona de utilización práctica, se procurará que las tres escalas paralelas y equidistantes, la primera comience con el valor 1 que coincida sobre el valor 10 de la escala de el medio, y a su vez sobre el valor 100 de la inferior.

Es práctico el que la separación entre escalas, sea el que se corresponda con el tamaño real entre el 1 y el 4 del valor de la escala logarítmica superior, obteniéndose con ello unas proporciones muy favorables, no obstante cualquier otra modificación no afecta en nada a la base teórica del nomograma.

Como hemos visto, valiéndonos de la ecuación de Arrhenius podemos predecir la velocidad específica a la temperatura ambiente, lo que nos conduce a calcular el tiempo que tardaría aquel producto en degradarse el 10%, es decir el tiempo t^{90} , que estamos tan afanosamente buscando. Este método es fiable y ha demostrado ser de gran utilidad en la predicción de la estabilidad de numerosos medicamentos, (175) entre los que destacamos, el piridoxal-5-fosfato, por M Castillo, O.Valls, y V. Vilas y otros, (176), (177) y (187) que ha sido objeto de diversas publicaciones, durante más de 25 años, sin embargo adolece de un inconveniente de la gran cantidad de trabajo experimental que se requiere, para llegar a obtener datos fidedignos sobre la estabilidad de un determinado producto.

Metodos anisotermicos.

ROGERS (178), ERIKSEN (179) y ZOGLIO (180) han elaborado independientemente una serie de métodos que permiten predecir la estabilidad, en un período de tiempo muy corto y con labor experimental, utilizando los llamados programas de un solo paso, no isotérmicos.

Estos métodos consisten fundamentalmente, en someter una muestra del producto a examen, a una temperatura variable que sigue un programa previamente determinado, de modo que esta temperatura aumente de forma continua, desde el origen, que es la temperatura ambiente, hasta una temperatura límite relativamente elevada. De los resultados de los análisis realizados en determinados momentos, se puede deducir directamente la velocidad específica a temperatura ambiente y por consiguiente, la estabilidad (181).

El fundamento Físico-Químico de estos métodos no isotérmicos, es el siguiente: la relación cuantitativa que existe entre la velocidad específica "K" y la temperatura viene dada por la ecuación de Arrhenius

$$K = A_0 \exp(-E_a / R \cdot T)$$

en la que A_0 es una constante relacionada con la entropía y el factor de colisión, E_a la energía de activación del complejo activado, R la constante de los gases y T la temperatura en grados absolutos (K°), como ya anteriormente hemos utilizado.

Si en lugar de operar a una temperatura constante como en los métodos cinéticos clásicos, la temperatura va tomando distintos valores, según un programa previsto de gradiente lineal o variable, la ecuación de Arrhenius adopta la forma

$$K = A_0 \exp\left[\frac{-E_a}{R \cdot f(t)}\right]$$

en la que $f(t)$ es una función del tiempo.

Esta función es distinta según el método y el autor propuesto. Así en el primitivo método de ROGERS se cumple la siguiente condición

$$\frac{1}{T_t} = \frac{1}{T_o} - 2,303 \cdot a \log(1+t)$$

en el de ERIKSEN y STELMACH, la siguiente

$$\frac{1}{T_t} = \frac{1}{T_o} - a \cdot t$$

y en el de ZOGLIO y colaboradores la ecuación lineal:

$$T_t = a t + T_o$$

en la que T_o y T_t son las temperaturas en el momento inicial y al cabo de un tiempo t respectivamente, y "a" una constante que se elige arbitrariamente para cada proceso.

Nosotros hemos seleccionado, para nuestro desarrollo teórico la ecuación de ERIKSEN Y STELMACH, que ha demostrado ser matemáticamente más precisa que la de ROGERS, Si bien, con un dispositivo que regule de forma electromecánica la T en función del tiempo, $T = f(t)$, para conseguir que una vasija calorífica pueda ir alcanzando temperaturas a determinados tiempos, en relación biunívoca. Perfectamente diseñado, se puede operar con cualquiera de las tres ecuaciones, o incluso con otra que pudiera sugerirse en el futuro (182).

Considerando la función general de las ecuaciones de primer orden, que son las que con mayor frecuencia se encuentran en la degradación de principios activos y medicamentos, tendremos

$$\begin{aligned} d[A]/dt &= -K[A] \\ d[A]/[A] &= -K dt = -A_o \exp(-E/RT) dt \end{aligned}$$

combinando esta ecuación con la de ERIKSEN se obtiene la siguiente expresión

$$d[A]/[A] = A_0 \exp(-E_a/RT_0) \exp(E_a \cdot a \cdot t/R) dt$$

y considerando el termino que contiene T_0 , como K_0 , tenemos:

$$d[A]/[A] = -K_0 \exp(E_a \cdot a \cdot t/R) dt$$

que integrando da,

$$\ln(C_0/C_t) = (K_{25} \cdot R/a \cdot E_a) \exp(E_a \cdot a \cdot t/R) - K_{25} R/a \cdot E_a$$

(m)

cuando K_{25} es muy pequeño, el último término de la ecuación se puede despreciar, y aplicando logaritmos tendremos

$$\log[\ln(C_0/C_t)] = [a \cdot E_a / 2,303 \cdot R] t + \log(R \cdot K_{25} / a \cdot E_a)$$

(n)

en donde vemos la expresión analítica de la ecuación de una recta, que si representamos en ordenadas,

$$\log[\ln(C_0/C_t)]$$

frente al t en abscisas, obtendremos una recta cuya pendiente

$$a \cdot E_a / 2,303 \cdot R$$

en la que podemos calcular la energía de activación " E_a " y con este valor y el de la ordenada en el origen

$$\log(R \cdot K_{25} / a \cdot E_a)$$

se puede deducir la velocidad específica kK_{25} a la temperatura inicial (temperatura ambiente).

El método es igualmente válido, para reacciones de orden distinto de 1, sustituyendo la ecuación (n) por su correspondiente valor.

Así para las reacciones de orden 0, la ecuación (n) adopta la expresión,

$$\log(C_o - C_t) = (a \cdot E_a \cdot t / 2,303 \cdot R) + \log(R \cdot K_o / a \cdot E_a)$$

(p)

y para las de segundo orden

$$\log[(1/C_t) - (1/C_o)] = (a \cdot E_a \cdot t / 2,303 \cdot R) + \log(R \cdot K_{25} / a \cdot E_a)$$

(q)

En el caso de que la velocidad específica en el momento inicial tenga un valor significativo, no puede despreciarse el último término de la ecuación (m), tal como hemos hecho anteriormente.

