
FILOSOFIE EN
GRONDSLAGEN
VAN DE CHEMIE

een bundel artikelen
onder redactie van
Arie Rip

september 1985

uitgegeven met steun van de KNCV

FILOSOFIE EN GRONDSLAGEN
VAN DE CHEMIE

een bundel artikelen onder redactie
van Arie Rip

met bijdragen van
Hans Deuss
Henk Zandvoort
Paul van der Vet
Hans Vermeeren
Wim Hornix
Bart Gremmen

september 1985
tweede druk, februari 1986

uitgegeven met steun van de KNCV

Uitgegeven
met hulp van



VRIJE UNIVERSITEIT

**SUBFACULTEIT DER SCHEIKUNDE
CHEMIEDIDACTIEK**

Inhoud:

	bladzij:
Personalialia	4
Arie Rip, Inleiding: Filosofie-armoede van de chemie?	5
Hans Deuss, Chemie: Reduktie van een discipline of een discipline van reductie ...?	11
Henk Zandvoort, De relatie tussen moderne natuur- en scheikunde	45
Paul van der Vet, De chemische atoomtheorie	65
Hans vermeeren, Chemische identiteit en moleculaire realiteit	81
Wim Hornix, De betekenis van het grondslagenonderzoek voor de filosofie en de didaktiek van de thermo- dynamica	97
Bart Gremmen, Witte raaf of eendagsvlieg? De filoso- fische achtergrond van chemische onderzoekspro- gramma's	123

Personalia:

Hans Deuss is chemicus, docent aan het Moller Instituut te Tilburg.

Bart Gremmen is wetenschapsfilosoof, werkt naast zijn banen aan de Sociale Academie Gelderland en de Centrale Interfaculteit KU Nijmegen aan een proefschrift over wetenschapsfilosofie (bij Derksen).

Wim Hornix is chemicus, gepromoveerd op een grondslagen-onderzoek van de thermodynamica, docent geschiedenis van de chemie, KU Nijmegen, en leider van het projekt Geschiedenis van de kleurstoffenchemie aldaar.

Arie Rip is chemicus en wetenschapssocioloog, thans verbonden aan de Universiteit van Amsterdam als hoogleraar wetenschapsdynamica.

Hans Vermeeren is chemicus, werkt naast zijn baan bij het Ministerie van Sociale Zaken aan een proefschrift over filosofie van de chemie (bij Ubbink).

Paul van der Vet is chemicus en wetenschapsfilosoof en rond een proefschrift af over element- en isotoopbegrip in historisch en filosofisch kader (bij Dorling en Rip).

Henk Zandvoort is chemicus en wetenschapsfilosoof, in oktober 1985 gepromoveerd aan de RU Groningen op een historisch onderzoek naar en wetenschapsfilosofische analyse van kernspinresonantie (NMR) in de natuur- en scheikunde.

Inleiding: Filosofie-armoede van de chemie?

door Arie Rip

Op de eerste bladzijde van elk hoofdstuk staat een aflevering van de strip over de pragmatische chemicus en de pedante filosoof, getekend door Edwin Kisman naar een idee van Barry Barnes en Arie Rip, en eerder gepubliceerd in Chemisch Magazine, oktober 1981.

INLEIDING

Waarom deze poging een bundel artikelen over filosofie en grondslagen van de chemie te publiceren en enige bekendheid te geven? Omdat in en om de chemie *filosofie-armoede* heerst: chemici verdiepen zich zelden in de grondslagen en de filosofie van hun vak, terwijl omgekeerd professionele wetenschapsfilosofen fysica of biologie als object kiezen en slechts bij uitzondering chemie.

Toch is de chemie interessant, niet alleen voor chemici zelf maar ook voor wetenschapsfilosofen. De relatie tussen macroscopische, waarneembare grootheden en microscopische grootheden, een fundamenteel probleem voor de gehele natuurwetenschap, komt in de chemie op een zeer directe wijze naar voren in de relatie tussen "stoffen" en "moleculen". Een andere filosofisch interessante kwestie, die van de verhouding tussen verschillende disciplines, speelt in de chemie op nadrukkelijke manier sinds de quantummechanica claimt alle chemische verschijnselen te kunnen verklaren en daarvoor een speciale sub- (of inter-?) discipline is ontstaan.

Reden genoeg dus om aandacht te gaan schenken aan de filosofie en de grondslagen van de chemie. Het gehoor dat wij willen bereiken is echter niet in de eerste plaats dat van professionele filosofen. Wij zijn zelf chemici (of chemici geweest) en zien andere chemici als belangrijke discussiepartners. Daarnaast proberen we een wisselwerking tussen de natuurwetenschappelijke discipline en de daarvoor relevante wetenschapsfilosofie op gang te brengen. De artikelen in deze bundel gaan daarom ook in op voor wetenschapsfilosofen belangrijke concepten en problemen.

De bijdrage van de filosofie aan de chemie is in de eerste plaats een verhelderende: door te rangschikken en te vertalen wordt nieuw licht geworpen op aard en structuur van de chemie. De filosofie beoogt ook een kritisch-uitzuiverende taak: het aantonen van wat onverantwoord is en het geven van richtlijnen hoe het beter kan. Dit op het gevaar af een pedante zeur te worden.

De filosofie-armoede van de chemie is misschien wel het gevolg van de pragmatische instelling van chemici, het zich niet willen storen aan pedant gezeur. De vooruitgang van de wetenschap is dan belangrijker dan haar fundering. In dit verband heeft Paul Dirac over funderingsproblemen gesproken als "Class One Difficulties", en gesteld dat fysici - laat staan chemici - zich daarover niet druk moeten maken. De uitdaging voor wetenschappelijk onderzoekers ligt juist bij "Class Two Difficulties": het verbeteren van de relatie tussen theorie en experiment.

Vanuit een ander perspectief heeft de wetenschapshistoricus en -filosoof Thomas Kuhn eenzelfde diagnose gesteld: de wetenschappelijk onderzoeker wil "puzzels oplossen" zoals die oprijzen bij werken in het kader van een bepaald paradigma voor onderzoek. De gefundeerdheid van het paradigma zelf hoeft niet steeds aan de orde gesteld te worden; dat blijkt immers vanzelf doordat puzzels op een bevredigende manier opgelost kunnen worden. Pas zodra dat niet meer lukt is het tijd naar een nieuw en beter paradigma te zoeken.

De praktijk van de wetenschapsbeoefening in het algemeen, niet alleen voor de chemie, lijkt dus filosofie-armoedig te zijn. Hetgeen overigens niet wil zeggen dat filosofie helemaal geen rol speelt. Met name zou men van impliciete wetenschapsfilosofische analyses kunnen spreken als over inconsistenties en incompatibiliteiten tussen theorieën en in vergelijking met de omvattende benadering (het paradigma) gedebatteerd wordt. Met name wanneer alternatieve concepties aanwezig zijn is filosofische problematiek en argumentatie aantoonbaar (zie bijv. Gremmens artikel in deze bundel of het isotopen-debat waarnaar Van der Vets artikel verwijst).

Deze overwegingen roepen een interessante vraag op: Is de huidige, relatief grote filosofie-armoede van de chemie een gevolg van het afwezig zijn van alternatieve concepties? Een vervolgens, zijn alternatieve concepties afwezig omdat de nu dominante conceptie zo goed is dat we niets anders nodig hebben? Of wordt de dominantie te weinig uitgedaagd, en continueert deze conceptie zich zonder op proef te worden gesteld?

In deze inleiding wil ik betogen dat het in elk geval denkbaar is dat er gaten, valkuilen en alleen provisorisch aangelegde dwarsverbindingen aan te treffen zijn in de funderingen van het imposante bouwwerk van de moderne chemie. Dat er feitelijk ook alternatieve concepties nodig zouden zijn, volgt niet automatisch. Dat hangt met name af van het al of niet optreden van verschijnselen die niet in de bestaande conceptie passen, die zich als het ware door de gaten heen naar boven weten te werken.

Twee onderwerpen zullen kort besproken worden: moleculen als centraal chemisch begrip, en de relatie van de chemie met andere disciplines. De artikelen in deze bundel werken verschillende punten nader uit.

De wetenschap chemie is gekenmerkt doordat ze zich richt op *moleculen in hun verscheidenheid*. Maar het centrale begrip molecuul is niet onproblematisch gegeven. Om te beginnen zijn er twee moleculen. Het molecuul van de lab-chemicus, dat hij in gedachten reacties ziet aangaan, andere moleculen aantrekken of afstoten, dat hij visualiseert in formules. De lab-chemicus werkt met een wereld van moleculen, niet alleen conceptueel, maar ook omdat hij er via zijn experimentele vaardigheden als het ware toegang tot heeft.

Daartegenover is er een quantummechanisch molecuul, dat niet alleen als een Cheshire Cat vervaagt tot waarschijnlijkheidsdichtheden van golf functies, maar volgens sommigen niet eens een structuur heeft (o.a. Woolley, zie de discussie in de artikelen van Deuss en Vermeeren). Op de status van quantummechanische inzichten in moleculen wordt in de artikelen nader ingegaan. Waar het hier om gaat is dat er sprake is van twee moleculen - alternatieve concepties dus. De chemie kan filosofische reflectie op dit punt eigenlijk alleen buiten sluiten door te stellen (of te doen alsof) de concepties in elkaar overlopen, "eigenlijk" op hetzelfde neerkomen.

Een volgend probleem is dat beide concepties zich op het micro-niveau richten. De labchemicus werkt echter niet met moleculen, al praat en denkt hij wel zo, maar met stoffen (al dan niet zuiver) en materialen. In de tijd van Kékulé was het daarom gebruikelijk aan atomen en moleculen geen eigen bestaan toe te kennen en formules en

structuren te hanteren als conventies of handige regels die orde brachten in het experimenteren met stoffen.

Tegenwoordig is men overtuigd van het bestaan (op de een of andere manier) van atomen. Een bekende manier om de inzichten in atomistische bouw van de materie duidelijk te maken is die van Eddington, die over twee tafels sprak: zijn "common sense table", vierkant en stevig, en zijn "scientific table" die "mostly emptiness" is. Door de gefundeerdheid van de inzichten in atomistische bouw van de materie wordt het gemakkelijk om op naief-realistische manier over moleculen en hun eigenschappen te spreken. In plaats van de "common sense materials" komen er dan "scientific compounds" die "just molecules" zijn. In grote delen van de chemie is het waarschijnlijk niet storend om over "benzeen" te spreken en zowel de macroscopische stof als het molecuul (veelal het eerste van de twee) te bedoelen. In de fysische chemie en de thermodynamica wordt men echter wel geconfronteerd met de problematische zijden van de overgang macro-micro. In dit verband is ook Hornix' artikel te zien over de relatie tussen statistische mechanica (uitgaande van het micro-niveau) en thermodynamica (uitgaande van het macro-niveau).

Dat er "Class One Difficulties" zijn in de chemie is nu wel duidelijk. Hoe we daar mee om moeten gaan is niet alleen een zaak van enkele in de filosofie geïnteresseerde chemici. De artikelen in deze bundel signaleren de moeilijkheden, pretenderen niet oplossingen te geven. Verder discussie, en met name ook koppeling aan empirisch interessante vragen is nodig.

Een andere zware kwestie voor elke filosofie van de chemie is de relatie met de fysica. Is de chemie het arme neefje van de fysica? En zo ja, wat betekent dat? Dat we naar een nog armer achterneefje, de biologie, moeten zoeken om chemisch gezag te vestigen?

In geschriften van fysici en van filosofen die zich op fysica oriënteren overheerst een sentiment van "All sciences are basic, but physics is more basic than others". Heel duidelijk komt dit naar voren in een verkenningsrapport, *Physics in Perspective* van de Amerikaanse National Academy of Sciences (1972): "Physics is the only science that puts such fundamental questions to nature"; "Physics is in many ways the parent of the other physical sciences, but the relation is a continually changing one". Naar de chemie toe betekent dit o.a.: "There is no reason to doubt, and voluminous evidence to show, that quantum mechanics and electromagnetic theory as now formulated provide a complete theoretical foundation for the understanding of the interactions between atoms and molecules." Sterker nog: "The last great contribution of physics to chemistry was quantum mechanics. For another such contribution there is no room, almost by definition of chemistry."

De reactie van de chemie op zulke uiteenzettingen is deemoedig instemmend. Een eigen status wordt soms verdedigd omdat "Chemistry is an extraordinarily useful science" (aldus een eerder verkenningsrapport, *Chemistry: Opportunities and Needs*, 1965). Meer to the point wordt de relatie tot de biologie gebruikt om een plaatsje onder de wetenschappelijke zon te claimen; hetzelfde rapport zegt het op wat gezwollen toon:

Chemistry is central among the fundamental experimental sciences,

lying as it does in the continuum between physics, on the one hand, and biology on the other. The transformation taking place in biology is one of the most dramatic scientific developments of our time, and the newest name added to its categories - molecular biology - is a tribute to that prime concept of chemistry, the molecule.

Kennelijk is de biologie een strategisch gebied dat "bezet" moet worden. Zo wordt het ook door anderen gevoeld. De fysici claimen de moleculaire biologie: "Men trained in physics have moved in recent years into biology and received Nobel prizes for their contribution to the elucidation to that science." (National Academy of Sciences, *Physics: Survey and Outlook*, 1966). En sommige biologen verzetten zich tegen de claims en tegen de naam moleculaire biologie die deze lijkt te rechtvaardigen. Waddington betoogt bijv. in 1961 dat "the greater part of the recent advances had dealt with entities which are not defined in chemical terms; for example, genes, cistrons, mutational sites, ribosomes, antibodies, endoplasmic reticulum ... and they have been studied predominantly by ... non-chemical methods." (*Nature*, 8 April 1961).

De status- en legitimatie-problemen van de chemie ten opzichte van de fysica zijn niet alleen interessant voor wetenschapssociologen en wetenschapsbeleidvoerders. Er spelen ook filosofisch intrigerende problemen, die bovendien voor chemici consequenties kunnen hebben. Centraal daarbij is de vraag naar de status van de quantumchemie, de sub-discipline die de brug tussen fysica en chemie die in principe aanwezig is moet omtoveren van blauwdruk en bruggehoofd in een goed begaanbare verbinding.

Dat hierbij het reductie-probleem (van een theorie of discipline tot een ander) speelt zal duidelijk zijn. Als de fysica op een bepaald moment zou zeggen "moleculen bestaan niet" (zoals eerder genoemde Woolley betoogde), komt het arme neefje dan in opstand omdat "that prime concept of chemistry, the molecule" in gevaar wordt gebracht? Wat zouden dan de intellectuele wapens zijn? Heeft de chemie eigen theorievorming, eigen eenheden van onderzoek?

Met deze vragen houden de meeste artikelen in deze bundel zich bezig of doen er uitspraken over. De lijn van de antwoorden is, niet verrassend voor chemici, dat chemie een eigen aard heeft. Dat leidt wel tot de vervolgvraag of deze eigen aard nader te karakteriseren valt. Hiermee houden met name de artikelen van Van der Vet en Vermeeren zich bezig.

Behalve voor filosofie en grondslagenonderzoek heeft de relatie tussen fysica en chemie, en met name de status van quantumchemie ook interesse voor het *chemie-onderwijs*. Hoe moet de chemische binding en de leer van orbitalen didactisch en wetenschappelijk verantwoord onderwezen worden? In de kolommen van *Faraday* en *Chemisch Weekblad/Magazine* hebben daarover forse discussies gewoed. In de artikelen zelf wordt op het onderwijs-aspect nauwelijks ingegaan, maar de implicaties zijn wel te trekken.

In het algemeen lijkt filosofisch en grondslagen-onderzoek waardevol te zijn voor onderwijs in de chemie. Hornix betoogt in zijn artikel zelfs dat (in elk geval voor de thermodynamica) het begrip bij de studenten bemoeilijkt wordt door onvoldoende realisering van de pre-

grondslagenkwesties.

Het laatste artikel van de bundel keert terug naar de beginvraag in deze inleiding, de filosofie-armoede van de chemie. In de historische case blijkt dat filosofische kwesties een rol spelen, zij het dat deze niet altijd zichtbaar gemaakt wordt in gepubliceerde artikelen. Dat betekent ook dat uit de huidige afwezigheid van filosofische argumenten in de literatuur niet geconcludeerd mag worden dat deze geen rol spelen. Het is misschien meer een zaak dat de argumenten in voorkomende gevallen expliciet gemaakt worden. Daaraan een bijdrage te leveren was het hoofddoel van de auteurs die deze bundel samenstelden.

Het zal duidelijk zijn dat een eerste poging niet volledig kan zijn; daar is ook niet naar gestreefd. Als lacunes zijn aan te stippen dat de relatie met de biologie niet geanalyseerd wordt en dat een aantal typisch chemische gebieden als bijv. synthese niet besproken zijn. Van de relatie met de biologie is het bovenstaande al aangetoond dat de "molecularisering" van de biologie een belangrijke ontwikkeling is. Wat dit betekent voor de chemie en de biochemie is niet eenvoudig filosofisch te analyseren. Om een voorbeeld te noemen: wat betekent de verschuiving van 'energie' naar 'informatie' als centrale categorie voor de mate waarin moleculaire biologie nog een duidelijk chemische component in haar grondslagen heeft?