En este caso tomaremos un nuevo valor de tiempo (t + incremento de t) y el nuevo valor de C_t sera ($C_{t + \text{incremento de } t}$) de esta forma

$$(t+\Delta t) \quad \text{y} \quad (C_{t+\Delta t})$$

y la ecuación (m) adopta la expresión;

$$\ln(C_0/C_{t+\Delta t})=(R \cdot K_{25}/a \cdot E_a) \exp[a \cdot E_a(t+\Delta t)/R] - (K_{25} \cdot R/a \cdot E_a)$$

Restando ordenadamente de esta ecuación la ecuación (m) tendremos

$$\begin{aligned} \ln(C_0/C_{t+\Delta t}) - \ln(C_0/C_t) &= \ln(C_t/C_{t+\Delta t}) = \\ &= (K_{25}R/a \cdot E_a) \exp(a \cdot E_a t/R) \cdot [1 - \exp(a \cdot E_a \Delta t/R)] \end{aligned}$$

Aplicando logaritmos obtendremos

$$\log[\ln(C_0/C_{t+\Delta t})] = (a \cdot E_a t / 2,303 \cdot R) + \log[K_{25} \cdot R(1 - \exp(a \cdot E_a \Delta t/R) / a \cdot E_a)]$$

que es igualmente la expresión de una recta, de cuya pendiente

$$a \cdot E_a / 2.303 \cdot R$$

se puede calcular el valor de E_a y cuya ordenada en el origen

$$\log[K_{25}R(1 - \exp(a \cdot E_a \Delta t/R) / a \cdot E_a)]$$

nos permite calcular el valor de la velocidad específica, siempre que se opere con una "t" constante conocida.

Este tratamiento, si bien es más exacto que el anterior, tiene el inconveniente de la disciplina que exige el realizar las determinaciones de C , a intervalos de tiempo constantes, y de requerir unos cálculos más complejos. Debe recurrirse a él únicamente cuando el valor de K_0 no es despreciable, y por lo tanto, no puede desestimarse el último término de la ecuación (m); lo que no suele ocurrir en general en los estudios de estabilidad.

Descripción del equipo térmico

Los aparatos descritos en la bibliografía hasta el momento, para la realización de programas no isotérmicos, adolecen de varias limitaciones, bien sea por su excesiva simplicidad, que solamente permite trabajar con la ecuación lineal de ZOGLIO, tal es el caso del termoregulador de Scott (183) o usando dispositivos controlados por calculadoras analógicas, como se perfila en los trabajos de KAY y SIMON (184).

Se ha propuesto por M. Castillo, O. Valls y col. (182) un montaje de laboratorio que permite, por su versatilidad realizar programas de temperaturas de cualquier tipo, "lineales" o "no lineales", y con una precisión de fluctuación de la temperatura de $0,1^\circ\text{C}$, que es suficiente para los estudios experimentales de estabilidad.

Los puntos que se encuentran al representar gráficamente estos valores frente al tiempo " t " deben estar en línea recta lo contrario significaría que la reacción no es de primer orden y deberá probarse con las ecuaciones (p) ó (q) en lugar de la (n).

Del valor de la pendiente de la recta, y de su ordenada en el origen se calculan respectivamente los valores de " E_a " y K_0 , tal como se ha indicado antes, preferentemente por un tratamiento estadístico de los datos, trazando la correspondiente recta de regresión.

Del valor de K_0 se puede deducir fácilmente la estabilidad del producto, calculando por ejemplo el tiempo que tarda en perder un 10% de actividad (t_{25}^{90}), como han determinado la estabilidad del benorilato (M. Castillo y col.). (185).

Por el mismo procedimiento se ha estudiado la estabilidad de la tilidina que es el d-1-trans-2(dimetilamino)-1 fenil-3 ciclohexeno 1 carboxilato de etilo por C. Aulesa y col. (186). Que es un potente analgésico para mamíferos, de baja toxicidad y sin efectos secundarios notables, por lo que se ha incorporado al panel de agentes farmacológicos activos.

Habiendo determinado el valor de la energía de activación en, $E_a = 6,99$ Kcal.y el periodo de validez con un valor de $t_{25} = 26,16$ días.

Pero antes de concluir, quiero expresar, que voluntariamente, he orillado el entrar en el fabuloso mundo de la cinetica de absorcion y eliminación de los medicamentos en el organismo, es decir todo lo relativo a los importantes estudios de la Farmacocinética, que hoy,se proyectan en el futuro, como la esperanzadora perspectiva, de la moderna monitorizacion de los farmacos, que consecuentemente esta revolucionando las posologías y las formulaciones, creo que esto es el gran fututo de la farmacia clinica y profesional.

Podemos concluir, que de esta revisión que hemos realizado de la presencia de la magnitud tiempo, a lo largo de la Química, es en la expresión de la ecuación propuesta por Svante Arrhenius, hace siglo y medio, la que mayor provecho se ha sacado, para los estudios y aplicaciones de la predicción de la estabilidad de los medicamentos, aunque en la misma no participa el tiempo de forma explícita pero sin implícita, a través de la constante de velocidad de la reacción.

Siempre ha habido voces, que con sólida y afianzada razón de criterio termodinámico, y mecánico estadístico han clamado, en el sentido

de que las velocidades de las reacciones, y por lo tanto sus constantes de velocidad, como exponente claro de su dinámica, no conllevan una manifiesta proporcionalidad con la variación de la temperatura, pero no obstante, no hay que olvidar, que el campo de temperaturas en que se maneja este tipo de experimentación, no sobrepasa nunca entre extremos el 20% de sus valores, por lo que las desviaciones teóricas están muchas veces dentro del propio margen de la precisión o de la incertidumbre analítica.

De aquí, que los trabajos de Garrett y col. marcando un hito en la historia de la Cinética, se sigan y continúen ampliando cada día más su campo de acción y estableciendo nuevas parcelas de aplicación.

Permitanme una digresión, en el sentido de que los mismos criterios estrictos y rigurosos aplicados a la valoración de los medicamentos, puedan servir para controlar otros bienes de consumo humano.

Los medicamentos, son reconocidos en la Comunidad Internacional, como valioso patrimonio y su nivel de uso actúa como exponente válido del bienestar humano, ya que su distribución e índice de consumo así lo indica. Para estos bienes cada vez más costosos y delicados son acertados los criterios que previenen su estabilidad y se han consensuado límites de pérdida de actividad como el propuesto por Schou, aceptado unánimemente en un valor del 10%.

De otra parte, como la actividad farmacológica está íntimamente ligada a la estructura y arquitectura molecular, cualquier variación de esta, es susceptible de ser medida por medio de las Técnicas Instrumentales, por lo que existe una correspondencia biunívocamente establecida entre la alteración y la propiedad físico química. Por ello ha sido muy fácil establecer métodos de trabajo en el sentido de la predicción de la estabilidad de los medicamentos. Paralelamente pudieran ser transferidas a otro campo también de bienes primordiales de consumo como es el de

los alimentos. Pero para este caso, intuyo que su estudio debe ser muy complejo y nada fácil ya que un alimento ya sea de origen animal o vegetal es un ente muy complejo en su constitución química y en el que la pluralidad de componentes además de sus peculiaridades físicas que le acompañan y definen, hacen muy difícil el poder aplicar un criterio simplista (fácil de determinar experimentalmente) para establecer una norma general de validez.