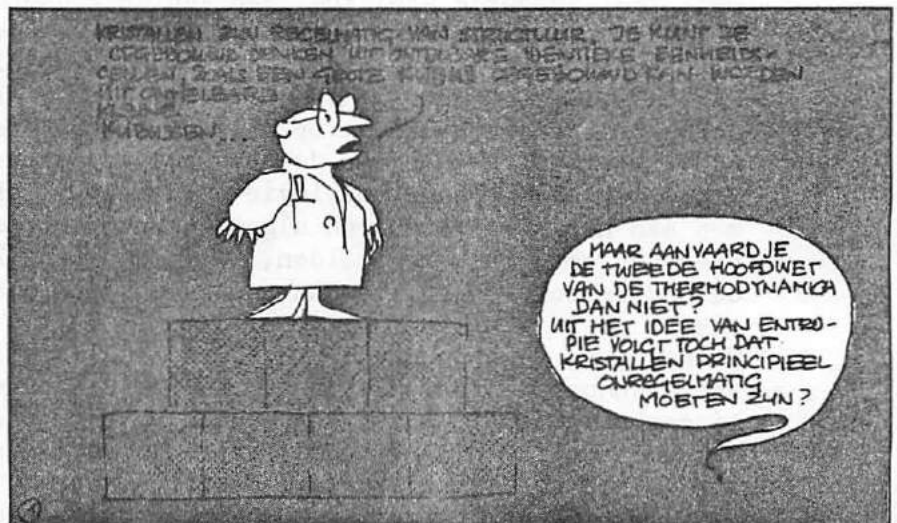
Binnen de chemie is de synthese belangrijk, maar merkwaardigerwijs hebben wetenschapsfilosofen zich nooit over de interessante vraag gebogen om wat voor methodologie het gaat bij synthetisch werk. Iets dergelijks kan gezegd worden over het zuiveren en opwerken van stoffen: essentieel voor succesvol werk, maar niet eenvoudig in te passen in op theorie-vorming en -rechtvaardiging georiënteerde wetenschapsfilosofie.

Er zijn meer interessante onderwerpen te noemen. De rol van spectroscopische gegevens in chemische argumentaties zou nader onderzocht moeten worden, evenals de rol van instrumentatie (zeker gezien de huidige ontwikkelingen op het gebied van automatisering). Ook over de onderwijs-aspecten en over de kennisoverdracht naar andere disciplines is meer te denken en te doen dan hier gebeurd is.

Deze lacunes vragen om opvulling, zo niet door de auteurs van deze bundel, dan toch door anderen. Of dat nu wetenschapsfilosofen of chemici zijn, waar het om gaat is dat er aandacht voor filosofie en grondslagen van de chemie komt.

Chemie: Reduktie van een discipline of een discipline van reductie ...?

door Hans Deuss



Chemie: Reduktie van een Discipline of een Discipline van Reduktie..?

Inhoud 1. Inleiding

2. Reduktie: een overzicht
3. Reduktie: een generalisatie
4. Chemie: reductie van een discipline ?
5. Chemie: een discipline van reductie ?

1. Inleiding

Begin jaren 60 trok een zekere Dr.P.C.Paardekooper door de Zuidelijke Nederlanden met een lezing, die de veelzeggende titel droeg: "Er zijn geen Belgen". De rellen, waarmee deze wetenschapper werd gekonfronteerd, waren begrijpelijk en voorspelbaar: het beetje eigen identiteit dat elke Belg koesterde werd hardhandig gereduceerd tot een franse resp. een nederlandse.

Deze bundel gaat over de grondslagen van de scheikunde. Maar, bestaat de scheikunde wel? Een vraag die vooraf zou moeten gaan aan dat grondslagen onderzoek, dan wel als meest vooraanstaande vraagstelling daarvan deel zou moeten uitmaken.

Er zijn wetenschapsfilosofen, die de chemie beschouwen als een onderafdeling van de natuurkunde of minstens als een veelbelovende kandidaat voor die niet geringe status. Popper (1) bijvoorbeeld:

'Physics and chemistry are not very different, and there seems no great difference in the kind of things to which they apply ...
It therefore would not be very surprising if the hopes, held for a long time, that chemistry can be reduced to physics, were to come true, as indeed they seem to be doing. '

Deze veel gehoorde stelling, één van de gedaanten waarin het Reduktionisme zich manifesteert, wordt zelden nader toegelicht of zorgvuldig onderbouwd. Het is een plausibele vooronderstelling, die veel wetenschapsfilosofen onder de leden hebben, en maakt dat ze spontaan de scheikunde en natuurkunde op één hoop vegen: het complex der anorganische natuurwetenschappen, de 'physical sciences', waaraan één set grondslagen en één methodologie worden toegeschreven. Eenmaal toegekomen aan het toelichten van algemeen wetenschapsfilosofische constructies aan konkrete voorbeelden, is de a priori kans op een greep uit de ondergeschoven chemie dan ook even klein als pakweg een uit de optika.

Toegegeven, de natuurkunde heeft een heel speciale charme voor de wetenschapsfilosoof. Haar theorieën zijn doorgaans zo exakt en formaliseerbaar, dat ze haast schreeuwen om het inzetten van abstrakte logica, verzamelingenleer, modeltheorie of andere snufjes uit de p.s.u. van de moderne wetenschapsfilosoof. Wanneer in een algemeen werk over de filosofie der natuurwetenschappen óók even aan de chemie geroken

wordt, maakt dat meestal een verplichte indruk: een nummertje Dalton of Lavoisier, en snel weer terug naar de glamour thema's rond Newton, Einstein en Schrödinger.

Toch zouden we het al te simpel stellen, indien we de wetenschapsfilosofie alleen maar een wat ongelukkig uitpakkende chronische verwaarlozing van de chemie verweten. Er is ook een zekere neiging te bespeuren deze verwaarlozing te rechtvaardigen door hem weg te redeneren. Als de chemie aan de orde wordt gesteld, is dat niet zelden in het kader van een poging de autonome status van de gehele chemie als discipline, of het autochtone karakter van een individuele chemische theorie te ondergraven, door ze te reduceren tot resp. de fysika of een fysische theorie. Naar dit soort akties, waarin de chemie of een van haar geesteskinders de passieve rol speelt in het reductiespel, verwijst de eerste helft van de titel boven dit verhaal: Chemie, reductie van een discipline..?

Maar het kan ook andersom. De chemie in een aktieve reductie rol zien we succesvol aan het werk in het terugbrengen van de bonte wereld van stoffen en reakties tot een korpusculaire, mechanistische onderwereld, of is soms betrokken bij gewaagde claims als de reduceerbaarheid van de hele genetica tot de chemie van de waterstofbrug, of van zowat alle dementieverschijnselen tot simpelweg een tekort aan cyanocobalamine.

Wat verstaan we nu precies onder de "reductie" van het ene wetenschappelijk, theoretisch of materiëel systeem tot een ander?

Sektie 2 (Reduktie: een overzicht) geeft een korte samenvatting van de ontwikkeling, die de betekenis van dit wetenschapsfilosofisch begrip in de loop der jaren heeft ondergaan. Helaas is er vrijwel alleen werk verricht aan de onderlinge reduceerbaarheid van theorieën (waardoor "theorie-reductie" wat pleonastisch is gaan klinken). Aanvankelijk werd onder theorie-reductie eenvoudig verstaan het afleiden of verklaren van de ene theorie uit de ander. Later ontstonden er reductieschema's, waarvan de essentie werd gevormd door subtiële mathematische relaties tussen de modellen van beide theorieën. Onvrede met het nogal geforceerde karakter van de courante reductieopvattingen was de aanleiding tot het voorstellen van een generalisatie:

Sektie 3 (Reduktie: een generalisatie) geeft een globale schets van een reductiemodel, dat zich enigszins ontworstelt aan de heersende formalistische terreur en, mede daardoor, een ruimer toepassingsdomein krijgt: naast de traditionele reductieobjecten, de theorieën, kunnen dan ook disciplines en materie nivo's in het reductiespel worden betrokken.

Als een wezenlijk kenmerk van elke reductie benadrukken we dat het een soort driehoeksrelatie is, tussen de twee reductiepartners én de instantie die de reductie tot stand brengt. Ter illustratie drie karakteristieke voorbeelden van mogelijke reductieclaims:

- a. Het fenomenologisch nivo is te reduceren tot het korpusculair nivo door de chemische structuur theorie;
- b. De chemische structuur theorie is te reduceren tot de kwantummechanika door de natuurkunde;
- c. De chemie is te reduceren tot de natuurkunde door de wetenschapsfilosofie;

In deze drie voorbeelden kristalliseert een soort protokolzin uit van de vorm: "Systeem S' is te reduceren tot systeem S door instantie I", die we straks, in de formele versie van ons reductiemodel, terugzien als de formule:

$$S' \rho S (I)$$

Met een knipoog naar de latijnse grammatika, dopen we S' het "reducendum", S het "reducens" en I de "reduktor".

Naar het type systeem, dat het domein van de betreffende reducerende instantie bevolkt, onderscheiden we drie categorieën:

- materie(nivo) reductie, door een theorie;
- theorie reductie, door een discipline;
- discipline reductie, door de wetenschapsfilosofie;

Uiteraard liggen de domeinen en kompetentie grenzen niet zo scherp als we in dit schema suggereren: het zijn per categorie vaak nogal marginale figuren die zich met het reductiewerk bezighouden: voornamelijk grondslagen onderzoekers en theoretici met een filosofische instelling.

Een nuttig onderscheid, zeker in een verhaal met een ietwat emancipatoire lading, kan nog gemaakt worden tussen interdisciplinaire en intradisciplinaire reducties. In het eerste geval is er sprake van twee reductiepartners uit verschillende disciplines: grensoverschrijdende reductie dus. In het tweede geval komen beide partners uit dezelfde discipline. Zo is de eventuele reductie van de klassiek chemische structuurtheorie tot de kwantumchemische structuurtheorie nog een geval van intradisciplinaire reductie, terwijl we de reductie van die kwantumchemische theorie tot de kwantummechanika zelf als een interdisciplinaire reductie moeten aanmerken.

Sektie 4 (Chemie: reductie van een discipline?) is gewijd aan reducties waarin chemische systemen de passieve rol, van reducendum, spelen, met als reductiepartner een niet-chemisch, meestal fysisch, reducens: interdisciplinaire reducties dus. Bijvoorbeeld van de hele chemische discipline, van een enkele chemische theorie of van een traditioneel chemisch materienivo. En passant komt het misverstand ter sprake, dat reductie van de meest vooraanstaande chemische theorieën automatisch de reductie van de hele chemie zou impliceren.

Sektie 5 (Chemie: een discipline van reductie?) tenslotte behandelt reducties met een chemisch systeem als aktieve partij, namelijk als reduktor of als reducens. Omdat we ons bovendien in deze sectie de beperking opleggen dat ook het te reduceren systeem chemisch van aard is, betreft het steeds intradisciplinaire reducties. Uiteraard kan de chemie ook reducerend actief zijn in interdisciplinaire zin, bijvoorbeeld bij de reductie van de hele biologie tot de chemie, of van de biologische celtheorie tot de chemische structuurtheorie, maar dergelijke waaghalzerij laten we voorlopig liever over aan de bevoegde instanties, zoals het grondslagenonderzoek van de biologie.

2. Reduktie: een Overzicht

Zowel de historische ontwikkeling als het hedendaagse panorama van de natuurwetenschappen geven de sterke suggestie van een diepe samenhang tussen de betrokken disciplines, deeldisciplines, theorieën en thema's van onderzoek. Wetenschapsfilosofen proberen al vele jaren deze vage intuïties van verwantschap en afstamming te konkretiseren te systematiseren en te vangen in harde concepten en relaties. Doel is te komen tot een betrouwbare beschrijving en verklaring van de indruk van de natuurwetenschap als één familie van disciplines, de mechanica als één kaskade van theorieën, en de materie als één toverbal van ontologische nivo's. In het verlengde hiervan ontstaat het vermoeden dat er sprake is van een zodanige hiërarchische ordening binnen zo'n kollektie, dat de meer fundamentele elementen ervan het sukses, de inhoud en de eigenschappen van de overige zouden kunnen verklaren of zelfs impliceren.

Aldus ontstond het reductie concept: in de kategorie 'disciplines' zou de chemie te reduceren zijn tot de fysika, van de 'theorieën' de klassieke mechanica tot de kwantummechanica, en bij de 'materiebouw' het fenomenologisch nivo tot het moleculaire nivo. Van deze drie reductie varianten heeft er zich slechts één kunnen ontwikkelen tot een vast kernthema van de wetenschapsfilosofie: de 'inter-theorie' reductie. Dit komt waarschijnlijk omdat theorieën, in tegenstelling tot disciplines of materiële systemen, heel vaak formele objecten zijn en daardoor eenvoudiger toegankelijk voor het traditionele lancet van de wetenschapsfilosoof: de logische analyse.

De noties " theorie T' is reduceerbaar tot theorie T " en " theorie T' is verklaarbaar door theorie T " golden aanvankelijk grofweg als synoniem. Deze voor de hand liggende koppeling, of interpretatie, leidde ertoe dat het begrip reductie een nieuwe, technische betekenis kreeg als gevolg van de nadere toespitsing in betekenis, die het beriep verklaring in het tweede kwart van onze eeuw onderging. We doelen hier op de bloeiperiode van het logisch positivisme. Enkele van de vele vruchten die deze stroming droeg waren de 'Studies in de Logic of Explanation', van Hempel en Oppenheim (2) Hun beroemde deduktief-nomologische model van verklaring komt er in het kort op neer, dat 'explanandum' E verklaard is, zodra het logisch volgt uit de conjunctie van een of meer algemene wetmatigheden, L, en feitelijk optredende konditie(s), C :

$$L \wedge C \implies E$$

Deze identifikatie van verklaren met deduktief impliceren is achteraf nogal dun gebleken en het heeft niet lang geduurd voor algemeen werd ingezien dat de wetenschappelijke verklaring van verschijnselen doorgaans volgens een heel wat subtielere argumentatie procedure verloopt. Dat dit deduktief-nomologisch recept ook als model zou kunnen dienen voor de filosofische verklaring van theorieën is wat langer voor mogelijk en wenselijk gehouden, een idee dat de basis zou vormen voor de inmiddels klassieke these van inter-theoretische reductie, vooral ontwikkeld door Nagel (3). Zeer in het kort is diens reductie schema samen te vatten tot:

Theorie T' is gereduceerd tot theorie T,
als er een set reductie voorwaarden, R, is gevonden zó
dat T' afleidbaar is uit de conjunctie van T en R :

$$T \wedge R \implies T'$$

De set reductie voorwaarden, R, regelt twee zaken:

- a. Niet zelden figureren in de 'sekundaire' theorie, T', begrippen, die in de 'primaire' theorie niet meer voorkomen. De brugprincipes uit R definiëren deze begrippen dan alsnog in termen van T.
Een paar voorbeelden:
 - i. de reductie van de fenomenologische thermodynamika T' tot de statistische mechanika T vergt dat er enkele bruggen worden geslagen van het makroskopisch domein van de eerste naar het mikroskopisch domein van de tweede, waaronder de definitie:
de temperatuur in T' = de gemiddelde kinetische energie der deeltjes in T
 - ii. de reductie van de Lewis theorie der chemische binding T' tot de kwantummechanische Valence Bond theorie T loopt via de identifikatie:
bindingsstreepje in T' = spingekoppeld orbitalpaar in T
- Als dergelijke domein-domein korrelerende brugprincipes nodig zijn, spreekt men van heterogene reductie.
- b. Om de 'primaire' theorie T te laten overgaan in 'sekundaire' theorie T', is het vaak nodig dat restriktie kondities uit R het waardenbereik van een of meer parameters drastisch terug schroeven.
Weer twee voorbeelden:
 - i. de relativistische mechanika zou overgaan in de klassieke mechanika, als we zeer lage snelheden kiezen of de lichtsnelheid 'naar oneindig laten gaan'.
 - ii. De van der Waals gaswet gaat over in de Ideale gaswet, als we de beide van der Waals konstanten gelijk aan 0 stellen.

Als op deze manier de ene theorie een soort grensgeval is van de andere, spreken we van benaderende reductie.

Op het eerste gezicht is dit klassieke reductie schema erg plausibel. Het werd dan ook vrij snel populair, mede dank zij goed gekozen voorbeelden. Toch heeft het, in deze simpele vorm, zijn beste tijd gehad, vooral nadat het door Feyerabend (4) ongenadig onderuit is gehaald. In essentie zegt het namelijk: reduceren is deduceren, wat aldus tot een dodelijke paradox leidt:

De interessantste gevallen van theorie reductie zijn die, waarin het reducens T een verbetering of wezenlijke korrektie is ten opzichte van het (vaak oudere) reducendum T'. Op een aantal beslissende punten zullen ze elkaar dus tegenspreken. Tegelijkertijd eist het klassieke reductie schema echter, dat T' logisch uit T moet volgen, zodat

hun konklusies elkaar juist nimmer zouden mogen tegenspreken!
De mogelijke tegenwerping dat die tegenspraak via reductie voorwaarden R, als het ware van buitenaf, wordt geïntroduceerd, helpt ons weinig verder: dan zijn dus T en R met elkaar in strijd en is de konjunctie $T \wedge R$ bij voorbaat onwaar.

Een voorbeeld:

In een poging de klassieke mechanica te reduceren tot de kwantummechanica is te overwegen als restrictie konditie de konstante van Planck gelijk aan 0 te stellen (om aldus de onzekerheidsrelaties "op te lossen"). Helaas leidt " $h=0$ " in konjunctie met de Schrödinger vergelijking tot onzin, nl. de eliminatie van de kinetische energie.

De logika is onverbiddeijk: verklarende reductie is niet simpelweg gelijk te stellen met logische afleiding.

Om het klassieke schema, althans naar de vorm, nog te redden, hebben Hempel, Nagel, e.a. er de deduktivistische angel uit gehaald en eisen nu niet meer dat $T \wedge R$ precies, maar nog slechts ongeveer T' hoeft op te leveren. Anders gezegd: alle (interessante) reducties zijn benaderende reducties.

Bij voorbeeld:

Een traditionele leerboek-route van de kwantummechanica naar de klassieke mechanica loopt via de restrictie tot zeer grote kwantumgetallen: hoe groter deze zijn, hoe sterker de kwantummechanica de klassieke mechanica gaat benaderen (Bohr's korrespondentie principe), zonder daar ooit echt aan gelijk te worden.