De aquí que estos intentos no hayan fructificado de forma notoria y no se hayan establecido unas normas generales de caducidad, sino solamente criterios particulares para cada alimento o preparación especialmente. Este obstáculo sobre el que hemos tenido algunas reflexiones con expertos de Bromatología en nuestro entorno universitario podría constituir un reto interesante al que merecería la pena dedicar la atención.

Como hemos visto tanto el hombre como las cosas que le rodean están inmersas en el paso del tiempo, y haciendo un giro de simetría con el principio de mi discurso, recordando la concepción de Heidegger sobre la temporalidad inherente al hombre, "considera que el hombre está siempre en el tiempo, mientras vive y no puede salir de él y aunque la esencia total del hombre no se reduzca a su temporalidad, sí es una dimensión suya propia y fundamental, que condiciona su vida y todas sus manifestaciones" y como sigue diciendo Heidegger "la propia existencia del mundo, sería el fundamento o sentido de la temporalidad del hombre, al darse las cosas en el tiempo, esto es de su transcurrir existiendo, hay un paralelismo del ser ahora (dasein) y la propia temporalidad que se proyecta permanentemente" dando hacia el futuro sentido a la totalidad de la creación.

He dicho

BIBLIOGRAFIA

- (1) Rodin, L. "El pensamiento griego y los orígenes del espíritu científico" Trad. Jose Almoina, Mexico (1956).
- (2) San Agustín "Las confesiones" Libro XI, Cap X y XII Biblioteca Sopena nº 586 Barcelona (1957).
- (3) Ibidem Libro X, Cap XIV.
- (4) Ibidem Libro XI, Cap XX.
- (5) Aristoteles, "Física IV", 14 223 b, Ed. Sopena, Barcelona (1943).
- (6) Kant "Crítica de la razón pura" Parte I Trd, García Morente, Madrid (1928) Ed. Suarez Tomo I 119-20 y 150.
- (7) Ibidem p.141.
- (8) Heidegger "Kant y el problema de la metafísica" Trd. G. Ibscher Roch, revisada por E. Cecilia Frost. Fondo de Cultura Económica Parte III p.34, Mexico (1954).
- (9) Hegel "Ciencia de la Lógica" Libro I, sec 1ª, Cap I, p 107-139. Trd. A. y Rodolfo Ed. Hachette, Buenos Aires, (1956).
- (10) Millán Puelles, A. "Antología de la existencia histórica" Bibliot. del Pensamiento Actual nº 47, Ed. Rialp Madrid (1955).
- (11) Bergson "Essai sur les données immédiates de la conscience" 68ª Ed. Presses Universitaires de France, París (1948).
- (12) Heidegger "El ser y el tiempo" Trad. Jose Gaos, Ed. Fondo de Cultura Económica, Mexico (1984).
- (13) Gazitua, Victor "Formulación ontológica científica del ser y el tiempo" Ed, C Iohle, Buenos Aires, (1963)
- (14) Sanchez, L. "El tiempo ontológicamente considerado" I Reun. Aprox. Filos.-Cient. Zaragoza (1958).
- (15) Galvez, E. "El tiempo real e irreal" "El tiempo abstracto y concreto" "El tiempo absoluto y relativo" I Reun. Aprox. Filos. Cient. Zaragoza (1958).
- (16) Schulz, Antal "Dios en la historia" p. 122. Buenos Aires (1949).
- (17) Ipas, J. "La magnitud tiempo y "Algoritmo del tiempo" I Reun. Aprox. Fil. Cient. Zaragoza (1958).
- (18) Zenner, F. E. "Geocronología". Trad. J.M. Gómez. Ed. Omega, 1956.
- (19) Glogg, W.S. (1937). "Principles and methods of freering analysis". Carnegie Inst. Publ. Washington, p.486
- (20) Mattgew. W.D. (1914). Times ratios in the evolution on the mamalianphila. Science. New York. 40, 232-35.
- (21) Noguera.E. Cronología, La historia la arqueología y metodos para comutar el tiempo. Univ. Nac. de Mexico. 1963.32 p.

- (22) Libby, W.F. y col. Age determination by radiocarbono content: world-wide essay of natural radiocarbono. *Science*, 109, 227-8. 1945.
- (23) García-Bárcena González, J. Cronología por hidratación de la obsidiana. *Inst. Nac. de Antropol. e Historia. Univ. F.México*. 1974.
- (24) Ramirez Acevedo, G. Aountes para la interpretacion de los datos cronologicos. Mexico. (1979). 69 p.
- (25) Rex González, A. Dos fechas de la cronologia arqueologica Argentina. *Inst. de Antrop. Rosario (Argentina)* (1957). 10 p.
- (26) Catling, H.W. (1963). *Archaeometry* 6, 1 (1963).
- (27) Bower, N.W. y col. (1975), *J. Field Archaeology* 2, 299 (1975).
- (28) Sayre, E.V. y Dodson, R.W.; *Am. J. Archaeol.* 61, 35 (1957).
- (29) Sayre, E.V.; Chan, L.H. y Sabloff, J.A. "High resolution gamma-ray spectroscopic analysis of fine orange pottery". *Science and Archaeology*, p. 165-181. R.H. Brill (ed.). The MIT Press, Massachusetts (1971).
- (30) Perlman, I. y Asaro, F. "Pottery analysis by neutron activation", *Science and Archaeology*, p. 182-195. R.H. Brill (ed.). The MIT Press. Massachusetts. (1971)
- (31) Shenberg, C. y Boazy, M. *J. Radioanal. Chem.* 27 (2), 457 (1975).
- (32) Scheneider, G. y Hoffman, B. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 53, 417 (1976).
- (33) Williams, J.L.I.W. y col. *Archaeometría* 16. 153 (1974).
- (34) Daniels, F.; Boyd, C.A. y Sannders, D.F.; *Science* 117, 343 (1953).
- (35) Aitken, M.J. y col. *Nature* 219, 442, 1968.
- (36) Grögler, N. y Col; *Helv. Phys. Acta* 33, 595, (1960)
- (37) Ichikawa, Y.; *Bull. Inst. Chem. Res. Kioto Univ.*, 43, 1, (1965)
- (38) Aitken, M.J., Tite, M.S. y Reid, J. *Nature*, 202, 1032, (1964).
- (39) Mazess, R.B. y Zimmerman, D.W.; *Science* 152, 347, (1956)
- (40) Gracia García, M.; *Estudios de ceramicas de interes arqueológico por espectroscopia Mössbauer*. Fundacion Juan March, Serie Universitaria nº 129 (1980).
- (41) Mössbauer, R.L., *Z. Physik*, 151, 124 (1958).
- (42) Greenwood, N.N. y Gibbs, T.C. "Mössbauer Spectroscopy", p. 246-253. Chapman and Hall Ltd. Londres (1971).
- (43) Goennenwein, F. *Phys. Unserer Zeit*; 3 (3) 81. (1972).
- (44) Boltwood, B. *Am. Jour Sei*-4, 23-77 (1907).
- (45) Goodman, C. y Evans, R.D. *Bull Geol Soc. Am.*: 52, 491 (1941).
- (46) Hahn y col. *Chem. Zig*: 67 (5-6) 55. 1943.
- (47) Aldrich, L.T. y Nier, A.B. *Phys Rev*: 74-876 (1948).
- (48) Jeffrey, H.; *Am. Geophys*; 6, 10 (1950).
- (49) Kune, F.N.; *Phys. Rev.*; 45, 904 (1934).
- (50) Bonner, T.W. y Brubacker, W.M.; *Phys Rev.*; 48, 469 (1935).
- (51) Bonner, T.W. y Brubacker, W.M.; *Phys Rev.*; 49, 223 (1936).
- (52) Burcham, W.E. y Goldhaber, M.; *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 32, 632 (1936).
- (53) Yost, D.; Ridenour, L.; Shinohara, K; *J. Chem. Phys.*; 3, 133 (1938).

- (54) Johnson, C.H. y Barschale, H.H.; Phys.Rev.; 80, 819 (1950).
- (55) Cornog, R. y Libby, W.F.; Phys.Rev.; 59, 1046 (1941).
- (56) Korff, S.A.; Terrestrial Magnetism and atmospheric electricity (1940).
- (57) Libby, W. F.; Phys. Rev.; 69, 671 (1946).
- (58) Barker,H.; Nature, 172, 631 (1953)
- (59) Burkner, W.H. Meinshein, W.G.; Rev. Scient. Instrum; 26, 113, (1955)
- (60) Nydal, R.; Rev. Scient. Instrum.; 33, 1313. (1962)
- (61) Kulp, J.L. Tryon, L. E.; Rev. Scient. Instrum.; 23, 296 (1952)
- (62) Perez Modrego, S.; Plata Bedman, A.; Radiaciones Ionizantes. Ed. Art. graf. Lang y Co, Madrid.(1965)
- (63) Tamers, M.A.; Geochim. and Cosmochim. Acta. 24, 266, (1961)
- (64) Hedges, R.E.M.; Nature, 281, 19, (1979)
- (65) De Vries, H.C.; Proc. K. Ned. Akad. Wetensch.; B, 61, 94, (1958)
- (66) Broecker, W.S., Olson, E.A., Bird,J.;Nature 183, 1582 (1959)
- (67) Willis, E.H.; Tauber, H.; Munich, K.O.; Radiocarbon, 2, 1 (1960).
- (68) Libby, W.F.; Science; 140, 278 (1963).
- (69) Suess, H.E.; Proc. Conf. on Nuclear Processes in Geologic Settings, 52 (1953).
- (70) Suess, H.E.; Meteorological Monographs. (1966)
- (71) Stuiver, M.; Jour. Geophys. Res., 66, 273, (1966).
- (72) Ottaway, B.; Ottaway, J.A.; Nature, 250, 407, (1974)
- (73) Nydal, R.; Nature, 200, 212 (1963).
- (74) Suess, H.E.; Radioactive Dating and Methods of Low-Level Counting. IAEA, Vienna (1967).
- (75) Stuiver, M.; Suess, H.E.; Radiocarbon, 8, 534 (1966).
- (76) Cain, W.F.; Suess, H.E.; Jour. Geophys. Res.; 81, 3688, (1976).
- (77) Clark, M.; Reufrew, C.; Nature, 243, 266 (1973).
- (78) Stuiver, M.; Nature, 228, 454 (1970).
- (79) Godwin, H.; Nature, 195, 984 (1962).
- (80) Domingo García, M.; Deogracias. Algunas aportaciones a la datación por C14. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1981).
- (81) Slusher, H.S.; Las dataciones radiométricas, crítica. Ed. Clie. Tarrasa (1986).
- (82) Barnes, T.G.; Decay of the Earth's Magnetic Moment and the Geochronoligal Implications, Creation Research Society Annual, june, 1971, p. 24-29.
- (83) Jueneman, F.B.; Industrial Research, Sept., 1972, p.15.
- (84) Ipas,J.La magnitud tiempo,y algoritmia del tiempo, I Reunion Filos.Cient. Zaragoza 1956.
- (85) Anuario Astronomico de España 1990. Madrid.
- (86) Ferrer Carbó, D.; La medida del tiempo. Sesión 22 de Febrero, 1968. Academia de Ciencias. Barcelona, 1968.
- (87) Vives, T.J.; Astronomia de posicion. Ed. Alhambra X (6) Madrid. 1971.

- (88) Decaux, B. y Guinot, B.; La mesure du temps. Paris, 1969.
- (89) Orte, A.; El tiempo universal coordinado y su papel en la metrología, Comisión Nacional de Metrología. Madrid. 1975.
- (90) Bechler, R.E., Davies, D.; Report NBS-SP-250-30 Nat. Bur. Stand. Washington. (USA) 1988.
- (91) Hewlett Packard. Timekeeping and frequency calibration. Palo Alto California (USA), Aug. 1979.
- (92) Sutcliffe, D.S.; Measurement Technology, 4-9, Birmingham(U.K.) 1988.
- (93) Hashimoto, M.; J. Opt. Soc. Am. B. Opt. Phys. (USA) vol 6, nº 10, 177-89. 1989.
- (94) Ramsey, N.F. Science (USA) vol 248, nº 4963, 1612-19. 1990.
- (95) Marchi, A. Shirley, J.; A new cavity configuration for cesium beam primary frequency standards. Trans. Instrum. Means (USA) vol 37, nº 2, 185-90. 1988.
- (96) Globig, M.; Ions in the trap. Elektronika (Netherlands) vol 37, nº 15-16, 45-9, 1989.
- (97) Prestage, J.D. y col. J. Appl. Phys. (USA) vol 66, nº 3, 1013-17, 1989.
- (98) Orte, A. Panorama actual de la metrología del tiempo. Comisión Nacional de Metrología y Metrotecnia, Madrid. 1974.
- (99) Bogdanov, V.L. Dmitriev, S.M. y col. Subnanosecond laser fluorimeter employing time-correlated photon counting. Sov. J. Opt. Technol. (USA) vol 56, nº 9, 553-7, 1989. (Translation)
- (100) Mattison, E.M. Ultra stable clocks for use in space. Adv.Space.Res (U.K.) vol 9, nº 9, 13-19, 1989.
- (101) Sazhin, M.V.; Meas Tech. (USA) vol 32, nº 1, 42-5, 1989. (Translation).
- (102) Brounikov, K.A., Melnikov, V.N.; Meas Tech. (USA) vol 32, nº 1, 46-51 1989. (Translation).
- (103) Hibbard, L.V.; Atomic hydrogen masers at the C.S.I.R.O. Metrología (West Germany) vol 26, nº 2, 119-26, 1989.
- (104) Thom, J.; Long-term performance of hydrogen maser at the C.S.I.R.O. Metrología, vol 26, nº 2, 147-9, (West Germany) 1989.
- (105) Newton, Isaac. "Philosophiae Naturales Principia Mathematica", Tomo I, p. 14. Colonia (1760) (Referencias).
- (106) Hawking, S.W. "Historia del Tiempo", p. 44. Alianza Editorial. Madrid (1990).
- (107) Einstein, A. "El significado de la relatividad", 3ª ed. Espasa-Calpe. Madrid (1971).
- (108) Palacios, J. "Anales de la Real Sociedad Española de Ciencias Físicas y Naturales". Sección de Física. Enero-Febrero (1957).
- (109) Einstein, A. "El significado de la relatividad", 3ª ed., p. 73. Ed. Espasa-Calpe. Madrid (1971).
- (110) Einstein, A. ibidem, p. 75.
- (111) Einstein, A. ibidem, p. 117.
- (112) Taylor, R.B. y col.; A Stability Study of 3-4-Di-iodoaspirina in Aqueous Solution. Acta Pharm. Suec. 23, 295-300, 1986.