Het klassieke schema wordt dus geamendeerd tot een twee-staps procedure:

$$1^e \quad T \wedge R \implies T'_*$$

$$2^e \quad T'_* \approx T'$$

Waarschijnlijk zal een niet-logikus dit verwelkomen als een realistische verbetering van het beschrijvend vermogen van het klassieke reductie model, de logikus evenwel zal streng blijven vaststellen, dat de stikt deduktieve status hiermee onherroepelijk van de baan is: T en T' zijn niet meer door een ononderbroken keten van afleidbaarheids tekens met elkaar verbonden!

De zwakke plek in dit intuïtief aantrekkelijke maar hybride schema is het " $\approx$ " - teken: wat bedoelen we precies als we zeggen dat twee theorieën bij benadering of asymptotisch aan elkaar gelijk zijn? Formeel gezien is een theorie een verzameling proposities, dus een geheel waaraan de logika slechts één uit twee diskrete waarheidswaarden kan toekennen: waar of onwaar, en helaas niet zoiets als 'bijna waar'. In de wiskunde is echter het begrip 'benaderen' wel op verschillende plaatsen exakt geformaliseerd, bij voorbeeld in de topologie, de analyse en de modeltheorie. De meeste moderne pogingen om het vage idee van benaderende reductie hard te maken, baseren zich daar heel handig op door theorieën niet meer logisch maar wiskundig te representeren, met behulp van objecten die zijn in te bedden in topologische of metrische ruimten, zodat er begrippen als continuïteit en limiet op van toepassing worden.

a. De meest rechtstreekse manier om dit te doen is voorgesteld door Kemeny en Oppenheim: zij representeren een theorie door de verzameling reële getallen, die erdoor aan haar observabelen worden toegekend. Als afstandsmaat tussen twee theorieën kan dan de mate van numerieke overeenkomst tussen hun respektieve getalsverzamelingen genomen worden. (5) Er kleven een paar bezwaren aan dit voorstel:

- Als nabijheidsmaat funktioneren theoriegebonden kriteria, zoals overeenstemming binnen de meetnauwkeurigheid, in plaats van algemene theorie-invariante maatstaven;
- De pathologische situatie is niet uitgesloten, dat twee qua formalisme totaal verschillende en niet verwante theorieën toch tot elkaar gereduceerd verklaard moeten worden, omdat ze numeriek-empirisch niet onderscheidbaar blijken: een weliswaar veelzeggend maar weinig verklarend geval van reductie!

b. Een heel wat subtieler maar ook aanzienlijk gekompliceerder reductie schema is door de zgn. strukturalisten ontwikkeld (Sneed, Balzer, Ludwig, e.a. (6)). Zij representeren een theorie door de verzameling mathematische modellen, die ermee gekonstrueerd kunnen worden bij de beschrijving en verklaring van die fysische verschijnselen en structuren, waarvoor de theorie bedoeld is. Het probleem van het klassieke schema, dat de te reduceren theorie als het ware buiten het deduktieve bereik ligt van de andere theorie, keert in de strukturalistische schema's terug in een verzamelingtheoretische gedaante: de modellen van de te reduceren theorie vormen geen deelverzameling van de modellen-kollektie van de theorie, waartoe zou moeten worden gereduceerd. Het geval van benaderende reductie is nu echter zeer scherp te definiëren, omdat - geheel analoog aan de continue getalruimtes in de analyse - het in de wiskundige modeltheorie mogelijk is continue modelruimtes op te stellen, waarin begrippen als uniformiteit en limiet exakt zijn te definiëren. Theorie T' heet in dit verband benaderend gereduceerd tot theorie T, als alle modellen van T' "grenzen" aan die van T, dat wil zeggen: bij elk model van T' is een rij modellen van T te vinden zó dat de limiet van die rij gelijk is aan dat model.

Een voorbeeld:

Bij de reductie in deze trant van de klassieke mechanika tot de kwantummechanika dien je eerst van elk der beide theorieën de volledige ruimte van al hun mathematische modellen te konstrueren. In de "kwantum-ruimte" zal de konstante van Planck, h , optreden als een lopende parameter, echter steeds groter dan 0. Het is dan de kunst bij elk klassiek model M' een reeks kwantum modellen $M(h)$ te vinden zó, dat deze reeks voor $h \rightarrow 0$ convergeert naar M' . Elk model M' is dus zelf niet meer kwantummechanisch maar klassiek, terwijl het wél uit die kwantummechanika "gegenereerd" kan worden.

Ook van deze "strukturalistische" aanpak geven we twee nadelen:

- Het is een uiterst technische en formalistische procedure, waarbij, afhankelijk van de "school", heel wat geavanceerde modeltheorie, topologie, formele logika, algebraïsche categorie-theorie en soms zelfs niet-standaard analyse wordt aangesleept. Je krijgt de indruk dat in het klassieke schema het duiveltje van de logische paradox moet worden uitgedreven met de Beëlzebub van een topzware wiskundige machinerie, die theorieën representeert door modeltheoretische karikaturen, waar ze vakinhoudelijk of intuïtief nog amper in te herkennen zijn.
- Ook nu dreigt in beginsel de mogelijkheid van pathologische reducties. De link van de ene naar de andere theorie loopt immers

via hun mathematische modellen, dat wil zeggen formele structuren, waarvan de empirische interpretatie op zichzelf nog open is. Nu is de kans op een onbedoelde, accidentele kongruentie of isomorfie tussen twee hooggestructureerde modelverzamelingen natuurlijk academisch klein vergeleken bij een tweetal geordende getalverzamelingen, maar principiëel blijft het een zwak punt.

Welke positie kiezen we nu na bovenstaand kritisch overzicht?

In de eerste plaats achten we zowel het klassieke als de moderne programma's van theoriereductie tē beperkt van opzet en visie, gekenmerkt als ze worden door een haast dwangmatig najagen van het ideaal een streng analytisch, deduktief verband tussen de reductiepartners aan te tonen, hoopvol porrend tussen de logische of modeltheoretische residuën die na een filosofische destillatie van de theorieën overblijven - waarbij inderdaad de moderne varianten het asymptotisch karakter van dit streven spitsvondig rationaliseren -, terwijl wordt geabstraheerd van de vele uiterst interessante historische, heuristische, wetenschapsdynamische en andere "kausale" intertheorie-relaties, die mede het idee en de mogelijke relevantie van het reductie-koncept gesuggereerd hebben. We mogen bovendien niet vergeten dat lang niet alle, overigens respectabele, theorieën zóver te axiomatiseren of te formaliseren zijn, dat ze zinvol voor modeltheoretische behandeling in aanmerking komen. Van de wetenschapsfilosofie mag toch verwacht worden, dat zij een model ontwikkelt dat óók in staat is de intertheoretische korrespondenties te helpen analyseren binnen bijvoorbeeld de stamboom van de nogal informele en vaak weinig consistente zuur-base theorieën.

Dit pleidooi voor een wat informeler en minder steriel reductie-koncept brengt ons bij een tweede punt van kritiek: het domein van de reductie-analyse is in de standaard opvattingen ten onrechte verschaald tot uitsluitend theorieën, zoals gezegd vooral onder invloed van het maar beperkte bereik van het ontwikkelde deduktivistische instrumentarium. We willen weer zinvol kunnen praten over de onderling-reductie van niet alleen theorieën, maar ook disciplines of materiële systemen. De instanties, die zich met reductie onderzoek bezig houden, hoeven dan niet meer uitsluitend wetenschapsfilosofisch te zijn: discipline-reductie, bijvoorbeeld van de chemie tot de fysika, valt nog onder het grondslagenonderzoek; materie-reductie daarentegen, bijvoorbeeld van stofeigenschappen tot molekuuleigenschappen, ligt volledig binnen het vakwetenschappelijk onderzoek; theorie-reductie zal echter, afhankelijk van de inter- resp. intra-disciplinaire status, zowel grondslagen- als vakwetenschappelijk onderzoek kunnen vergen.

Samenvattend komen onze bezwaren tegen de bestaande reductie-modellen hierop neer, dat ze in twee opzichten nodeloos exclusief zijn:

- a. Van alle denkbare systemen mogen alleen de conceptuele systemen, de theorieën, meedoen;
- b. Van de theorieën komen alleen de formaliseerbare theorieën, de mechanika's, in aanmerking.

In de volgende sectie schetsen we de contouren van een breder reductie schema, dat exakt definiëerbaar is, maar toch ruimte biedt voor reductiestappen die geaccepteerd informeel zijn. Het is beslist geen breuk met de boven beschreven modellen: alle succesvolle analyses van bijvoorbeeld de strukturalisten kunnen dankbaar worden geassimileerd, maar wel als deelaspecten in een veel ruimer kader.

3. Reduktie: een generalisatie

3.1 Inleiding

Het is beslist niet de bedoeling om in deze sekte, in aansluiting op de eerder besproken klassieke en moderne reductieschema's, de zoveelste nieuwe, concurrerende variant voor te stellen. Met behoud van en respect voor de elders behaalde resultaten, willen we slechts het reductiekoncept zodanig generaliseren en informaliseren, dat ook correspondenties tussen niet-theorieën c.q. niet-formele systemen binnen analyse bereik komen.

We stellen ons evenmin ten doel het complexe verschijnsel van reduceerbaarheid te verklaren of uit iets diepers af te leiden: het gaat er slechts om een gestructureerde taal te ontwikkelen, waarin een breed scala van reductie casus en claims binnen dezelfde context te beschrijven is.

Een centraal punt wordt het representatieprobleem. Zodra we het gevoel krijgen dat het ene systeem wellicht tot het andere is te reduceren, gaan we op zoek naar een conceptueel verband, niet uiteraard tussen die systemen an sich, maar tussen conceptuele abstrakties of modellen ervan: hun respectieve representaties. Om ons van dit vitale onderscheid tussen systeem en representatie permanent bewust te blijven, dient de volgende notatie afspraak:

$[S] :=$ "een representatie van systeem S "

Wat verstaan we nu precies onder een "systeem" resp. een "representatie"?

- i. Met de primitieve term systeem duiden we elk geheel aan, dat op eenduidige wijze, praktisch of theoretisch, is te onderscheiden van een omgeving.
- ii. Onder een representatie van een systeem verstaan we een weergave van de wezenlijke of karakteristieke kenmerken. Het is een model, een abstraktie, en dus principiële inkompleet. Daarmee is het tevens een beoordeling van het systeem, omdat er voor gekozen wordt bepaalde eigenschappen weg te laten als irrelevant of interessant. Al zullen we steeds streven naar zo formeel mogelijke representaties, zodat het geschikte objecten worden voor analytische argumentatie, het opstellen zelf van een representatie is beslist géén logisch proces! Het is een grotendeels intuïtief geleide of op oudere representaties geïnspireerde daad van constructie en heeft in beginsel de status van een voorstel, voorgelegd aan de discussiepartners, vakgenoten aan wier "professioneel oordeel" wordt overgelaten of ze er zichzelf c.q. het systeem voldoende in herkennen.

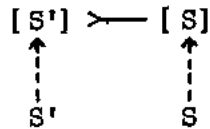
Dit onderscheid tussen systeem en systeemrepresentatie ontbindt de procedure, waarin het ene systeem wordt gereduceerd tot het andere, in drie deelprocedures:

- a. het opstellen van een representatie van het eerste systeem;
- b. idem, voor het tweede systeem;
- c. het reductief inbedden van de eerste representatie in de tweede.

Achter de bewering: systeem S' is gereduceerd tot systeem S ,

te symboliseren door: $S' \rho S$,

gaat dus een complexer verband schuil, dat we schematisch weergeven als:



waarin $S \dashrightarrow [S]$ staat voor het opstellen van een representatie, en $[S'] \supset [S]$ het inbedden van de eerste in de tweede representatie voorstelt.

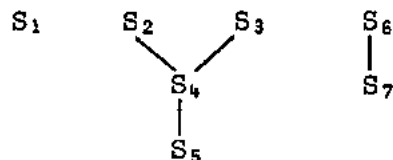
3.2 De Reduktieve Verzameling als reductie objekt

Het merendeel van de bekende reductieschema's heeft steeds betrekking op slechts twee geselecteerde systemen. Wij stellen de volgende verruiming in optiek voor: elke reductierelatie is in principe een relatie in de verzameling-theoretische zin des woords. Als objekt van onderzoek fungeert dan een zogenaamde reduktieve verzameling:

$$\Sigma = \{S, S', S'', \dots\} ,$$

waarbinnen de reductie relatie formeel bestaat uit een verzameling geordende tweetallen (S', S) , waarvan het eerste systeem, S' , is gereduceerd tot het tweede, S .

Dit is voor de verzameling als geheel handig weer te geven in de vorm van een diagram. Neem als voorbeeld een 7 systemen omvattende verzameling, $\{S_1, S_2, \dots, S_7\}$, waarbinnen zowel S_2 als S_3 zijn gereduceerd tot S_4 , S_4 op zijn beurt tot S_5 en verder S_6 tot S_7 is gereduceerd. Dit zou het volgende plaatje leveren:



Duidelijk blijkt hieruit dat een reductierelatie in principe aanleiding zal geven tot geïsoleerde klusters.

We postuleren nu dat een reductie relatie altijd transitief is. Dat wil zeggen:

Als systeem S'' is gereduceerd tot systeem S'
en systeem S' is op zijn beurt gereduceerd tot S
dan geldt:
systeem S'' is gereduceerd tot systeem S .

In formule vorm kontraheert dit postulaat tot:

$$(S'' \rho S' \wedge S' \rho S) \Rightarrow S'' \rho S$$

We proberen hierin het hiërarchische karakter te vangen van de reductie relatie: als bijvoorbeeld de biologie te reduceren zou zijn tot de chemie, en de chemie tot de fysika, dan moet de biologie tot de fysika te reduceren zijn.

Het gaat er dus om onze optiek uit te zoomen van een afzonderlijk tweetal naar een heel veld van systemen, waarbinnen de reductie-relatie een netwerk vormt, waaraan nog de nodige geïsoleerde systemen en systeemklusters ontsnappen. Een reductie programma is dan te zien als een systematische poging dergelijke elementen alsnog binnen één reductief verband te brengen.

We gaan aan de slag in drie reductieve verzamelingen, te weten:

- a. de verzameling Δ van alle disciplines:

$$\Delta = \{D, D', D'', \dots\}$$

- b. de verzameling Θ van alle theorieën:

$$\Theta = \{T, T', T'', \dots\}$$

- c. de verzameling $\mathcal{M}$ van alle materie nivo's:

$$\mathcal{M} = \{M, M', M'', \dots\}$$

Een programma is natuurlijk ambitieuzer naarmate de reductieverzameling, waarop het zich richt, meer omvattender is. In de praktijk is het verstandig de kans op succes te vergroten, door eerst maar eens het reductief karakter van een deelverzameling te onderzoeken. Bijv. alleen de relatie tussen resp. de natuurwetenschappelijke disciplines, of de fysisch-chemische theorieën, of de submikroskopische materie nivo's.

3.3 Het Generatief Systeem als reductie partner

De reductie relatie zal straks inhoudelijk gedefiniëerd worden als een die slechts mogelijk is tussen zgn. generatieve systemen. Deze beschikken over een "groeivermogen", dat blijkt uit de gestage produktie van min of meer zelfstandige subsystemen. Alle reeds gevormde, alsmede elk nieuw gevormd subsysteem, blijven deel uit maken van het geheel. Een generatief systeem denken we ons opgebouwd uit een evoluerend netwerk van onderling verbonden elementen, die, gedeeltelijk via elkaar, voortkomen uit tenslotte één fundament.

3.3.1 Het Generatief Systeem: formeel.

Een generatief systeem is te representeren als een verzameling subsystemen, waartussen een zgn. generatieve relatie bestaat. Zij S zo'n generatief systeem, dan schrijven we:

$$[S] = \{B, R_1, R_2, R_3, \dots\} = \{B, \mathcal{R}\}$$

met: $B =$ de basis,

en $\mathcal{R} = \{R_1, R_2, \dots\} =$ de kollektie realisatie van die basis.

Via generatieve relatie γ zijn alle realisaties, al dan niet via elkaar, met de basis gerelateerd:

elke realisatie is uit de basis te genereren.

Daartoe moet ook deze generatieve relatie transitief zijn, dat wil zeggen:

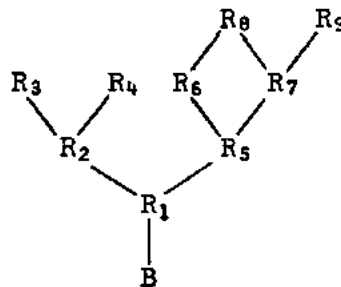
als $R_2 \gamma R_1$ staat voor "realisatie R_2 is te genereren uit realisatie R_1 ",

en $R_1 \gamma B$ staat voor "realisatie R_1 is te genereren uit de basis B ",

dan komt de transitiviteit van γ neer op:

$$(R_2 \gamma R_1 \wedge R_1 \gamma B) \Rightarrow R_2 \gamma B.$$

Het diagram van zo'n generatief geordend systeem heeft, ten gevolge van de aanwezigheid van een unieke, alles genererende, basis een karakteristieke gedaante. Bijv.:



Een aldus geordende verzameling noemen we een waaiër.