- (113) James, K.C. The Hydrolysis of Acetylsalicylic Acid from Aqueous Suspension. *J. Pharm. Pharmacol.* 10, 363-69, 1958.
- (114) Konishi, M., Hirai, K., Mori, Y.; Kinetics and Mechanism of the Equilibrium Reaction of Triazolam in Aqueous Solution. *J. Pharm. Sci.* 71, 1328-34, 1982.
- (115) Kawaguchi, T. Suzuki, Y. Dehydration and Epimerisation Kinetics of 7-Thiaprostaglandin E₁ Analogues. *J. Pharm. Sci.* 75, 992-94, 1986.
- (116) Hussain, A. y col.; Kinetics and Mechanism of Hydrolysis of 1-(2-Acetoxybenzoyl-2-deoxy- α -D-glucopyranosa, a Novel Aspirin Prodrug. *J.Pharm.Sci.* 68, 299-301, 1979.
- (117) Murray, J.B. Al-Shora, M.I.; Stability of Cocaina in Aqueous Solution. *J. Clin.Pharm.* 3, 1-6, 1978.
- (118) Powell, M.F.; Enhanced Stability of Codeine Sulfato:Effect of pH, Buffer and Temperature on the Degradation of Codeine in Aqueous Solution. *J. Pharm. Sci.* 75, 901-03, 1986.
- (119) Irwin, W.J. Belaid, K.A.; Drug Delivery by Ion Exchange, Hydrolysis and Rearrangement of O-acyl-Pro-Drugs of Propranolol. *Int. J. Pharmaceutics.* 46, 57-67, 1988. y otro 48, 159-66, 1988.
- (120) Yip, Y.W. y col.; Kinetics of Decomposition and Formulation of Hydrocortisone Butyrate in Semi-aqueous and Gel-Systems, *J. Pharm. Sci.* 72, 776-81, 1982.
- (121) Li Wan Po, A., Irwin, W.J.; HPLC assay of Betamethasone-17-valerate and its Degradation Products. *J. Chromatogr.* 176, 399-405, 1979.
- (122) Frost, A.A. and Pearson, R.G. "Kinetics and Mechanism" Ed.Wiley,N.Y. (1961).
- (123) McDaniel, D.H. Snoot, C.R.; *J. Phys. Chem.* 60, 966, (1956).
- (124) Irwin, W.J. "Kinetics of Drug Decomposition." p.101. Ed. Elsevier. Oxford.(1990).
- (125) Irwin, W.J. and Col. "Transesterification of Salicylate Esters used as Topical Analgesics" *Int. J. Pharmaceutics* 21,35-50, (1984).
- (126) Larsen, C. Johansen, M."Macromolecular Prodrugs IV. Kinetics of Hydrolysis of Metrinizadole Monosuccinate Dextran Ester Conjugates in Aqueous Solution and in Plasma" *Int. J. Pharmaceutics*, 35, 39-45, (1987).
- (127) Sunderland, V.B. Watts, D.W. "Alkaline Ethanolysis of Methyl 4-Hydroxybenzoate and Hydrolysis of Methyl and Ethyl 4-Hydroxybenzoates in Ethanol-Water Systems" *Int. J. Pharmaceutics*, 27, 1-15, (1985).
- (128) Irwin, W. J. "Diethylaminolysis of Propyl Paraben" p 43, Kinetics of Drug Decomposition. Elsevier. Oxford. (1990).
- (129) Ibidem p.49,
- (130) D'Silva, J.B. Notari, R.E. "Kinetics and Mechanism of Aqueous Degradation of the Anticancer Agent, Indicine N-Oxide." *Int.J. Pharmaceutics*, 8, 45-62,(1981).
- (131) Widequist, S. *Arkiv. Kemi.* 2, 303, (1950).
- (132) Yerrick, K.B. Russell, M.E.; *J. Phys. Chem.* 68, 3752,(1964).
- (133) Welle, K. Bergr, H. *Ber.Bunsenges.* 68,33, (1964).

- (134) Keefer, R.M. Andrewus, L.J.; *J. Am. Chem. Soc.* 76, 253, (1954).
- (135) Nowak, P. Skrzypek, J. "Kinetics of Decomposition the $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$ " *Chem. Eng Sci.* 44,(10) 2375-7,(1989).
- (136) Kawashima, S. y col.; *Chem. Pharm. Bull.* 37(9), 2485-90, (1989).
- (137) Carraher, C. y col. "Kinetics and Degradation of Tetrachloroplatinato and Metrotexasite" *Polim.Sci.Technol.* 38, 139-50, (1986).
- (138) Hayward, D.S. y col.; *J. Chromatogr. Sci.* 27(5) 235-91, (1889).
- (139) Vinckier, C. y Col.; *Int. J. Pharmaceutics.* 55(1),67-76, (1989).
- (140) Odeala, O.K.; *Drug. Dev. Ind. Pharm.* 15 (11), 1797-825, (1989).
- (141) Fechner, A.T., Schweigg. 53, 141, (1828) (Referencia).
- (142) Bray, W.C.; *J. Am. Chem.Coc.* 43, 1262, (1921).
- (143) Belousov, B.P. Sh. *Re. Radiats.Med. Moscow*, 145, 1958,(1959).
- (144) Zhabotinkii, A.M.; *Dokl.Akad. Nauk.S.S.R.* 157, 392,(1964).
- (145) Fruhbeis, H. Roder, A. *Auger.Chem.Int.* 10, 192, (1971).
- (146) Bornmann, L. Busse, H. y Col.; *Z.Naturforsch.* 28B,824,(1973).
- (147) Bornmann, L. Busse, H. y col.; *Ibidem*,28B,93,(1973).
- (148) Koros, E. Orban, M.; *Nature Phys. Sci.* 242, 30, (1973).
- (149) Field, R.J., Körös, E., Noyes, R.M.; *J.Am Chem.Soc.*94,8649, (1972).
- (150) Glandsdorff, P., Prigogine, I.; *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations.* Wiley, N.Y. (1971).
- (151) Tyson, J.J.; *J. Chem. Phys.* 58, 3919, (1970).
- (152) Rastogi, R.P. Yadava, D.S., Prasad, K.; *Ind. J. Chem.* 12 974,(1974).
- (153) Franck, V., Geiseler, W.; *Naturwiss.* 58,52, (1970).
- (154) Zaikin, A.N., Zhabotinskii, A.M.; *Nature* 225, 535, (1970).
- (155) Portillo, R., Ortega, M., Vilas, V.; *Anal. Real. Acad. Farm.* 2, 151-214. (1966).
- (156) Hildebrand, J.H., Wood, S.E.; *J. Chem. Phys.* 1, 817, (1987).
- (157) Amis, E.S.; *Analit. Chem.* 27, 1672, (1955).
- (158) Marcus, A.D., Taraszka, A.J.; *J. Am. Pharm. Ass.* 48, 77, (1959).
- (159) Garrett, E.R.; *Advances in Pharmaceutical Sciences.* Acad. Press. N.Y. 2, 4-25, (1969).
- (160) Garrett, E.R.; *J. Pharm. Scienc.* 51-9, 811, (1962).
- (161) Tetas, M. Lowenstein, J.M. *Biochem* 2, 2, 350, (1963).
- (162) Spiro, T.G. y col.; *Biochem* 7, 2, 859, (1968).
- (163) Lordi, N.J., Barou. S.F.; *J. Pharm. Sci.* 53,4, 409,(1964).
- (164) Garrett, E.R. Carper, R., *J. Am. Pharm. Assoc. Scien.* 44,8, 515, (1955).
- (165) Fercht, A.R. Kirby, A.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 485, (1967).
- (166) Garrett, E.R.; *J. Am. Pharm. Ass. Scien.*, 45, 3, 171, (1956).
- (167) Resta, C., Zemz, M., Braidotti, L.; *Il Farmaco, Ed. pr.*, 23, 1, 34, (1968).
- (168) Eriksen, S.P., Irwin, G.M. y col.; *J. Am. Pharm. Ass.*, 49, 10, 632, (1960).
- (169) Eriksen, S.P., Pauls, J.F. y col.; *J.Am.Pharm. Assoc.* 49, 10, 697, (1958).
- (170) Braodotti, L.; Crivellaro, G.B.; *Il Farmaco, Ed. pr.*, 23, 10, 509, (1968),

- (171) Torrado, J.J.; Martin Faile, J.M., An. Real Acad. Farm.343,(1964).
- (172) Lordi, N.G. Scott, M.W.; J.Pharm.Sci., 54,4,531,(1965),
- (173) Lingsch, C.; Moran,I y Arancibia, A. Il Farmaco Ed. pr., 24, 9, 562, (1969).
- (174) Bolós, J. Castillo, M. Vilas, V. Il Farmaco Ed. pr. 27, 258. (1972).
- (175) Bolós, J. Castillo, M. Vilas, V. Cinetica y estabilidad de medicamentos, Circ. Farmac. 20, 4-20, 1971.
- (176) Castillo, M.; Valls, J.O. y Vilas, V. Estabilidad del Piridoxal-5-fosfato I, Inf,Quim-Anal. 255, 188, 1971.
- (177) Castillo, M.; Lopez, J.M.; Valls, J.O. y Vilas,V . Estabilidad del Piridoxal-5-fosfato II, Inf,Quim.Anal.26, 102, 1972.
- (178) Rogers, A.R.; J. Pharm. Pharmacol, 15,101, T,(1963)
- (179) Eriksen, S.P. y Stelmach, H.; J. Pharm. Sci. 54, 1029, (1965)
- (180) Zoglio, M.A. y col.; J. Phar. Sci. 57, 2080, (1968).
- (181) Franquesa, R.; Cien. Ind. Farm. 3, 108, (1971)
- (182) Castillo, M.; Lopez, J.M. Valls, J.O. y Vilas, V.; Prediccion rápida de la estabilidad de medicamentos mediante un programador de temperaturas, Pharm Medit. 273, (1978)
- (183) Scott, H.W.; Min, C.Y. y col.; J. Phar. Sci. 53, 1133, (1964).
- (184) Kay, A.I., Simon, T.H.; J. Pharm. Sci. 60, 205, (1971).
- (185) Castillo, M., Valls, J.O. y Vilas, V.; Estudio no isoterma de la estabilidad del benorilato.Form. 22,12,(1974)
- (186) Aulesa, C., Castillo, M., Valls, J.O. y Vilas, V.; Aportaciones al estudio de la tilidina, Form.22,24, (1974)
- (187) Castillo, M., Lopez, J.M., Valls, J.O. y Vilas,V.; Determinacion fluorometrica de la mezcla de piridoxal y piridoxal-5-fosfato. Pharm. Medit. 179, (1972)
- (188) Castillo, M., Lopez, J.M., Valls, J.O. y Vilas,V.; Estabilidad del piridoxal-5-fosfato, Circ.Farmac. 234,(1972).
- (189) Valls, O, Piera, R., Vilas, V. Estudio de la estabilidad de la fluorometolona en butanodiol mediante temperatura programada, Form. 7, 18. (1973).
- (190) Queraltó, A., Olmeda, S., Otero, A., Castro, R.M., Vilas, V.; Estudio en monocapas de la hidrolisis de la tricaprilina por la lipasa pancreatica. An. Real. Acd. Farm, 48, - 107, (1982).

DISCURSO
DE
CONTESTACION

Por el Excelentísimo Señor Don
ARTURO MOSQUEIRA TORIBIO
Académico de Número

*Excmo. Sr. Director,
Queridos compañeros,
Señoras, Señores:*

El Dr. Vilas y yo, hace mucho tiempo compartimos trabajo y amistad, desde que en 1961, ya farmacéutico Militar fue destinado al Departamento de Investigación del Instituto Farmacéutico del Ejército; después fue a otros sitios y emprendió otros trabajos. Estas pueden ser las coordenadas profesionales y científicas del Profesor Vilas.

En 1961 fue destinado al Instituto Farmacéutico de Ejército, en el Departamento de Análisis e Investigación, participando en la remodelación y modernización de dicha Sección.

En 1963 se doctoró con Sobresaliente Cum Laude y Premio Extraordinario. Ese mismo año se comenzaron las actividades de iniciación de los que iba a ser Escuela y Sección de Óptica Oftálmica y Acústica Audiométrica.