Tenslotte een notatie afspraak:

De verzameling mededelingen, die samen vastleggen dat elke realisatie uit de basis is te genereren:

$$R_1 \gamma B, R_2 \gamma B, R_3 \gamma B, \dots$$

korten we af tot:

$$R \gamma B.$$

3.3.2. Het Generatief Systeem: inhoudelijk.

De abstrakties "basis" en "realisatie" krijgen in de drie onderscheiden soorten generatief systeem de volgende konkrete invulling:

<u>generatief systeem</u>	<u>basis</u>	<u>realisaties</u>
discipline	grondslagen	deeldisciplines
theorie	hypothesen	deeltheorieën
materie nivo	fundamenten	aggregaten

Het mechanisme, waarmee de realisaties gegenereerd worden, is voor deze drie systeemtypen natuurlijk niet hetzelfde. In alle gevallen geldt echter dat het, direkt of indirekt, genereerbaar zijn van een gegeven realisatie uit de basis betekent, dat die realisatie daarop te baseren, dat wil zeggen daaruit te ontwikkelen, te deduceren, te konstrueren danwel ontstaan te denken is. Zuivere deduktie is dus slechts één van de mogelijkheden, en vaak wordt het pas echt interessant als er ook inductieve, konstruktieve, esthetische, fysische of zelfs sociale factoren een rol spelen. Eis is slechts dat de re-

gels van dit generatief proces vastliggen in de systeembasis. Bij het opstellen van een representatie moet voldaan worden aan de bewijsplicht dat in die zin elke realisatie via een continue en goed gedokumenteerde link verbonden is met de basis.

Globaal zijn in elke basis twee componenten te onderscheiden, die van elke realisatie resp. het "wat" en het "hoe" regelen:

- a. in de grondslagen van een discipline: het domein, resp. de methodologie;
- b. in de hypothesen van een theorie: de postulaten, resp. de redeneerregels;
- c. in de fundamenteën van een materienivo: de componenten, resp. de mechanika.

Tenslotte: realisaties die slechts weinig stappen van de basis af zitten, noemen we basaal; aan de rand van de generatieve waaier zitten de meer perifere realisaties. Hieronder geven we, per type systeem, een voorbeeld plus twee mogelijke gevallen van zo'n basale resp. perifere realisatie:

Type Systeem	Voorbeeld	Basale Realisatie	Perifere Realisatie
Discipline	Chemie	Fysische chemie	Biochemie
Theorie	Kwantumtheorie	Dirac theorie	Hückel theorie
Materienivo	Molekulaair nivo	Atoom	Ribosoom

3.4 De Reduktie relatie

In elkaar schuiven van de konstrukties uit § 3.2 en § 3.3 levert het beeld op van een reductieve verzameling, als een kollektie generatieve systemen, die stuk voor stuk worden gerepresenteerd door een basis met een set daaruit gegenereerde realisaties:

$$\begin{aligned}
 \Sigma &= \{ S, S', S'', \dots \} \\
 [S] &= \{ B; R_1, R_2, R_3, \dots \} \\
 [S'] &= \{ B'; R'_1, R'_2, R'_3, \dots \} \\
 &\vdots
 \end{aligned}$$

De volgende definitie vormt nu de kern van het reductiemodel:

Systeem S' is gereduceerd tot systeem S , als:

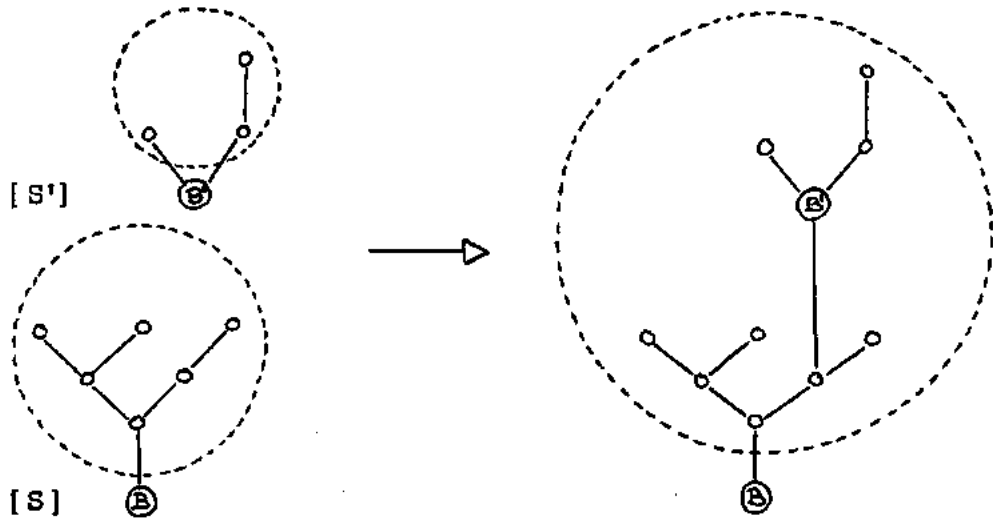
- i. S' en S beide generatief zijn;
- ii. De basis van S' wordt gegenereerd door die van S .

Voor de liefhebbers luidt dit in formulevorm:

$S' \rho S$, als:

- i. $[S'] = \{B', R'\}$ $[S] = \{B, R\}$
 met $R' \gamma B'$ én met $R \gamma B$
- ii. $B' \gamma B$.

Het komt er dus op neer, dat er sprake is van reductie, zodra is aangetoond dat de basis van het te reduceren systeem een realisatie is van de basis van het andere systeem. Of reductie daarbij gezien moet worden als een status verlaging dan wel een promotie van het reducendum, is vooral een kwestie van persoonlijke smaak. Op representatienivo wordt het in elk geval als "deelwaaijer" opgenomen in het reducens, wat onderstaand plaatje enigszins probeert te visualiseren:



Een reductie programma is voltooid, als tenslotte alle systemen van een gegeven reductieve verzameling onder één reductie relatie zijn gebracht. In het meest utopische geval is dan de hele reductieve verzameling overgegaan in één groot generatief systeem, maar dat hoeft niet. De reductieve verzameling kan namelijk als wortel meerdere bases hebben, die verder irreducibel zijn.

3.5. De Rol van de Reduktor

In de Inleiding stelden we, dat materienivo's onderling door een theorie, theorieën onderling door een discipline en disciplines onderling door de wetenschapsfilosofie worden gereduceerd. In essentie is daarbij de rol van de reduktor het leveren van zódanige re-

presentaties van beide reductiepartners, dat de één een deel-
waaiër binnen de ander blijkt te zijn. De persoon, die onder de-
ze instantie de reductie de facto uitvoert (resp. een theoretikus,
een vakwetenschapper of een wetenschapsfilosoof) kan daarbij met
verschillende situaties geconfronteerd worden:

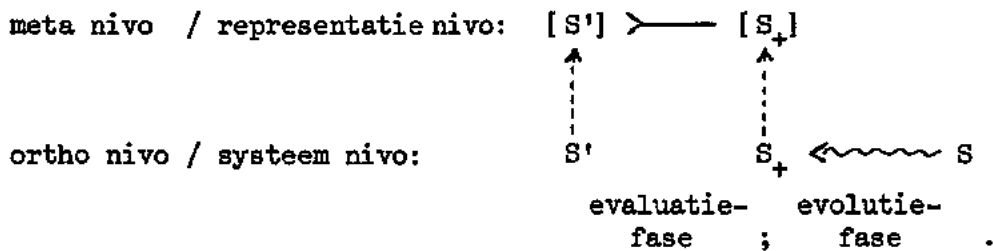
ófwel de reductie lukt, en hij oogst alle bijbehorende sukses,

ófwel de reductie lukt niet, waarna hij de keus heeft uit
twee mogelijkheden:

óf hij stelt nieuwe representaties op, die mogelijk
wel in elkaar passen,

óf hij stimuleert op een of andere wijze het reducens
tot een verdere evolutie, die op representatienivo
korrespondeert met de genese van een nieuwe reali-
satie, die hopelijk wel is te identificeren met de
basis van het te reduceren systeem.

Al met al is het reductie werk dus een subtiële combinatie van en
wisselwerking tussen systeem-evaluatie (het opstellen van represen-
taties) en systeem-evolutie, wat samen aldus in één schema is te
vangen:



systeem S' is niet te reduceren tot systeem S ,
maar wel tot het, uit S verder geëvolueerde,
rijkere systeem S_+ .

Deze evolutie symboliseren we door: $S_+ \leftarrow S$.

3.5.1. De Fase van Systeem Evolutie:

Konkreet moeten we ons hierbij, voor de drie onderscheiden katego-
rieën van generatieve systemen, heel verschillende processen voor-
stellen:

- a. Bij een discipline: het genereren van een nieuwe deeldiscipline,
door vakwetenschappers;
bijv. in de chemie: de organische chemie,
door Wöhler, Kolbe en vele opvolgers.
- b. Bij een theorie: het genereren van een nieuwe deeltheorie,
door vakwetenschappers;
bijv. in de kwantumtheorie: de SCF-theorie,
door Hartree, Slater, Fock en vele anderen.
- c. Bij een materienivo: het genereren van een nieuw aggregaat,
door i. de natuur of ii. vakwetenschappers;
bijv...

- op het elementaire deeltjes nivo:
 - i. de eerste protonen, door een afkoelend embryo-naal heelal,
 - ii. de exotische gluon-balls, door hoog energetische fysici;
- op het molekulaair nivo:
 - i. de eerste aminozuren, door de primordiale atmosfeer,
 - ii. de complexe kryptaten, door kunstnijverige chemici;
- op het mikron nivo:
 - i. de eerste cel, door de warme prebiotische soep,
 - ii. de biochip, door inventieve biotechnologen.

3.5.1. De Fase van Systeem evaluatie:

Het opstellen van representaties van de beide reductie partners is een creatieve exercitie, die zelden alleen deductief van aard is, en veel informele, intuïtieve en door esthetiek of ervaring gestuurde momenten bevat. In de categorie discipline reductie zijn het vooral de grondslagen onderzoekers, die zich hieraan wagen; bij theorie reductie zien we dezelfde categorie in de slag, maar met enige kans op succes alleen degene, die beschikt over een grondige vaktheoretische achtergrond; bij de reductie van materienivo's is het representeerwerk niets anders als het vertrouwde bouwen van structuurmodellen, in hoofdzaak door vakwetenschappers, een enkele keer bijgestaan door een natuurfilosoof op ontologische safari.

In dit model krijgt het konstrueren van representaties onmiskenbaar een tendentieuze meerwaarde, als een proces dat anticipeert op een nadrukkelijk beoogd reductie succes. Inderdaad: reducties volgens dit schema lopen chronisch het risico hun bestaan te danken te hebben aan geforceerde representaties, waarin de twee betrokken systemen met de grootste moeite aan elkaar gepraat worden. Dit is echter geen zwak punt in het schema, het vormt er juist de dynamiek van. Wanneer een gegeven reductie door kollega-kritici als te geforceerd wordt ervaren, vormt dat de prikkel voor een verdere ontwikkeling van het in reductie vermogen nog te kort schietende systeem. Dit is te visualiseren als een vermindering van de "representatie-spanning":



4. Chemie: Reduktie van een Discipline?

4.1 Inleiding

We beginnen deze sectie, in § 4.2, maar meteen met de meest ambitieuze optie: de totale reductie van de hele chemische discipline tot de fysika. De stelling wordt daar betrokken dat het zo'n vaart nog niet zal lopen.

Daarna komen, in § 4.3, verschillende varianten van partiële reductie van de chemie aan de orde, namelijk van:

- a. één van haar realisaties, i.c. de theoretische chemie
- b. één van haar produkten, i.c. een chemische theorie
- c. één van haar objekten, i.c. een chemisch materie nivo

4.2 De Totale Reduktie van de Chemie

Een discipline, of tak van wetenschap, is een informatie verzamelend, verwerkend en producerend systeem, bemand door mensen die, verbonden door een gemeenschappelijke vaktraditie, vakopleiding, vaktaal en een netwerk van vakbladen, vakverenigingen en kongressen, alle kenmerken vertonen van een groep: gezamenlijke uitgangspunten en doelen, middelen en normen, en een ver ontwikkeld vermogen tot onderscheid wie lid is of verdiend te zijn.

Vergelijkbare omschrijvingen vinden we bij Kuhn (7) en Toulmin (8). De eerste legt de conceptuele karakteristieken van een discipline vast in een "disciplinaire matrix", waarin alle paradigmatische elementen die een wetenschappelijke groep bijeenhouden tot een samenhangend geheel zijn geordend.

Toulmin stelt een bijna biologisch-evolutionair model van wetenschapsontwikkeling op, waarin de "species" bestaan uit:

"more or less separate and well-defined 'disciplines', each characterized by its own body of concepts, methods and fundamental aims." (8: p.139)

waarbij hij, sterker nog dan Kuhn, de menselijke en sociale faktor als discipline karakteristiek meeneemt:

".. the nature of an 'intellectual discipline' always involves both its concepts and also the men who conceived them, both its subject matter or 'domain' and also the overarching intellectual ambitions uniting the the men who work within it." (8: p.154)

Disciplines zijn dus goed definiëerbare, wetenschapsfilosofisch interessante eenheden waartussen we naar reductie-relaties op zoek kunnen gaan. Voorwaarde daartoe is het ontwikkelen van een doeltreffende methode om disciplines te representeren.

Een uiterst interessant voorstel hoe van een tak van wetenschap een theoretisch, bijna formeel, model is te maken vinden we bij Bunge (9), een van de zeldzame gevallen bovendien waarin de chemie als discipline de volle aandacht krijgt van een wetenschapsfilosoof. Hij representeert een "onderzoeksveld" door middel van een vektor van acht componenten, die elk een karakteristieke ingrediënt van het veld voorstellen:

1. de filosofische grondslag
2. de eigen theorieën
3. de geleende theorieën
4. de geproduceerde vakkennis
5. de te onderzoeken objecten
6. de te onderzoeken problemen
7. de onderzoeks doelen
8. de specifieke methoden van onderzoek

Als deze componenten aan een aantal nadere kwaliteits eisen voldoen, representeert de vektor een natuurwetenschappelijke discipline. Vervolgens definieert Bunge een drietal relaties die tussen twee disciplines kunnen bestaan. Van zwak naar sterk: de een kan met de ander overlappen, door de ander geprecedeerd worden, of door de ander geïnkludeerd worden. Hoewel hij het zelf niet zo betitelt, komt deze laatste relatie min of meer overeen met die van reduktie. Deze representatie wijze door middel van een 8-vektor en drie intertheorie relaties is weliswaar belangwekkend maar tegelijk slechts één voorbeeld uit vele denkbare alternatieven. Alle toekomstige en waarschijnlijk veel verder geartikuleerde voorstellen zullen evenwel één ding met dit prototype gemeen hebben: ze tonen aan dat een wetenschap niet zomaar vereenzelvigd mag worden met z'n theorieën, omdat dit, bij Bunge bijv., zou neerkomen op de projectie van een komplette vektor op slechts één van zijn componenten. Veel wetenschapsfilosofen bezondigen zich, bewust of onbewust, aan dit pars pro toto. Nagel bijvoorbeeld:

"... we must now state the formal requirements that must be satisfied for the reduction of one science to another."
(3: p.352)

Uit de context van dit citaat valt op te maken dat Nagel met "science" eigenlijk een gevestigde theorie bedoelt, bijv. "the science of mechanics". Niettemin verraadt zijn woordkeus dat hij een wetenschap al heel aardig gerepresenteerd acht door enkele van haar meest prominente theorieën, een vergeeflijke bijziendheid uit de vijftiger jaren, waarmee analyses als die van Bunge definitief afrekenen.

Ten aanzien van de eventuele reduceerbaarheid van de chemie tot de fysika komt Bunge, in termen van zijn relaties "inkluderen" en "precederen" tot de konklusies (9: p.221):

a. De natuurkunde inkludeert de chemie niet:

"Chemistry, as a field of inquiry- not just as a collection of results of inquiry- has a number of traits that it fails to share with physics. Among them are a peculiar domain or reference class, a peculiar problem system, and goals and methods of its own. Hence chemistry is not a branch of physics."

b. De natuurkunde precedeert de chemie wel:

"Nor is chemistry an autonomous science: it is based on physics. However, chemistry in turn feeds physics a number of data, ideas and problems. So, physics and chemistry are interdependant."

Bunge's analyse kunnen we op de volgende wijze absorberen in ons reductie schema, waarin een discipline, D, óók wordt gerepresenteerd

door een soort vektor:

$$[D] = \{G, d_1, d_2, d_3, \dots\}$$

met als componenten de grondslagen G en een set deeldisciplines d_i . Elke komponent van deze $[D]$ -vektor is op z'ich weer te representeren door een Bunge-achtige karakteristieke vektor, waardoor de representatie van een discipline de gedaante krijgt van een matrix: de eerste kolom stelt de grondslagen en elke volgende kolom een deeldiscipline voor; elke regel beschrijft dan, door de hele discipline heen, één karakteristiek, bijv. de te onderzoeken objecten, deeldiscipline voor deeldiscipline.

Zoals we boven al lieten doorschemeren, missen we in Bunge's model nog de nodige coördinaten. Zoals:

9. de edukatieve organisatie (fakulteiten, kurrikula, leerboeken)
10. de kommunikatieve organisatie (vakbladen, kongressen)
11. de sociologische structuur (groepshiërarchie, kollegialiteit)
12. de maatschappelijke relaties (kultureel, industrieel, met de overheid)

Op dit moment hebben we een verdere detaillering niet nodig. Voor een uitvoerige illustratie van het feit dat een discipline veel meer is dan de som van haar methoden, theorieën en resultaten verwijzen we naar het werk van Kuhn, Toulmin en, voor de menselijke faktor als de substantie waarvan het hele systeem uiteindelijk is opgetrokken, naar Arie Rip's "Wetenschap als Mensenwerk" (10).

Het spreekt vanzelf dat de logika van Bunge's argumentatie er voor zorgt dat, naarmate de kolommen in de representatie matrix langer worden, de kans op "reduktie" van de hele chemie voortdurend kleiner wordt: er hoeft maar één hardnekkige karakteristiek bij te zitten, en de hele inklusie-relatie gaat niet meer op. Nu is die inklusie-relatie hooguit verwant, maar zeker niet identiek met onze reduktie relatie: het generatieve verband tussen de kolommen onderling ontbreekt nog.