En 1968 ganó, por Oposición, la Agregaduría de Físico-Química Aplicada de la Universidad de Barcelona, pasó por traslado a Madrid en 1977.

En 1981 fue el primer Catedrático de Físico-Química de la Universidad de Valencia.

En 1982 pasó, por Concurso, a la Cátedra de Físico-Química Aplicada de la Universidad de Alcalá de Henares, en donde ejerce hasta el momento como docente.

En la actualidad es Decano de dicha Facultad, desde 1986.

Además es Licenciado en Ciencias y Diplomado de la Escuela de Bromatología. Director y fundador de la Escuela Profesional de Óptica Oftálmica y Acústica Audiométrica de la Universidad de Barcelona. Diplomado en Análisis de Medicamentos en 1962 por el I.F.E. Diplomado

en Optica Oftálmica. Diplomado en Sanidad por la Escuela Nacional de Sanidad en 1958. Académico Correspondiente de las Reales Academias de Farmacia de Barcelona y de Madrid. Medalla de Plata de la Facultad de Farmacia de Barcelona en 1977.

Las vías de investigación han ido variando con el tiempo, comenzando una en el campo de la coloidofísica con el estudio de las precipitaciones periódicas en geles, nacido de los trabajos de su Tesis Doctoral y siguiendo las enseñanzas de los Profesores R. Portillo, M. Ortega, J. Martín Sauras y P. Jiménez, los dos primeros de la Facultad de Farmacia de Madrid y los últimos del Departamento de Coloidoquímica de la Universidad de Zaragoza del Patronato "Alfonso el Sabio" del C.S.I.C.

Y la otra vía de investigación motivada por su anterior dedicación en la Sección de Investigación del Instituto Farmacéutico del Ejército sobre "Problemas físico-químicos de estabilidad de medicamentos" que ha cristalizado en numerosas investigaciones sobre esta vía de trabajo, en la cual participan cuatro doctorandos, y doce tesinandos, con la tarea de esclarecer los mecanismos de los procesos de degradación de diversos grupos de moléculas con aplicación farmacológica uno en el grupo de las vitaminas y el otro en el de esteroides y moléculas afines.

Recientemente y como consecuencia de las relaciones científicas establecidas con el CNRS de Marsella, en el ámbito de los acuerdos de cooperación que mantenía el profesor Otero, emprendió una nueva vía de investigación sobre procesos enzimáticos en capas monomoleculares comenzando por instalar una balanza superficial y estableciendo las primeras líneas de trabajo sobre esta sustancia que han permitido realizar diversas tesis y tesinas de licenciatura, mejoran la automatización y precisión de estas instalaciones, para abordar técnicas de sembrado de monocapas a partir de liposomas y estudiar el comportamiento de la membrana, en la que anclará diversas enzimas, pues estas técnicas, se han mostrado muy fértiles en el conocimiento de los mecanismos de la demolición enzimática de lípidos por lipasas intestinales.

Oír hablar del tiempo sugiere una primera reflexión, no utilizarlo indebidamente. No utilizar su tiempo de ustedes para hacer o decir algo que no les importe. Por eso es preciso que lo importante, que aquí y en este momento es lo que nos ha dicho el Profesor Vilas, no se vea prolongado innecesariamente, aumentando su fatiga, promoviendo su impaciencia y deseando su terminación. Lo importante ya está dicho y está dicho magistralmente. El Profesor Vilas ha enfocado el contexto del tiempo, quizá el más abstracto de los conceptos filosóficos, de forma completa, atendiendo a todas sus implicaciones y reduciéndose a lo que es necesario.

Ha dejado en nosotros, al menos ha dejado en mí, una alegría de saber más que antes y una insatisfacción por desear continuar aprendiendo.

Pero todo tiene su tiempo, como dice el Eclesiastés; hay tiempo para el discurso y tiempo para la contestación. No son iguales ni en el continente, en su extensión ni en el contenido, en la importancia de lo que se ha de decir. En la contestación se ha de ser breve y hablar por referencia.

El tiempo ha sido importante para mis relaciones amistosas y profesionales con el profesor Vilas, somos amigos desde hace treinta años, que medidos como se quieran medir, son muchos años y han sido, además, años de muy profunda amistad y de muy intensa colaboración en el trabajo; primero con más contacto cuando el Doctor Vilas estaba en el Instituto Farmacéutico del Ejército, donde en su departamento de investigación, trabajamos juntos varios años, eran sus años mozos y los míos ya maduros, allí en aquel tiempo comenzamos a trabajar en las bases físico químicas del problema de la estabilidad de los medicamentos. Entonces comenzaba a tratarse esa cuestión con bases racionales. Allí en el Instituto Farmacéutico del Ejército trabajamos en aquellos tiempos en estas y en otras cuestiones, allí el que después sería catedrático de Físico Química inició un camino que ha dado frutos abundantes en forma de publicaciones, tesinas de licenciatura y tesis doctorales. Me complace

ahora poder rememorar aquel tiempo de buen trabajo y esperanzadas ilusiones. Pasó como pasa todo; como las naves, como las nubes, como las sombras; como cita Tomás de Kempis, pero que dejaron una labor bien hecha y ahí queda, dichosos sean los que pueden dejar algo de algún valor en el paso del tiempo a través de uno o, quizás, en el paso de uno a través del tiempo. Se pondrá el tiempo amarillo sobre tu fotografía, decía Miguel Hernández para expresar la melancolía del tiempo pasado, la nostalgia de lo que sucedió y la desesperanza de su renovación. Pero no es este el caso, esta renovación se produce y el profesor Vilas acomete otras tareas, cruza otras fronteras y otras esperanzas.

Quizá la características (lo que imprime carácter) del Profesor Vilas sea su ascetismo no en el sentido de sobriedad extrema y sacrificio de bienes terrenales, que también quizás pudiera serle aplicado, sino en el verdadero y antiguo sentido de acceder a algo, de esperar mereciendo que dijo Santa Teresa, este esperar ilusionado, este tratar de llegar, que es lo que significa accésit, ascético, ascensión, esto es lo que podría definir a Vicente Vilas, el ascetismo como sobriedad y como deseo de conseguir de llegar a alcanzar. Posiblemente estas sean las coordenadas de Vicente Vilas su sobriedad y su vivir esperanzado.

En nosotros, en nuestra profesión es quizás en la que más crudamente se establece los valores antitéticos el de la accessis y el del disfrute de ventajas económicas y sociales, legítimas pero distintas a lo que el profesor representa. Desde el principio definió su vida en el camino de la accessis. Otros eligieron por el otro camino y las mayores realizaciones económicas y sociales de nuestro tiempo se han hecho en el campo siempre fértil, en este sentido, de la farmacia y la industria farmacéutica, elegir el otro, el de esperar mereciendo, el de la su vida trabajosa, consiguiendo metas cada vez más altas, profesionales, sociales y científicas, apartándose del logro no fácil pero si posible, económico y social; es una cualidad, que si quizás no sea intrínsecamente un mérito si es algo que en el caso del profesor Vilas merece ser resaltado.