Als we, in de zin van sektie 3, willen vaststellen of de chemie te reduceren is tot de fysika, kunnen we uit twee (formeel equivalente) strategieën kiezen:

- i. nagaan in hoeverre de grondslagen van de chemie zijn te genereren uit die van de fysika;
- ii. uitzoeken of de chemie is te ontmaskeren als een realisatie of kluster van realisaties binnen de fysika: als een fysische deeldiscipline dus.

In dit verhaal ontbreekt ons de ruimte om deze exercities uit te proberen. Voorlopig houden we het erop dat de chemie volgens dit schema irreducibel zal blijken, vooral ook omdat de essentie van Bunge's argument er in blijft funktioneren en zijn konklusies als tamelijk definitief moeten worden beschouwd.

Volledigheidshalve wijzen we nog op het volgende: wanneer iemand per se de chemie zou willen reduceren tot eentak van de fysika, hoeft hij eigenlijk alleen maar een zódanig ruime representatie van de fysika te konstrueren, dat de grondslagen van de chemie als subset in die van de fysika zijn opgenomen en aldus de chemie als, desnoods uiterst perifere, realisatie de fysika in wordt gepraat. Met geforceerde representa-

is veel mogelijk. Wie zich met discipline reductie onledig houdt, staat voor allelei door smaak en visie bepaalde keuzen en loopt snel het risico van het veilige descriptieve vlak af te glijden naar het normatieve nivo: "de chemie, als kwaliteitsdiscipline, zou toch tot de fysika te reduceren moeten zijn?".

Overigens, een eventuele reductie op wetenschapsfilosofisch papier, zou nog heel iets anders zijn dan een "feitelijke reductie", op systeem nivo, van de chemie tot de fysika. Dat zou immers ook een organisatorische reductie vergen, waarin door middel van "disciplinaire maatregelen" de hele sociale, edukatieve, kommunikatieve en facilitaire infrastructuur van de chemie zou worden geïntegreerd met, of liever opgelost in, die van de fysika. Zo'n operatie zou niet op de laatste plaats hangen op de bereidheid van de individuele chemikus zichzelf als reduceerbaar te beschouwen. De middelpunt vliedende krachten (of eerder: de zwakte van de middelpunt zoekende krachten) tussen veel deeldisciplines binnen dezelfde discipline, doen wat die mogelijkheid betreft het ergste vrezen. De historische gang van zaken bij discipline-genese bevestigt dit: regelmatig ontstaan er binnen disciplines, door knopvorming, deeldisciplines. Af en toe zoekt er een haar eigen weg als autonome discipline. Zo baarde de filosofie de psychologie, de psychologie de pedagogiek, de pedagogiek de agologie, enz (?). Of neem de biochemie, die zich steeds meer als een zelfstandige discipline profileert, en steeds minder als deeldiscipline van de chemie en/of de biologie.

4.3. Partiële Redukties van de Chemie

4.3.1. Reductie van de theoretische chemie tot de fysika:

Vóór we dit als voorbeeld van deeldiscipline-reductie in beschouwing mogen nemen, zouden we het eigenlijk eerst eens moeten zijn over de status van de theoretische chemie als volwassen deeldiscipline. In de grondslagen van de chemie zal beslist de prominente rol van het experiment stevig verankerd liggen, een aspect dat in de theoretische chemie op z'n best slechts rudimentair terug te vinden is. Laten we voorlopig maar aannemen dat de grondslagen van de chemie zó ver, doch zonder te forceren, zijn op te rekken dat de theoretische chemie een heuse deeldiscipline is.

Vervolgens komt de vraag wat we er zoal toe zullen moeten rekenen. In alle hoeken van de chemie wordt druk getheoretiseerd, van de elektrochemische potentialen der thermodynamici tot de elektrofiele substituties der kinetici, of van het mesomeer effect in de organische chemie tot het basisset effect in de kwantumtheoretische chemie. De reductie van heel dit bonte palet tot de theoretische fysika lijkt niet bepaald voor de hand te liggen. Heel anders wordt het als we de theoretische chemie opvatten als kwantum-theoretische chemie, een identifikatie die nogal in de mode is. We durven de stelling aan dat de moderne kwantum-theoretische chemie volledig reduceerbaar is tot de theoretische fysika, daarbij inderdaad het risico lopend ons te bezondigen aan een normatieve definitie van deze deeldiscipline.

Veel dagelijks werk, dat kwantumchemici en kwantumfysici, soms slechts enkele deuren in één gebouw van elkaar verwijderd, verrichten is zonder meer uitwisselbaar en te vatten onder de ene noemer van theoretische molekuul en vaste stof fysika: intern homogeen en extern

dienstverlenend naar fysika én chemie. Een florerend interdisciplinair specialisme, helemaal analoog aan de situatie bij de vloeiend in elkaar overlopende biochemie en moleculaire biologie. Dit zou betekenen dat de chemie en de fysika, als generatieve systemen, minstens één, voor beide overigens nogal perifere, realisatie gemeenschappelijk hebben. Aan deze overlapping in de buiten regionen van hun realisatie-waaiers kan echter geen enkel argument ontleend worden voor de reduceerbaarheid van het ene systeem als geheel tot het ander, i.c. van de chemie tot de fysika!

4.3.2. Reduktie van een chemische theorie tot een fysische:

Als voorbeeld van een chemische theorie kunnen we kiezen uit een gevarieerd skala van fenomenologische theorieën, zoals de klassieke chemische reaktiekinetiek of thermodynamika, tot korpusculaire theorieën, zoals de theorie van de reaktiemechanismen of de M.O.-theorie. Onze keuze valt op de kwantumchemie, waaronder we in dit verband niet het vaak gelijknamige specialisme verstaan, maar een aggregaat van deeltheorieën waartoe we zowel het lichtere Hückel-werk als de volwassen Configuratie Interactie schema's willen rekenen. De reductie van uitgerekend deze kwantumchemie tot de kwantummechanika lijkt misschien een wat al te gemakkelijk en weinig representatief voorbeeld: de essentie van het voetbalspel licht je toch óók niet toe aan de hand van de strafschoep?

We hebben twee redenen voor deze keuze:

- a. De specifieke problemen van de interdisciplinaire reductie komen juist aan het grensvlak tussen de twee betrokken disciplines het duidelijkst aan het licht. Interdisciplinaire reducties van de meer basale chemische theorieën, zoals de reaktiekinetiek, lijken op het eerste gezicht spektakulairder, maar zijn hoogstwaarschijnlijk toch te ontbinden in een keten van reducties, waarbinnen eerst een (flinke) aanloop van intradisciplinaire, dus puur chemische, reducties voorafgaat aan de eigenlijke, interdisciplinaire sprong over de "reductie-kloof".
- b. Tegen veler verwachting in is de reductie van de kwantumchemie tot de kwantummechanika toch nog behoorlijk problematisch! Het blijkt dat er twee klassen van Schrödinger vergelijkingen zijn te onderscheiden, de "chemische" en de "fysische", waartussen een irritant gat gaapt.

We moeten ons hier beperken tot een zeer globale schets van de problematiek. Om de gedachten te bepalen representeren we de kwantumchemie door een generatief systeem met als basis het exakte S.C.F.-C.I.-schema, en als realisaties (van basaal naar perifeer) deeltheorieën zoals de Hartree-Fock theorie, het Hartree-Fock-Slater model, de diverse N.D.O.-varianten en Hückel-achtige benaderingen. De vraag is nu of het hier als basis van de kwantumchemie gekozen formalisme is te genereren uit de basis van de kwantummechanika, zeg maar de Schrödinger vergelijking met directe toebehoren. De bottleneck is hier de Born-Oppenheimer (B.O.)-benadering: de atoomkernen worden gefixeerd tot een star skelet waartussen de elektronen hun kwantumdans uitvoeren. Het argument om die kernen vast te zetten, gebaseerd op hun relatief enorm trage massa, is in wezen klassiek mechanisch en zou dus nooit als premisse mogen dienen in een zuiver kwantummechanische af-

leiding. De chemie heeft echter stilstaande, of op z'n minst beschraagd rond een vast evenwichts punt trillende, atoomkernen hard nodig, als de moderne rechtvaardiging van het centrale dogma van de molekuul structuur. Het vertrouwde beeld van een molekuul met een bepaalde geometrie en vorm komt pas in zicht nadat het zuiver kwantummechanisch formalisme is aangekleed met de B.O.-benadering. Het was, nog niet zo lang geleden, Woolley (11) die voor het eerst hardop riep dat de keizer in deze zin geen kleren aan heeft.

In termen van ons reductie schema: als je slechts door het inpluggen van een op het oog kwantum-vreemde aanname uit de basis van de kwantummechanica de basis van de kwantumchemie te voorschijn kunt toveren, mag je dan nog wel spreken van een generatieve relatie tussen die twee? (Het zal duidelijk zijn dat het klassieke model van theorie-reductie door theorie-deductie hier in elk geval niet opgaat.) Is de kwantummechanica in staat, op grond van alle vermogens en mogelijkheden die in haar basis vast liggen, op eigen kracht de B.O.-benadering op te hoesten? Deze vraag is op twee manieren te beantwoorden:

i. Heel lakoniek, maar wel konform het in wezen slechts beschrijvende kader, dat ons reductiemodel wil bieden: inspekteer de standaard kwantummechanica leerboeken, en stel vast of de kwantummechanici zelf, zonder enige tegenzin of competentie wroeging, de B.O.-benadering als legitiem instrument adopteren. Antwoord: zonder enige twijfel! Er is vrijwel steeds een apart hoofdstuk aan te wijzen, waarin de moleculaire kwantummechanica als een volwassen realisatie bedreven wordt, in het leven geroepen door de B.O.-benadering of een equivalent daarvan (bijv. de adiabatische benadering).

ii. Wat konstruktiever, in de richting van een nadere specificatie van wat de basis van de kwantummechanica zoal meer inhoudt dan alleen een stelletje steriele postulaten: zowel het variatie-principe als de storingsrekening moeten zeker tot die basis gerekend worden. Beide methoden geven een systematische receptuur hoe je grootheden, zoals de totale energie, die voor een al te complex systeem niet exakt zijn te berekenen, toch kunt benaderen langs een zodanig goed gedokumenteerde route, dat je precies kunt aangeven wat de kwaliteit van de benadering is én hoe je deze gericht nog verder kunt verbeteren.

Born en Oppenheimer (12) zelf hebben hun benadering langs storings-theoretische weg plausibel gemaakt, onder nauwkeurig specificeren van de kondities voor toepasbaarheid, zoals het voldoende ontkoppeld zijn van de verschillende elektron-toestanden.

Hoewel in veel structuurchemische leerboeken de B.O.-benadering slechts via een klassiek praatje aannemelijk wordt gemaakt, bestaat er dus ook een wat technischer route, die de basis van de kwantumchemie via een korrekt, generatief mechanisme verbindt met de basis van de kwantummechanica.

4.3.3. Reductie van een chemisch materie nivo tot een fysisch nivo:

De overwegingen, die ons in § 4.3.2 ertoe brachten als voorbeeld van een interdisciplinaire reductie twee partners te selekteren, die juist vlak bij elkaar, aan weerszijden van de discipline grens, zitten, blijven van kracht. Als chemisch materie nivo kiezen we het standaard moleculair nivo, als fysisch nivo die generatieve verzameling, waarvoor

de kernen en elektronen het fundament vormen. Potentiëel reductor is de quantummechanika.

Onder het standaard molekulaair nivo verstaan we de vertrouwde chemisch-korpusculaire wereld, waarin het watermolekuul gebogen, het etheenmolekuul vlak, het ammoniakmolekuul een dipool en het alanine molekuul optisch actief is. We vragen ons af of de quantummechanika in staat is om dit nivo te reduceren tot het nivo dat bevolkt wordt door aggregaten van kernen en elektronen. Wat is, in kwantumfysische zin, een molekuul?

De systeemdefiniërende (niet relativistische) Hamilton operator ligt vast, na specificatie van de bouwstenen: elke kern en elk elektron hebben, als vrij beweeglijke deeltjes, hun eigen kinetische energie operator, en elk tweetal deeltjes zijn Coulombse interactie operator. De symmetrie van deze exakte Hamiltoniaan (dus zonder Born-Oppenheimer truuks) is afschuwelijk hoog: hij is namelijk volledig invariant onder alle translaties, rotaties, spiegelingen en (dus) inversies. De bijbehorende eigenfuncties hebben alle transformatie eigenschappen, die daar bij horen. Na probleemloos apart zetten van de translatie symmetrie, houden we een beeld over dat chemisch weinig goeds belooft. De grondtoestand van elk molekuul, van chloroform tot chlorofyl, is exakt bolsymmetrisch: de ladingsverdelingen van zowel de elektronen als de kernen van het hemoglobine molekuul zijn net zo rotatie-invariant als die van het ijzer atoom zelf!

Nu zou, deze kwantummechanische argumentatie konsekwent doorvoerend, elk uit meerdere kernen en elektronen bestaan systeem, dus óók Miss World, aan diezelfde bolsymmetrie moeten lijden, zodat ons gezond verstand moet vaststellen dat molekulen niet alleen in goed gezelschap, maar ook in een toestand moeten verkeren, die niet overeen kan komen met de kwantummechanische grondtoestand of, op z'n minst, met de gangbare interpretatie daarvan.

Ook voor déze onrust is Woolley (11) verantwoordelijk geweest: in de exakte grondtoestand hebben molekulen bijvoorbeeld nooit een dipoolmoment of enig optisch rotatievermogen. Sterker nog: de komplette Schrödinger vergelijking van ethanol is identiek aan die van dimethylether, zodat deze zo verschillend smakende stoffen exakt hetzelfde spektrum en dezelfde grondtoestand zouden moeten hebben!

Er zijn twee oplossingen voorgesteld om deze situatie te redden:

- i. Molekulen zouden meestal niet verkeren in stationaire eigentoe-standen, maar in niet-stationaire, tijdsafhankelijke toestanden, die zó langzaam evolueren, dat ze de kans of de tijd niet krijgen om weg te dutten in de structuurloze grondtoestand. Deze niet - eigenfuncties namelijk kunnen net zo krom en asymmetrisch zijn als de chemie ze nodig heeft! De grote vraag is alleen hoe molekulen, ondanks alle door de onzekerheids relaties aangeboren neiging tot dispersie en tunneling, toch zo lang in vorm kunnen blijven. Het ligt het meest voor de hand daarvoor eerst te denken aan de grote massa van de betrokken molekuulfragmenten en de hoge potentiaal barrières tussen verschillende konformaties, maar de zwakke kanten aan deze verklaring hebben Woolley ertoe verleid de oorzaak van de blijvende symmetrie verlaging op een dieper nivo te zoeken: het elektromagnetisch vakuum. Het bezwaarlijke van deze nogal esoterische en gezochte verklaring is echter, dat de bijbehorende kwantumelektrodynamische theorie op molekulaair nivo tot zodanige mathematische komplikaties voert, dat het prak-

tisch onmogelijk is om uit te rekenen of Woolley ongelijk heeft.

- ii. Een molekuul in de exakte grondtoestand mag dan een golffunctie met een bolsymmetrische kernverdeling hebben, dat zegt nog niets over de korrelatie tussen de kernen. Zo zijn er sterke aanwijzingen dat in de exakte grondtoestand van een NH_3 molekuul, met weliswaar een keurig rotatie symmetrische proton-dichtheid, de meest waarschijnlijke uitkomst van een meting der relatieve posities van de vier kernen precies zou overeenkomen met de bekende pyramide configuratie, waarop de chemikus zo gesteld is. Claverie (12) spreekt van de "kwantum" of "potentiële" structuur van een molekuul. Deze zou niet objektief bestaan in het molekuulan-sich, maar pas door het meetproces manifest worden. Deze suggestie lijdt aan het zelfde mankement als de verklaring van Woolley: bewijs door berekening is uiterst moeilijk te leveren, omdat ook de kernen als beweeglijke deeltjes mee moeten doen. (De standaard ab initio schema's hebben hun uitvoerbaarheid grotendeels te danken aan het feit dat alle beweeglijke deeltjes, hoewel soms zeer groot in aantal, onderling identiek zijn; dank zij de permutatie symmetrie der elektronen is bijv. de Fock operator effectief een één-elektron operator!) De enige, zeer exakte berekening van het gewenste type is uitgevoerd door Bishop en Cheung (13) aan het H_2^+ -ion. En waarachtig, de korrelatie tussen de twee protonen leidt tot een meest waarschijnlijke onderlinge afstand, die precies overeen komt met de experimentele waarde.

Al met al ziet het er niet rooskleurig uit voor een reductie op korte termijn van het molekulaire nivo tot het subatomair nivo, dóór de kwantummechanika. Toch lijkt ons reductie schema een versnelde oplossing toe te staan. Immers, in de vorige paragraaf is betoogd, dat het mogelijk is de kwantumchemie te genereren als een volwaardige realisatie van onvervalst kwantummechanische signatuur. Dat zou impliceren dat elke prestatie van de kwantumchemie automatisch op het conto van de hele kwantummechanika kan worden bijgeschreven. Deze verkrijgt dan, via adoptie, alsnog de status van reductor. Alleen, een probleem met een zo'n eenvoudige oplossing kan niet echt interessant zijn, en juist dank zij het tri-laterale karakter van ons reductiemodel zijn we in staat dit reductie probleem nader aan te scherpen: is het molekulaire nivo te reduceren tot het subatomaire nivo door een basale realisatie van de kwantummechanika, een waarin de Born-Oppenheimer benadering nog geen rol speelt?

Zoals gezegd, een daadwerkelijke reductie in deze zin stuit vooral op buitenproportionele rekentechnische moeilijkheden. Bij het dan maar afschatten of in principe deze reductie ooit mogelijk is, is de sleutelvraag: als we ooit exakte, dus bolsymmetrische, grondtoestands functies zouden kunnen berekenen, is dan de daarin vervatte kern-korrelatie konform onze chemische intuïtie. De beste, benaderde golffuncties, waarover we nu beschikken, zijn B.O.-toestanden waarover nukleaire rotatie- en vibratie-functies zijn gedrapeerd, en die aldus de rotatie symmetrie van de exakte golffunctie enigszins simuleren, maar het blijft oppassen geblazen, want een goede benadering van de exakte energie is principiëel geen absolute garantie voor een goede benadering van de exakte meer-deeltjes golffunctie, als functie met al haar korrelatie subtiliteiten. Helaas ontnemt het grote en immer groeiende sukses, dat de theoretische chemie heeft binnen de beper-

kingen van de Born-Oppenheimer benadering, alle motivatie aan poging-pogingen om het ook eens langs de pure maar dure weg te proberen. Gelukkig zijn er ook middenwegen, bijv. de ontwikkeling van nieuwe kwantummechanische realisaties, basaler dan de Born-Oppenheimer benadering maar toch geleidelijk aan implementeerbaar voor moleculaire berekeningen, zoals de "generator koördinaat methode" (14), afkomstig uit de theoretische kernfysika, bij de verwachtingsvolle vermelding waarvan we het hier verder zullen laten.

5. Chemie: een Discipline van Reduktie?

5.1 Inleiding

In deze laatste sectie komen allerlei chemische systemen als actief betrokkene aan bod: als reducens waartoe en/of als reductor waardóór de reductie voltrokken wordt. We houden het verder helemaal "chemisch" en bepreken ons tot intradisciplinaire reducties of claims in die richting:

In § 5.2 eerst een discipline reductie: van de hele chemie tot één van haar deeldisciplines.

In § 5.3 een voorbeeld van theorie reductie: van een klassiek chemische tot een kwantumchemische theorie van de molekuulgeometrie.

In § 5.4 tenslotte de zeer ambitieuze reductie van het fenomenologische materie nivo tot het meest basale korpusculaire nivo, waar de moderne chemikus zich aan waagt: de kwantumwereld van kernen en elektronen.

5.2 Een Intradisciplinaire Reduktie van de Chemie

Binnen de chemie zelf wordt af en toe de wat pedante reductie claim gehoord dat de hele chemie eigenlijk zou zijn te reduceren tot de theoretische chemie, een van haar deeldisciplines. Het pikante van het eventueel slagen van deze reductie is, dat hij gekombineerd met een volgende reductie stap, namelijk die van de theoretische chemie tot de theoretische fysika, samen toch nog een interdisciplinaire reductie van de hele chemie tot de fysika zou opleveren!

In § 4.3.1 is de mogelijkheid van die tweede stap verdedigd, onder de nadere aanname dat onder theoretische chemie meer speciaal kwantumtheoretische chemie zou worden verstaan. Ten aanzien van de haalbaarheid van de eerste stap, als intradisciplinair opstapje, zijn we echter heel anders gestemd. Dat de chemie, het vak van mengen en meten, van omkristallisaties en omleggingen, van reaktie feeling en Fehlings reagens, kortom de discipline met een van de hoogst ontwikkelde en meest diverse experimenteer culturen, zou zijn te reduceren tot haar jongste deeldiscipline, die der kwantumtheoretische chemie, moet als een praktisch uitgesloten mogelijkheid en als een theoretisch aantoonbaar, asymptotisch ideaal worden beschouwd.

Deze reductie claim is te ontleden in twee substellingen:

- i. Er zijn twee soorten chemici: de echte, die zich met fundamenteel onderzoek bezig houden naar de structuur en reaktiviteit van de stoffen, tegenover de rest,

zoals analytici en synthetici, die zich slechts met toegepaste chemie bezig houden: technologen dus.

- ii. Die échte chemici hoeven zich straks, bij hun fundamenteel onderzoek, niet meer te bedienen van experimentele technieken en methoden: "alles" is dan te berekenen met behulp van een universele ab initio theorie.

De eerste substelling is eigenlijk een reductie, of liever een restrictie, van de hele chemie tot alleen het fundamenteel onderzoek, door botweg hele categorieën respectabele chemici te diskwalificeren volgens een criterium dat op geen enkele wijze strookt met de, weliswaar informele en intuïtieve maar daarom niet minder korrekte, representatie, die de wetenschappelijke gemeenschap zich van dit vakgebied gevormd heeft. Als zonodig de chemische discipline tot iets anders gereduceerd moet worden, prima, maar dan wel die discipline zelf en niet een karikatuur ervan!

De tweede substelling veronderstelt dat we zowel over een fundamenteel juiste theorie beschikken als, te zijner tijd, over voldoende rekenkapaciteit. De moderne fundamentele theorie, de kwantummechanica en in het bijzonder de kwantumchemische realisatie daarvan, houdt zich tot op heden uitstekend en de spektakulaire resultaten, die er regelmatig (in te kleine kring) van bekend worden, "reduceren" dan ook in de ogen van de gevestigde kwantumchemici de laatste hardnekkige twijfelaars meer en meer tot een restant querulanten.

Maar, deze al dan niet terechte status van laatste woord is op dit moment niet het punt; de absoluut zwakke plek zit hem in de rekenkapaciteit, waarover de theoretisch chemici (zullen) kunnen beschikken. Deze zal op elk moment in de toekomst eindig dus beperkt zijn. Dit triviale besef zakt steeds even weg als een nieuwe generatie computers, met schier onbegrensde mogelijkheden, op de markt komt: bij de introductie van de grote computers eergisteren, van de supercomputers vandaag en van de hypercomputers overmorgen. De nieuwe getallenkrakers scheppen, zodra ze net zijn geïnstalleerd, eerst een uitbundig nieuwe rekenruimte, maar al even rap nieuwe rekenschaarste, zodra de al weer een slag strengere algoritmes, waartoe ze zelf uitnodigden, de nieuwe rekenstandaard (state of the art) zijn geworden.

Voorbij deze terugwijkende horizon blijft een oceaan van onberekenbaarheid liggen, waarvan zelfs de omvang niet te becijferen valt. De daar schipperende research chemikus zal altijd een onvervangbare pioniersrol blijven vervullen. Tenslotte zullen de makende en metende chemici permanent nodig blijven in hun irreducibele terugkoppelingsfunctie: het steeds opnieuw toetsen van de aanspraak op onfeilbaarheid van de fundamentele theorie en de kritische controle van de kwaliteit der ad hoc modellen, waarmee de theoretici de grenzen van hun rekenvermogen voortdurend zullen trachten op te rekken.

Na verwerping van beide substellingen is ons oordeel over de integrale claim logisch onvermijdelijk: de reductie van de chemie tot de theoretische chemie is een blijvende illusie.

5.3 De Reduktie van een Klassieke tot een Kwantumchemische Bindingstheorie

Alle enigszins bruikbaar gebleken theorieën, die ooit ontworpen zijn ter verklaring van de chemische binding, vormen samen één reductieve verzameling. Allemaal hadden of hebben ze betrekking op dezelfde chemische werkelijkheid, ook al pikte de één daar een wat ander domein uit dan de ander. Een groeiend deel van die werkelijkheid is door de chemie zelf geschapen: de stereochemische theorie van Van 't Hoff hoefde zich nog niet te bekommeren om pericyclische reacties! Toch ligt de hypothese voor de hand dat steeds als de domeinen van twee min of meer succesvolle theorieën overlappen, voor dat gedeelde succes ook een gemeenschappelijke verklaringsgrond moet bestaan. In de loop der geschiedenis verdwijnen natuurwetenschappelijke theorieën dan ook zelden spoorloos: de dualistische bindingstheorie van Berzelius bijv. beleefde in enkele essentiële aspecten een wedergeboorte in de latere theorieën van de ion- en dipool-binding. Bij wijze van voorbeeld selekteren we twee partners uit de gegeven reductieve verzameling: de Sidgwick-Powell theorie als *reducendum* en de ab initio kwantumchemische theorie als *reducens*. Zou deze laatste op eigen kracht in staat zijn een realisatie te genereren, die kan doorgaan voor een getrouwe representatie van de eerste? Ofschoon de Sidgwick-Powell theorie (15) dateert uit 1940, dus van na de ontwikkeling van de kwantummechanica, staat ze daar volkomen los van. Volgens het klassiek baconiaanse inductie recept korreleerden ze de stereochemie van een groot aantal AB_n verbindingen met de omvang van de groep valentie elektronen rond het centrale A-atoom. In deze theorie opereren ze zeer bewust geen verklaring voor hun basisregel dat de elektronen in paren opereren die zo ver mogelijk positie van elkaar kiezen. Pas later, in de vijftiger jaren, is geprobeerd de Sidgwick-Powell regels af te leiden uit dieper liggende, kwantummechanische principes:

In Oxford introduceerden Linnett en Poë (16) het concept van maximale of piek-waarschijnlijkheid in de ruimtelijke elektronenverdeling: dié set elektronen koördinaten, die bij invullen de grootste waarde aan $|\Psi|^2$ geeft. De favoriete verdeling bleek meestal verspreid paarsgewijs te zijn.

In Cambridge exploiteerde Lennard-Jones (17) de invariantie eigenschappen van de Slaterdeterminant voor het konstrueren van "equivalent orbitals". Met behulp daarvan bleek het kollektief gedrag van elektronen semi-klassiek interpreteerbaar in termen van gelokaliseerde paren.

Vanuit Londen tenslotte gaven in 1957 Gillespie en Nyholm (18) hun synthese: een uiterst handzaam stereochemisch model, waarmee op de achterkant van een bierviltje de geometrie van de overgrote meerderheid der AB_n -molekulen en complexen te voorspellen of minstens te rationaliseren was. Het luisterde naar de wat ongelukkige naam "Valence Shell Electron Pair Repulsion" (V.S.E.P.R.) - model. Ongelukkig, omdat repulsie, laat staan elektrostatische repulsie, beslist niet het mechanisme is waardoor elektronen elkaar paarsgewijs mijden. Het is de antisymmetrie, die het Pauli principe oplegt aan elke nette meer-elektron golffunctie, die de elektronen in dit zeer specifieke kollektieve patroon lijkt te dwingen.

De Linnett/Poë, Lennard-Jones en Gillespie/Nyholm theorieën, die zich alle drie zeggen te baseren op dit Pauli principe, zijn desondanks niet te beschouwen als succesvolle reducties van de Sidgwick-Powell

theorie tot de kwantumtheorie. De kwantumchemie uit die tijd kon nog niet veel meer zijn dan een heuristisch instrument, dat op inspirerende wijze hielp de Sidgwick-Powell regels kwantummechanisch plausibel of interpreteerbaar te maken: serieuze berekeningen van de expliciete ruimtelijke elektronen korrelatie zijn, ook vandaag nog, onuitvoerbaar voor zelfs betrekkelijk kleine molekulen. Maar het echte probleem bij deze reductie is logisch van aard. Ook al zou ooit de kwantumchemie, voor elk willekeurig AB_n molekuul, in staat zijn tot een exakte berekening van

- a. de molekuul geometrie, d.w.z. de meest waarschijnlijke posities van de kernen;
- b. de elektron korrelatie, d.w.z. of de elektronen meestal paarsgewijs optreden en zo ja, waar.

dan blijft het resultaat van al die berekeningen een monsterachtig groot aantal getallen in plaats van de beoogde propositie over die getallen in de vorm van een algemene regel. Precies zoals Sidgwick en Powell deden, na inspectie van een grote hoeveelheid experimentele gegevens, zo kan ook de kwantumchemikus, na doorbladeren van een dikke stapel komputer uitdraai, maar op één manier tot een algemene stereochemische wetmatigheid besluiten, namelijk door inductie. Anders gezegd: een generalisatie, die wordt gepleegd op grond van een serie afzonderlijke kwantummechanische berekeningen, is zelf nog géén kwantummechanische operatie.

Een zuiver deductieve reductie van de Sidgwick-Powell theorie tot de zuiver kwantumchemische theorie is dus niet mogelijk, zelfs niet als benaderde reductie. Gelukkig is het in sectie 3 voorgestelde reductie model vrij liberaal en stelt, als deskriptief schema, geen node-loos belemmerende normen: inductie mag ook deel uit maken van het generatief proces, mits zorgvuldig en goed gedocumenteerd.

Het wachten is nu nog op voldoende kwantumchemische berekeningen van het gewenste soort en kaliber. Helaas zijn dergelijke elektron-korrelatie analyses: peperduur en voor intern kwantumchemisch gebruik weinig interessant. Bovendien, de onderzoeker die met de Sidgwick-Powell of V.S.E.P.R. - regels werkt is zelden zelf kwantumchemikus, en welke extra rechtvaardiging voor die regels zou hij nog meer nodig hebben dan het gebleken sukses, waarmee hij ze blijkt toe te kunnen passen?

5.4 De Reductie van het Fenomenologisch tot het Korpusculair Nivo

Gedurende praktisch haar gehele bestaan, en dan is het niet eens zo heel belangrijk wanneer we dat laten aanvangen, heeft de theoretische chemie ter verklaring van de eigenschappen van de fenomenologische wereld een korpusculaire modelwereld onder konstruktie, die in de loop der tijden steeds geraffineerder werd en gestaag toenam in verklarend vermogen. Een sterker staaltje van totaal-reductie is nauwelijks voor te stellen: de makroskopische wereld van stoffen en reacties, van geuren en kleuren, van vlamvatten en uitvlokken, wordt volledig gesublimeerd tot een submikroskopische schimmenwereld van zuiver mechanische en geometrische relaties en processen. De daarin geprojecteerde "bouwsteentjes" hebben allang geen stofeigenschappen meer en hun voorwerps eigenschappen zijn gereduceerd tot kwantum-

getallen of toestanden in abstrakte, interne (iso)spin-ruimtes.

"A strange situation", volgens Coulson (19),
"The tangible, the real, the solid is explained by
the intangible, the unreal, the purely mental. Yet
that is what we chemist are always doing, wave
mechanically or otherwise."

Popper (20) doet daar, naar aanleiding van Demokritos weliswaar, nog
een diagnostisch schepje bovenop:

"This approach transforms an originally theological
idea, the idea of explaining the visible world by
a postulated invisible world, into the fundamental
instrument of theoretical science."

Het zij zo.

In deze paragraaf stellen we ons de volgende vraag: is het mogelijk
uit de kwantumwereld van kernen en elektronen, als basis van het sub-
atomaire nivo, een realisatie te genereren die te herkennen is als
"ons" fenomenologisch nivo? Is elk makroskopisch voorwerp volledig
te beschrijven als een aggregaat van mikro deeltjes onder kwantum-
mechanisch regime?

Hiermee komen we tenslotte op het punt waar we niet meer heen kunnen
om het wat verwaarloosde verschil tussen feitelijk gereduceerd en in
principe reduceerbaar. Nog niet waargemaakte reductie claims hebben
nooit als geloofs artikel maar hooguit als onderzoeks programma enig
bestaansrecht. Hoe realistisch en potentiëel succesvol is nu het
programma dat, binnen de reductieve verzameling van materie nivo's,
twee elementen met een karakteristieke lengteschaal van pakweg 10^{-15}
resp. 1 meter onderling wil relateren, met de kwantummechanika als
reduktor? Ter illustratie van deze vraag schetsen we een voorbeeld
dat niet geheel vrij is van karikaturale trekjes:

We nemen één mol ammoniakgas, opgesloten in een cilindervormig vat
van 25 liter. Voor het gemak idealiseren we dit tot zuiver NH_3 -gas,
waarin slechts de nukliden ^{14}N en ^1H voorkomen. Dit makrosysteem
proberen we te reduceren tot een aggregaat van N_A stuks stikstof
kernen, $3N_A$ stuks waterstof kernen en $10N_A$ stuks elektronen (N_A =
het getal van Avogadro). Hiervoor is een (niet relativistische)
Schrödinger vergelijking op te stellen die, ondanks de grootte van
het getal N_A , op één regel past. De daarin fungerende Hamilton -
operator bestaat uit twee stukken:

$$H = H_0 + V$$

waarvan H_0 de gebruikelijke, interne, kinetische en potentiële
energieoperatoren van het $14N_A$ deeltjes systeem omvat
en V de, externe, wisselwerking van dit systeem met de wand van het
vat voorstelt. Door $V = \infty$ te stellen, overal waar zich de wand be-
vindt, dwingen we de deeltjes binnen te blijven.

De symmetrie eigenschappen van deze exakte ammoniak hamiltoniaan
zijn voor chemici doorgaans vrij verrassend:

- a. De symmetrie van H_2 is zeer hoog: de volledige rotatie en translatie symmetrie van de Galileo-groep, plus de interne permutatiesymmetrie van de drie subsets van waterstofkernen, stikstofkernen en elektronen;
- b. De enige symmetrie verlagende instantie is het vat zelf, dat via de term V een makroskopische $D_{\infty h}$ symmetrie oplegt. (waarbij strikt, want kwantummechanisch, genomen niet het vat, maar degene die het al vasthoudend van zijn rotatie- en translatie vrijheidsgraden berooft, de symmetrie verlagende faktor is.)

Er is dus nergens sprake van het introduceren van de C_{3v} symmetrie, die elke chemikus met ammoniak associeert! Dat komt, zoals eerder besproken, omdat we in onze radikale ab initio aanpak geen gebruik mogen maken van de Born-Oppenheimer benadering, die bij voorbaat de $4N$ atoomkernen chemisch voorsorteert in N min of meer rigide klusterjes van vier kernen: de NH_3 skeletten.

Anders gezegd: de exakte hamiltoniaan van 1 mol ammoniakgas is dezelfde als die van bijvoorbeeld:

$\frac{1}{2}$ mol stikstofgas gemengd met $1\frac{1}{2}$ mol waterstofgas, of
 $\frac{1}{2}$ mol hydrazinegas gemengd met $\frac{1}{2}$ mol waterstofgas.