Y por este camino hacia arriba, como expresa muy gráficamente nuestro lenguaje, explicitando tanto el esfuerzo de su vida, venciendo la fuerza de la gravedad como luchar para conseguir, como la altura del objetivo propuesto. Ese camino hacia arriba es el que emprendió ya Vicente Vilas en sus comienzos a finales de los 50 y principio de los 60 y que ha continuado y continúa ahora: caminar con esfuerzo para conseguir objetivos cada vez más altos. Una accesis que ha sido la constante de su vida y yo desde aquí y ahora, buen conocedor de su andadura, me alegra decírselo a ustedes, rindiendo homenaje a un esfuerzo y a una buena trayectoria.

Como ven el Prof. Vilas ha hecho muchas cosas, ha conseguido muchas cosas con mucho trabajo, estoy seguro que no lo ha hecho por mejorar, ni su estatus social, ni por descontado el económico, no hubiera valido la pena, lo ha hecho por su propia estimación, y por la estimación de los demás y sobre todo por la estimación de la persona que más le importa, Rosa su mujer, Doctora también en Farmacia, que ha compartido su vida, sus inquietudes y su trabajo, que hoy está aquí, compartiendo también su alegría.

El Doctor Vilas ha elegido como discurso para su ingreso algo que nos concierne a todos como seres y como cosas, porque todo está sumergido en el tiempo, el tiempo nos envuelve y nos arrastra, nos da vida y acaba con nosotros. No sabemos de que está hecho, si es que está hecho de algo, si es algo y no una mera ilusión nuestra, como dice San Agustín, si no existe más que en el mente del hombre, o si es algo que está ahí siempre igual, siempre inmutable, eterno, silencioso, impasible, inescrutable, vigilándonos desde su inespugnabilidad. Todo desaparece, solo el queda. Como dijo Neruda, todo te lo tragaste como la lejanía, como el mar, como el tiempo. Dios perdona siempre, el hombre a veces, el tiempo nunca, me decía no hace mucho un reciente compañero nuestro de Academia, el tiempo inexorable, el tiempo al que sentimos como si fuera el aliento de Dios en su eternidad en su omnipresencia, en su omnipotencia. Nada permanece idéntico, todo cambia, solo él permanece.

Einstein en su concepto de espacio cuatridimensional se ha apoderado del tiempo, lo ha enjaulado junto a las coordenadas espaciales y lo tiene allí sometido, como en una jaula para nuestro recreo y nuestra diversión. Pero el tiempo sigue inmenso, vacío y eterno, indiferente a todo incluso al Profesor Einstein.

Pero nosotros como seres, como seres humanos padecemos el tiempo, pero como seres racionales tenemos necesidad sino de comprenderlo si de medirlo. En definitiva es lo que hacemos siempre con las cosas, con los fenómenos, los definimos es decir los diferenciamos de otras cosas, conocemos su límite con otros seres o fenómenos y los contamos y medimos; en realidad siempre nos quedamos sin saber que son las cosas, pero las ponemos nombre y sabemos como son las cosas aunque sigamos sin saber que son las cosas. Como tantas otras veces, hemos aprendido a medir el tiempo; de eso también se ha ocupado el Doctor Vilas, ha establecido la diferencia entre cronología y cronometría, la cronología se refiere a la sucesión de acontecimientos y ya es significativo que, a algo que ocurre, que nos ocurre, lo llamemos un suceso, algo que forma parte de la sucesión, de una cronología; la cronometría dimensiona la duración del acontecimiento.

A la cronología se refiere la datación arqueológica, desde la identificación de la capa de cambium de los árboles hasta las mas recientes técnicas: espectrofotometría gamma, la difracción de rayos X y por descontado la datación por carbono 14, que instauró Lyby en 1.946 y de lo que el profesor Vilas nos ha dado cuenta cumplida de tan importante suceso, en el que no han faltado críticas basadas en la posible fluctuación de la cantidad de carbono 14 en la atmósfera, en épocas pasadas.

La cronometría ya fue objeto de un trabajo del Doctor Vilas leído en esta Academia con motivo de su ingreso como Académico Correspondiente; lo que entonces se dijo ha sido ahora completado, demostrando la especialización del Profesor Vilas en las técnicas de la medida del tiempo. Si no sabemos lo que es, si es seguro que sabemos medir y utilizar desde

el reloj metálico o de cuarzo, hasta el patrón de frecuencia de un haz de emisión de cesio, con una precisión de 3 partes en 10-12, definiendo el segundo como una fracción de la radiación correspondiente a la transmisión entre los niveles hiperfinos del estado fundamental del cesio 133.

El Doctor Vilas trabajó, cuando estábamos juntos en el departamento de investigación del Instituto Farmacéutico del Ejército en los problemas físico-químicos que determinan la estabilidad de los medicamentos, eran los años finales de los 50 y principio de los 60. El Profesor Vilas era entonces, además de otras cosas Capitán Farmacéutico, trabajamos en varias cosas, en la síntesis de medicamentos estratégicos, aquellos que tienen especial interés en caso de emergencia o catástrofe, los llamados recursos críticos en la logística militar, sintetizamos detergentes catiónicos, tratamos de obtener derivados sintéticos de plasma y otros productos de los que ahora se llaman también medicamentos huérfanos, los que son muy necesarios para una minoría de enfermos o heridos, pero que no tienen un mercado amplio, por lo que no son objetivos preferentes de las compañías multinacionales.

Ese tipo de medicamentos era la tarea primordial del departamento de investigación de aquella época y en ello y en otras cosas colaboró con singular eficacia e inteligente capacidad, el Doctor Vilas, pero además iniciamos el estudio de la estabilidad de los medicamentos. Se habían publicado muy recientemente los trabajos de Higuchi y de Garret en el J. Am. Chem. Soc. en los que partiendo del concepto de velocidad de reacción, relacionaban esa velocidad de reacción con la temperatura y con la alteración de una especie química, un medicamento, con el tiempo. Después de estos conceptos se han generalizado y ahora una de las especificaciones que exige la Administración para la autorización de una especialidad farmacéutica, es el estudio de su estabilidad, pero entonces era algo importante, tanto por el valor en si mismo como por establecer un contacto, quizás el primero bien fundamentado entre la físico química y la galénica que se hacía entonces; de todo esto hace muchos años, pero aquellos tiempos permanecen en mi recuerdo y están anotados en mi memoria como los más fructíferos y divertidos de mi vida profesional,

aquellos tiempo fueron los tiempos de colaboración con el Profesor Vilas a los que desde aquí y ahora, en este tiempo, le hago patente mi reconocimiento por su aporte a una de mis mejores épocas de mi vida.