Kwantummechanisch bevat ons vat slechts een kern + elektron gas, dat in allerlei (eigen)toestanden van H kan verkeren, die op een of andere manier moeten korresponderen met de fenomenologische toestanden, die door druk, temperatuur en chemische samenstelling gekarakteriseerd zouden worden. Vanzelfsprekend is zo'n kwantummechanische "ab extremo initio" berekening een praktische onmogelijkheid, maar het kan geen kwaad hier even vast te stellen dat vrijwel elke kwantumchemikus, minstens in zijn hart, ervan overtuigd is dat het in principe mogelijk moet zijn: de moderne gedaante van het oude Laplaciaanse geloof in de principiële compleetheid van de Newtonse mechanika.

Daadwerkelijke reductie van het fenomenologische nivo tot het sub-atomaire nivo, door de kwantummechanika, is dus vooralsnog een utopie. Althans: in één stap. Desgevraagd zal de echte reduktionist verdedigen, dat een "meer-staps reductie" prima gaat, en aan de orde van de dag is. Op voorspraak van de klassieke chemie en de klassieke kinetische gastheorie is het de moeite waard om uit te proberen of in het kern/elektron gas geen speciale dynamische korrelatie optreedt waardoor quasi-deeltjes ontstaan, die zich min of meer kinetisch onafhankelijk van elkaar gedragen: de molekulen. Deze overwegingen suggereren de totale reductie in de volgende twee stappen te ontbinden:

- i. De reductie van het molekulaire nivo tot het subatomaire nivo; dóór de kwantummechanika, waarin opgenomen de molekulaire kwantumchemie;
- ii. De reductie van het fenomenologisch nivo tot het molekulaair nivo; dóór de kwantumstatistische mechanika, waarin opgenomen de fenomenologische thermodynamika.

De twee hier opgevoerde reductoren hebben blijkbaar zelf ook al een reductief verrijgingsproces achter de rug: dat van de kwantummechanika bespraken we al in § 4.3.2, dat van de statistische mechanika komt elders in deze bundel aan de orde.

Ons interesseert hier vooral de vraag: past zo'n meer-staps reductie in het schema van sectie 3? Op het eerste gezicht wel, immers de reductie relatie is transitief. Maar, als de eerste stap door een andere reductor tot stand wordt gebracht dan de tweede, is het mooie eraf:

$$\begin{array}{l} \text{Als} \quad S' \rho S \quad (I) \\ \text{en} \quad S'' \rho S' \quad (I') \quad , \\ \hline \text{dan geldt} \quad S'' \rho S \quad (I \cup I') \quad ?? \end{array}$$

De vereniging van twee verschillende reductoren, $I \cup I'$, is niet scherp gedefiniëerd en kan tot allerlei problemen aanleiding geven: het kunnen wel twee onderling strijdige theorieën zijn! Daarom stellen we voor de reductor als volgt in de transitiviteits-eigenschap op te nemen:

$$\begin{array}{l} \text{Als} \quad S' \rho S \quad (I) \\ \text{en} \quad S'' \rho S' \quad (I') \quad , \\ \hline \text{dan geldt} \quad S'' \rho S \quad , \quad \text{als} \quad I' \rho I \\ \text{zodat} \quad S'' \rho S \quad (I) \end{array}$$

In woorden: twee op elkaar aansluitende reducties mogen transitief tot één reductie gekoppeld worden, als ook de betrokken reductoren tot elkaar te reduceren zijn.

Voor discipline reducties heeft deze nadere nuancering geen gevolgen: er is maar één reductor op dit front actief, de wetenschapsfilosofie.

De categorie theorie reducties kan echter voor verrassingen zorgen. Bijvoorbeeld: als de klassieke chemische bindings theorie tot de kwantumchemische bindingstheorie wordt gereduceerd door de chemie, en deze kwantumchemische bindingstheorie wordt vervolgens tot de kwantummechanica gereduceerd door de fysika, is dan die klassieke theorie pas tot de kwantummechanica gereduceerd nadat eerst de hele chemie tot de fysika is terug gebracht? Slechts zuiniger toekennen van de reductor-status kan hier soelaas bieden. Het is in het bijzonder de chemische deel-discipline der kwantumtheoretische chemie, die de eerste reductie tot stand brengt. En van dié reductor is het wel aannemelijk te maken (§ 4.3.1) dat hij tot de fysika te reduceren is.

Tenslotte de materie nivo reductie. In het zojuist besproken voorbeeld zou daartoe de kwantumstatistische mechanica tot de kwantummechanica te reduceren moeten zijn. Dat lijkt geen probleem op te leveren: al vrij snel na de ontwikkeling van de kwantummechanica is daar de statistische realisatie van gegenereerd met behulp van het dichtheids-matrix formalisme (21).

Al met al lijkt de reductie van een mol ammoniakgas tot een aggregaat kwantumdeeltjes, in fasen weliswaar, uitvoerbaar. Toch rest ons nog één probleem: het totale makrosysteem bestond uit gas plus verpakking. Bij een écht volledige reductie zou ook de wand van het vat betrokken moeten worden. Kan, althans in beginsel, de kwantummechanika dat aan?

Welke metaallegering we ook kiezen, de exakte Schrödinger vergelijking van vat + inhoud heeft een zodanige symmetrie dat in de grondtoestand zowel als in welke aangeslagen eigentoestand dan ook, vorm en plaats van de gascilinder niet meer met onze intuïtie overeen zullen komen!

Als er een kwantummechanische toestandsfunctie zou bestaan, die dit systeem beschrijft als een voor chemici herkenbare fles ammoniakgas, dan moet het een zodanig gelokaliseerd, tijdsafhankelijk en complex golfpakket zijn, dat het om praktische redenen als een meta-fysische curiositeit, want onkenbaar, beschouwd moet worden.

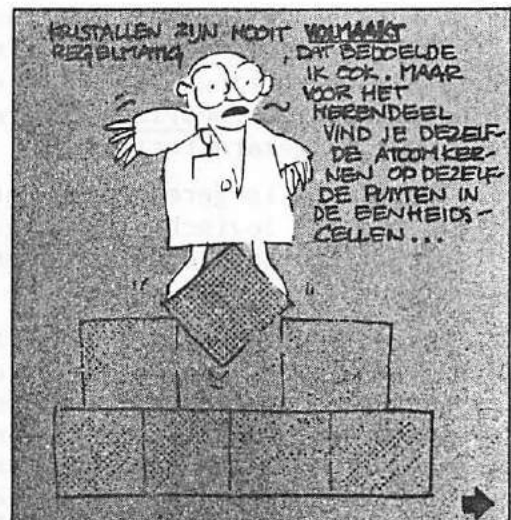
Of er zo'n toestandsfunctie bestaat is een vraag die nauw samenhangt met de reduceerbaarheid van de klassieke mechanika tot de kwantummechanika. Deze intra-disciplinaire reductie, tussen twee fysische theorieën onderling, valt echter buiten het bestek van dit verhaal.

Literatuur

- (1) Popper, K.R., "Objective Knowledge", Oxford University Press, Oxford, 1972, p. 290.
- (2) Hempel, C.G., en Oppenheim, P., Phil. Sci., 15, 135 (1948).
- (3) Nagel, E., "The Structure of Science", Routledge & Kegan Paul, Londen, 1961, p. 352.
- (4) Feyerabend, P., "Problems of Empiricism" in "Beyond the Edge of Certainty" (Editor: Colodny, R.), Prentice Hall, 1965, p.145.
- (5) Kemeny, J.G., en Oppenheim, P., Philosophical Studies, 1, 6 (1956).
- (6) Balzer, W. e.a., Eds., "Reduction in Science", Reidel, Dordrecht, 1984. Speciaal de bijdragen van: Sneed, Balzer en Ludwig.
- (7) Kuhn, T.S., "The Structure of Scientific Revolutions, 2nd Ed.", Chicago University Press, Chicago, 1970, p.182.
- (8) Toulmin, S., "Human Understanding, Vol I", Princeton University Press, Princeton, 1972, p.139.
- (9) Bunge, M., Zeits.f.allg.Wiss.Th., 13, 209 (1982).
- (10) Rip, A., "Wetenschap als Mensenwerk", Ambo, Baarn, 1978.
- (11) Woolley, R.G., Adv.Phys., 25, 27 (1976);
" , J.Am.Chem.Soc., 100, 1073 (1978)
- (12) Born, M., en Oppenheimer, R., Ann.Phys., 84, 457 (1927).
- (13) Bishop, D.M., en Cheung, L.M., Phys.Rev., A16, 640 (1977).
- (14) Lathouwers, L., en Van Leuven, P., Int.J.Quantum Chem., 12S, 371 (1978).
- (15) Sidgwick, N.V., en Powell, H.M., Proc.Roy.Soc., A176, 153 (1940).
- (16) Linnett, J.W., en Poë, A.J., Trans.Far.Soc., 47, 1033 (1951).
- (17) Lennard-Jones, J.E., J.Chem.Phys., 20, 1024 (1952).
- (18) Gillespie, R.J., en Nyholm, R.S., Quart.Rev., 11, 339 (1957).
- (19) Coulson, C.A., J.Chem.Soc., (S), 2069 (1955).
- (20) Popper, K.R., "Conjectures and Refutations", Harper & Row, New York, 1963, p.89.
- (21) Tolman, R.C., "The Principles of Statistical Mechanics", Oxford University Press, Londen, 1938.

De relatie tussen moderne natuur- en scheikunde

door Henk Zandvoort



DE RELATIE TUSSEN MODERNE NATUUR- EN SCHEIKUNDE

1. Inleiding.

In discussies over de filosofie en de grondslagen van de scheikunde staat de relatie tussen natuur- en scheikunde vaak centraal. Op zijn beurt wordt de discussie over die relatie dan vaak overheerst door de vraag of "de scheikunde" tot "de natuurkunde" reduceerbaar is, en vervolgens door de vrees of de hoop - al naar gelang de disciplinaire basis van de betrokkenen - dat een bevestigend antwoord op deze reduceerbaarheidsvraag tevens de ontkenning van de scheikunde als zelfstandige discipline inhoudt.

Nu meen ik dat in een bepaalde zin de reduceerbaarheidsclaim terecht is. Maar tegelijk meen ik dat daarmee de status van de scheikunde als - relatief - zelfstandige discipline niet in het geding is. In plaats daarvan geeft het soort reduceerbaarheid dat ik op het oog heb aanleiding tot wederzijdse afhankelijkheidsrelaties, ofwel samenwerkingsrelaties, tussen scheikundige en (bepaalde) natuurkundige deeldisciplines of specialismen. En dit maakt dat "de scheikunde" niet afhankelijker of onafhankelijker is van "de natuurkunde" dan omgekeerd het geval is.

Het zijn deze samenwerkingsrelaties die mij van belang lijken in de relatie tussen moderne natuur- en scheikunde, eerder dan de reduceerbaarheidsvraag sec. Maar omdat een bespreking van deze relaties een bepaald soort antwoord op de reduceerbaarheidsvraag vooronderstelt, zal ik toch beginnen met een bespreking van die laatste vraag. Ik zal uiteenzetten hoe de globale structuur van het correcte antwoord op die vraag er volgens mij uitziet, om vandaaruit vervolgens mijn eigenlijke onderwerp te bereiken: de wederzijdse afhankelijkheid van (een bepaald soort) natuurkunde en scheikunde van elkaar.

2. De reduceerbaarheidskwestie.

De bewering van de reduceerbaarheid van de scheikunde tot de natuurkunde is met name afkomstig van fysici en wetenschapsfilosofen. Chemici hebben daarin veelal, soms ten onrechte, maar soms ook terecht, een poging gezien van de kant van de natuurkunde om de chemie haar status van zelfstandige wetenschap te betwisten, of althans om de superioriteit van de natuurkunde te verdedigen. Ik zal in deze paragraaf mijn visie geven enerzijds op de houdbaarheid van de bewering, anderzijds op de implicaties ervan voor de zelfstandigheid van de scheikunde.

De verdedigers van de bewering hebben haar vrijwel steeds geïnterpreteerd als betrekking hebbend op een bepaalde relatie tussen scheikundige en natuurkundige theorieën. De relatie die ze op het oog hebben kan als volgt worden gekarakteriseerd:

Theorie T_2 is gereduceerd tot theorie T_1 als de uitspraken waaruit T_2 bestaat logisch-wiskundig afleidbaar zijn uit de uitspraken waaruit T_1 bestaat, eventueel aangevuld met een verzameling brugprincipes B .

Enkele kanttekeningen bij deze explicatie zijn niet overbodig. In de eerste plaats zal, in het geval dat T_2 een scheikundige theorie is en T_1 een natuurkundige theorie, een verzameling brugprincipes B nooit gemist kunnen worden, omdat (sommige van) de begrippen die in scheikundige theorieën voorkomen niet in natuurkundige theorieën voorkomen, althans niet met dezelfde betekenis. Zo ontleent de chemische term "molecule" zijn betekenis aan de chemische theorieën waarin de term voorkomt, zoals de

organische structuurtheorie. De fysische term "stabiel systeem van kernen en elektronen" ontleent zijn betekenis aan de fysische atoomtheorie, en er is geen reden om aan te nemen dat deze beide betekenissen dezelfde zijn. Daarom is er, om chemische theorieën waarin de term "molecule" voorkomt te reduceren tot fysische theorieën, op zijn minst het brugprincipe nodig, dat zegt dat de chemische term "molecule" naar hetzelfde verwijst als de fysische term "stabiel systeem van elektronen en kernen". Een tweede kanttekening is dat bovengeformuleerd reductiebegrif veelal nog wordt afgezwakt tot benaderende reductie, door de eis van afleidbaarheid te vervangen door iets als "benaderende afleidbaarheid". Door deze manoeuvre (waarop allerlei verfijningen mogelijk zijn) wordt het mogelijk van reductie te kunnen blijven spreken, ook al heeft T_1 in conjunctie met B niet precies T_2 tot deductief gevolg, maar in plaats daarvan iets dat "in de buurt komt" van T_2 . Men kan volhouden dat werkelijk interessante reducties van het benaderende type dienen te zijn, omdat in interessante gevallen de reducerende theorie de gereduceerde theorie corrigeert.

Een derde kanttekening is dat bovengenoemde voorwaarde voor reductie van T_2 tot T_1 gelijk is aan een voorwaarde die doorgaans wordt gesteld aan de (deductieve) verklaring van T_2 door T_1 .

Ook al wordt het reductiebegrif op deze relatief nauwe manier geïnterpreteerd, d.w.z. als een logisch-wiskundige relatie tussen theorieën, dan nog kunnen met de losjes geformuleerde bewering dat "de scheikunde" tot "de natuurkunde" reduceerbaar is twee wezenlijk verschillende beweringen bedoeld zijn, waarvan de eerste zeer veel sterker is dan de tweede:

a. alle feitelijk bestaande (correcte) scheikundige theorieën zijn daadwerkelijk gereduceerd tot fysische theorieën.

b. alle correcte, zowel huidige als nog te formuleren scheikundige theorieën kunnen in principe gereduceerd worden tot natuurkundige theorieën.

De fysici en wetenschapsfilosofen in kwestie verdedigen doorgaans hartstochtelijk de correctheid van claim b, en het lijkt erop dat ze daar goede argumenten voor hebben. Als ze echter al ingaan op claim a, wat niet altijd het geval is, ontkomen ze niet aan een ontkennend antwoord, om redenen die volstrekt evident zijn: het zou absurd zijn om te beweren dat voor alle chemische theorieën, tot in al hun details, daadwerkelijk afleidingen zijn geproduceerd. Zo laat de bekende wetenschapsfilosoof E. Nagel ons weten dat:

The reduction of various parts of chemistry to the quantum theory of atomic structure now appears to be making steady if slow head way; and only the stupendous mathematical difficulties involved in making the relevant deductions from the quantum theoretical assumptions seem to stand in the way of carrying the task much further along. (Nagel 1961, p. 365)

Het woordje "only" is hier niet bedoeld om de logisch-wiskundige problemen bij daadwerkelijke uitvoering van concrete reducties te bagatelliseren; het geeft slechts Nagel's vertrouwen aan in bewering b.

Bewering a is dus onwaar. Overigens, wanneer op zeker fictief tijdstip deze bewering bewaarheid zou worden, en wanneer we bovendien zouden mogen aannemen dat de fysische theorieën, inclusief de noodzakelijke brugprincipes, waar zijn, of althans in goede benadering waar zijn, dan zouden daarmee de chemische theorieën, en daarmee de chemische discipline, niet automatisch overbodig worden. Het is immers te verwachten dat de chemische theorieën veelal beter hanteerbaar zullen zijn voor het specifieke, chemische domein waarvoor ze ontwikkeld werden, dan de fysische theorieën

waartoe ze reduceren: het zal in veel contexten handiger zijn om het over moleculen te hebben in de zin die de chemische structuurtheorie aan die term geeft, dan over systemen bestaand uit kernen en elektronen bijeengehouden door coulombkrachten.

Bewering b echter, hoe terecht ze ook mag worden verdedigd, hoeft vanwege het abstracte karakter ervan het bestaansrecht van de chemie als (relatief) zelfstandige discipline in het geheel niet aan te tasten. De bewering kan weliswaar voor diegenen die haar verdedigen een regulatieve functie hebben in de zin dat ze erdoor kunnen worden geïnspireerd om te proberen de verzameling daadwerkelijk uitgevoerde reducties, waarvan bewering a uitputtendheid eist, uit te breiden. Maar zolang die uitputtendheid niet feitelijk bereikt is betekent dit dat er gebieden van empirische verschijnselen blijven met betrekking waartoe we voor concreet inzicht uitsluitend te rade kunnen gaan bij chemische theorieën. Daarnaast zou het ook nogal naïef zijn om aan te nemen dat die uitputtendheid, in een enigszins letterlijke zin, ooit bereikt zal worden. In de eerste plaats zou het een immense opgave zijn om de feitelijke achterstand van dit moment in te lopen. Maar gesteld dat zoiets na x jaar volbracht zou zijn, dan zou men dan ongetwijfeld tegen een nieuwe achterstand aankijken, aangenomen althans dat de "echte chemici" in die tijd niet hebben stilgezeten. Het zou dan ook, zoals ik later in meer detail zal uitleggen, niet zo verstandig zijn van de "fysici onder de chemici" om naar een dergelijke volledigheid te streven.

3. De stelling van de wederzijdse afhankelijkheid.

Terwille van een voorlopige omschrijving van deze door mij te verdedigen stelling wil ik twee groepen onderzoekers van elkaar afgrenzen, t.w.:

- diegenen die chemie bedrijven als een wetenschap met een onafhankelijke positie naast de natuurkunde; en
- diegenen die ernaar streven het concrete reductionistische programma, waarvan bewering a contrafeitelijk zegt dat ze reeds volbracht is, verder te brengen.

De eerste groep duidde ik zojuist plagend aan als de "echte chemici", de tweede groep als de "fysici onder de chemici". Ik beweer dan dat de eerste groep baat heeft bij de produkten van de tweede groep, als die tweede groep zijn werk tenminste goed doet, terwijl omgekeerd de tweede groep zijn werk alleen goed kan doen als zij zich laat leiden door (problemen gegenereerd door) de produkten van de eerste groep. Geen van beide groepen kan het, met andere woorden, zonder de andere stellen, en dit maakt de bewering dat de aktiviteit van de eerste groep een afhankelijke status heeft m.b.t. de aktiviteit van de tweede even misplaatst, of zo men wil terecht, als de omgekeerde bewering.

Op deze manier geformuleerd is mijn stelling weliswaar kort, maar tevens zowel cryptisch als weinigzeggend. Haar van beide laatste eigenschappen te ontdoen vereist, hoe kan het anders, een meer substantief betoog. Dit betoog, waarmee ik nu een begin zal maken, zal uiteindelijk uitmonden, in par. 9, in de beschrijving van een specifieke visie op de relatie tussen natuur- en scheikunde. Die visie betitel ik als het model van gericht met elkaar samenwerkende onderzoeksprogramma's.

Mijn chemische lezers moeten mij daarbij vergeven dat mijn betoog zijn beginpunt kiest bij de natuurkunde, en vervolgens pas na enige omzwervingen van wetenschapsfilosofische aard de scheikunde in het vizier krijgt. De reden om te beginnen bij de natuurkunde is gelegen in de aard en

herkomst van de ideeën waarbij ik aan wil sluiten. Deze ideeën zijn het onderwerp van par. 4. De wetenschapsfilosofische omzwervingen (die zich afspelen in de paragrafen 5 t/m 8) dienen een tweeledig doel: enerzijds baseert mijn model van de relatie tussen natuur- en scheikunde zich op een bepaald wetenschapsfilosofisch begrippenapparaat, dat derhalve geïntroduceerd dient te worden teneinde mijn model uiteen te kunnen zetten. Dit is het begrippenapparaat van de wetenschappelijke onderzoeksprogramma's, dat wordt uiteengezet in par. 6, en toegepast in de paragrafen 7 en 9. Anderzijds wil ik laten zien op welke wijze mijn model tevens een correctie aanbrengt op een gangbare wetenschapsfilosofische visie op de ontwikkeling van wetenschap die is geformuleerd in termen van dat begrippenapparaat, t.w. de visie dat de ontwikkeling van wetenschap slechts bepaald wordt door (een criterium van succes behorend bij) het intrinsieke doel van wetenschap. Deze visie wordt nader uiteengezet in paragrafen 5 en 6. De onjuistheid ervan wordt geïllustreerd in par. 7. Par. 8 bevat dan de noodzakelijke correctie erop.

4. Intensieve en extensieve ontwikkelingen in de 20e eeuwse natuurkunde.

De structuur van de ontwikkeling van de 20e eeuwse natuurkunde is op een uitzonderlijk heldere manier beschreven door de kernfysicus Victor Weisskopf, in een aantal semipopulair-wetenschappelijke artikelen die later voor het merendeel zijn gebundeld in (Weisskopf 1972). Weisskopf beschrijft daar hoe die natuurkunde in drie opeenvolgende stappen steeds dieper is afgedaald in de structuur van de materie.

In de twintiger jaren werd, als eerste van deze drie stappen, een theorie geformuleerd die in staat bleek om, althans in principe, alle eigenschappen van atomen en moleculen te verklaren in termen van de interne structuur van die atomen en moleculen. Extreem gesimplificeerd beweren de principes van deze theorie dat atomen en moleculen bestaan uit positief geladen kernen en negatief geladen elektronen, die om elkaar heen bewegen onder invloed van elektrische en magnetische krachten op een manier die wordt gespecificeerd door de Schrödinger vergelijking. Van deze theorie wordt aangenomen dat ze vrijwel alle verschijnselen kan verklaren die onder normale condities kunnen voorkomen op aarde: "The realm that this world of atomic physics encompasses is essentially the realm of our terrestrial environment." (Weisskopf 1967, p. 23)

Deze theorie neemt als uitgangspunt dat er zulke dingen bestaan als atoomkernen en elektronen, met zekere eigenschappen zoals een bepaalde massa, lading, spin, enz. Men kan derhalve de verdere verklaringsvraag stellen hoe het kan dat zulke deeltjes bestaan. Voor het geval van de atoomkernen is deze vraag beantwoord door de theorie van de kernfysica, die daarmee de tweede 20e eeuwse stap in de ontologische diepte belichaamt. Deze theorie van de kernfysica verklaart, althans in principe, alle eigenschappen van kernen waarvan de theorie van de atoomfysica het bestaan slechts postuleert, door ze af te leiden uit de aannames dat kernen systemen zijn van protonen en neutronen met een zekere massa, lading, spin, en magnetisch moment, bij elkaar gehouden door een attractieve kracht genaamd sterke kracht of kernkracht, op een manier die wederom gespecificeerd wordt door de Schrödingervergelijking.

Analoog aan het geval van de atoomfysica, worden kernfysische problemen geacht in principe opgelost te zijn door deze fundamentele theorie. (Een klein verschil tussen beide situaties is dat over de wiskundige vorm van de sterke kracht nog wel enige twijfel bestaat.) Eveneens analoog aan de atoomfysica is het alleen voor de meest eenvoudige systemen mogelijk exacte oplossingen te verkrijgen, en is het een immense onderneming om voor de overige gevallen benaderende methoden te formuleren en uit te

werken.

Nog dieper daalt men af wanneer men de vraag stelt (en vervolgens beantwoordt) waarom de protonen en neutronen de eigenschappen hebben die ze, volgens de theorie van de kernfysica, feitelijk bezitten. Deze derde stap, de stap van de hoge energie of nucleonen fysica, zal ik niet verder bespreken. Ik zal het laten bij de opmerking dat het, anders dan in de twee voorgaande stappen, tot op heden niet gelukt schijnt te zijn om een bevredigende fundamentele theorie te formuleren waarvan met enig recht gezegd kan worden dat ze, althans in principe, de theorie van het hogere ontologische niveau verklaart (of, wat hetzelfde is, reduceert).

Deze afdaling naar steeds diepere ontologische niveaus van de materie noemt Weisskopf de intensieve ontwikkeling in de natuurkunde. Ze laat op haar pad een spoor van fundamentele theorieën achter die pretenderen alle verschijnselen van de opeenvolgende ontologische niveaus, in principe althans, te verklaren.

Maar hoewel aldus de problemen op het atomair-molekulaire niveau en, wellicht in iets mindere mate, op het niveau van de atoomkernen beschouwd worden als in principe opgelost door de respectieve fundamentele theorieën, wil dit allerminst zeggen dat er op die gebieden geen werk meer is te doen. Het is immers uiterst moeilijk om, voor andere concrete systemen dan de meest eenvoudige, de algemene theorie daadwerkelijk uit te werken op zo'n manier, dat een (al of niet benaderende) beschrijving van het waargenomen gedrag van zo'n systeem kan worden gegenereerd als een deductief gevolg van de algemene theorie aangevuld met beginvoorwaarden, hulp-hypothesen, enz. De overtuiging opgesloten in de "in principe"-bewering, dat een dergelijke deductie mogelijk is, doet aan dit gegeven niets af.

Daarom is er in de natuurkunde plaats voor nog iets anders dan alleen de intensieve ontwikkeling "in de diepte": er vinden daarnaast wat Weisskopf noemt extensieve ontwikkelingen plaats "in de breedte", die erin bestaan om "gereedgekomen" fundamentele theorieën uit te werken voor steeds meer en steeds complexere systemen uit het domein waarop ze volgens de "in principe bewering" toepasbaar zijn. Voorbeelden van extensieve ontwikkelingen gebaseerd op de fundamentele theorie van de atoomfysica zijn vaste stof fysica en plasma fysica, maar ook de voor ons zo interessante kwantumchemie. Fig. 1 is een vrije weergave van een figuur waarmee Weisskopf deze visie op de ontwikkeling van de 20e eeuwse natuurkunde heeft geïllustreerd (zie Weisskopf 1967).

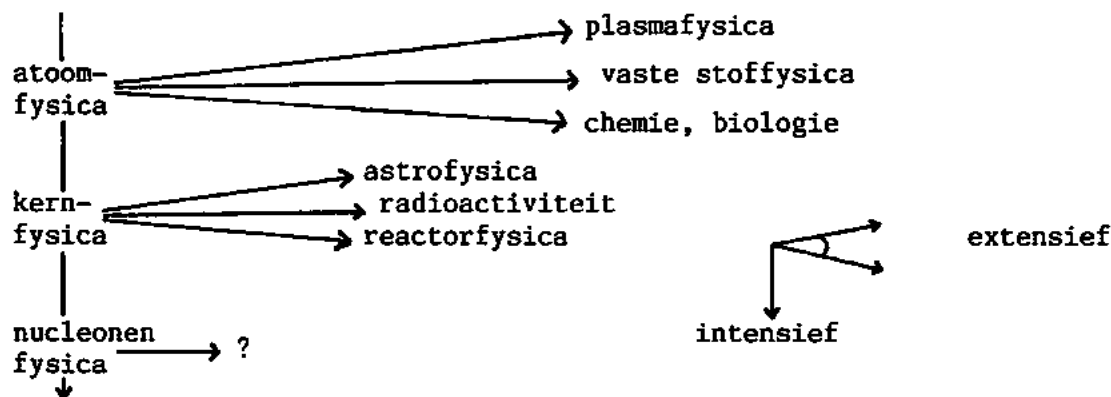


Fig. 1 Intensieve en extensieve ontwikkeling van de 20e eeuwse natuurkunde vrij naar (Weisskopf 1967).

Op deze plek zal ik de figuur niet nader toelichten. Ik volsta met te zeggen dat het de bedoeling is om verderop een enigszins precieze interpretatie te geven van wat er, gaande langs de pijlen in het horizontale vlak (en dan met name: langs de pijl gemarkeerd met de woorden "chemie" en

"biologie"), aan de hand is.

5. De interesse van de wetenschapsfilosofen: intensieve wetenschap.

Veel wetenschapsfilosofen hebben geprobeerd om "de" wetenschappelijke activiteit, en de cognitieve produkten ervan, te verklaren, en soms ook te rechtvaardigen, in termen van de aanname dat die activiteit een bepaald objectief doel heeft. Volgens de invloedrijke wetenschapsfilosoof Karl Popper is het doel van wetenschap het vinden van steeds diepere en algemenere theorieën, die steeds grotere domeinen van verschijnselen met steeds toenemende precisie kunnen verklaren. Uit de gehele context waarin Popper zijn overwegingen plaatst, en met name ook uit de voorbeelden die hij aan-draagt, is duidelijk dat Popper zich bij uitstek richt op ontwikkelingen die Weiskopf als intensief zou betitelen. Zo bevinden zich onder Popper's geliefde voorbeelden ontwikkelingen als de introductie van de klassieke gravitatie-theorie door Newton, van de relativistische gravitatie-theorie door Einstein, en van de theorie van het elektromagnetisme door Maxwell.

Deze voorkeur voor het intensieve deel van de ontwikkeling van wetenschap mogen we zonder overdrijven kenmerkend noemen voor de gehele 20e eeuwse angelsaksische wetenschapsfilosofie. Ook al stellen we nu voorop dat extensieve wetenschap belangrijke wetenschap is (in welke zin extensieve wetenschap belangrijk is, of althans kan zijn, zal verderop ingevuld worden), dan nog zou deze voorkeur geen kwaad kunnen wanneer intensieve en extensieve wetenschap niet zouden verschillen in die kenmerken ervan waarop wetenschapsfilosofen zich concentreren. Maar dit is niet het geval. Zo geldt voor Popper, en voor vele andere wetenschapsfilosofen met hem, dat hij als een belangrijke taak ziet het expliciet maken (en zo mogelijk onderbouwen op basis van algemene kennistheoretische uitgangspunten) van de criteria op grond waarvan men kan beoordelen of een bepaalde wetenschapsontwikkeling succesvol is t.a.v. het veronderstelde doel van wetenschap. Ik zal uitleggen dat deze criteria er voor intensieve en extensieve ontwikkelingen wezenlijk verschillend uitzien; dat bijgevolg de criteria die Popper, op correcte wijze, voor intensieve wetenschap opstelde, niet houdbaar zijn voor extensieve wetenschap; dat het, anders gezegd, ook voor wetenschapsfilosofen noodzakelijk is om niet één algemeen doel van wetenschap te veronderstellen, maar in plaats daarvan twee, corresponderend met Weiskopf's intensieve en extensieve wetenschappelijke activiteiten.

6. Het criterium voor succes van intensieve wetenschap; de terminologie van wetenschappelijke onderzoeksprogramma's.

Deze twee doelen van wetenschap zal ik aanduiden als resp. het intrinsieke doel, dat inhoudt het opstellen van steeds algemenere theorieën, die een steeds groter domein van verschijnselen (in principe) steeds beter kunnen verklaren, en het extrinsieke doel, inhoudende het in concreto uitwerken van die algemene theorieën, als ze eenmaal geaccepteerd zijn als in principe correct voor een bepaald domein, voor steeds complexere verschijnselen uit dat domein.

Zoals gezegd had Popper het eerste doel voor ogen toen hij zich boog over de vraag naar het criterium voor succes. Als antwoord formuleerde hij drie deelcriteria, die in conjunctie genomen specificeren waaraan een nieuwe theorie dient te voldoen om (voorlopig) geaccepteerd te kunnen worden als een stap voorwaarts m.b.t. dit intrinsieke doel. Deze drie deelcriteria zijn (Popper 1963):

1. Een nieuwe theorie moet zich baseren op een eenvoudig, nieuw, krachtig, unificerend idee, zoals b.v. het idee van universele gravitatie, of het idee om velden met deeltjes te associëren, of het

idee om zware massa en trage massa te identificeren. Een goede indicator voor het vervuld zijn van deze eis is, dat zo'n theorie beter toetsbaar is, dat wil zeggen, meer denkbare standen van zaken uitsluit, dan elk van de voorgangers afzonderlijk.

2. Daarnaast dient een nieuwe theorie ook onafhankelijk toetsbaar te zijn. Dit wordt door Popper geoperationaliseerd tot de eis dat een nieuwe theorie nieuwe, tot dan toe nietverwachte verschijnselen moet voorspellen die niet eerder waren waargenomen. Goede voorbeelden van zulke voorspellingen vindt Popper de voorspelling van de terugkeer van de komeet Halley door de klassieke gravitatie-theorie, die van de afbuiging van licht van de sterren in de buurt van de zon door de algemene relativiteitstheorie, en die van het bestaan van radiogolven door de theorie van Maxwell.

3. Maar ook zulke voorspellingen op zich zijn niet voldoende. Tenminste sommige van zulke voorspellingen dienen daadwerkelijk experimenteel bevestigd te worden.

Deze drie eisen nu lijken inderdaad onze intuïtieve ideeën over vooruitgang binnen intensieve wetenschap adequaat weer te geven. Ook kunnen we constateren dat de standaardvoorbeelden van dit type vooruitgang die de wetenschapsgeschiedenis ons heeft overgeleverd eraan voldoen. Ik wil nu echter beweren dat deze eisen niet correct reflecteren wat het betekent voor een extensieve ontwikkeling om succesvol te zijn. Maar om deze stelling te kunnen adstrueren is het nodig om over te stappen op een enigszins andere terminologie voor de beschrijving van wetenschapsontwikkeling, t.w. de terminologie van wetenschappelijke onderzoeksprogramma's, geïntroduceerd door Lakatos. Hieraan is de rest van deze paragraaf gewijd.

Popper hanteerde slechts één eenheid van wetenschappelijke kennis: theorieën. Lakatos heeft een tweede eenheid ingevoerd, t.w. onderzoeksprogramma's. Een onderzoeksprogramma is een serie specifieke theorieën die ontstaat door een zeker basisprincipe, de "harde kern", steeds verder uit te werken voor steeds complexere verschijnselen uit een bepaald domein. Als Popper spreekt over een theorie, dan gaat het vanuit Lakatos' optiek veelal om een onderzoeksprogramma als geheel, d.w.z. een zekere harde kern, of basistheorie, samen met een aantal specifieke theorieën, d.w.z. concrete uitwerkingen van die basistheorie in verschillende richtingen. We kunnen ook zeggen dat Lakatos' onderzoeksprogramma terminologie fijnstruc-tuur aanbrengt binnen een Popperiaanse theorie. Zo spreekt Popper over de theorie van Newton, waar Lakatos het heeft over het Newtoniaanse onderzoeksprogramma, zijnde een serie specifieke theorieën ontstaan als opeenvolgende pogingen om het basisidee van Newton (ruwweg, Newtons tweede wet aangevuld met het idee van universele gravitatie) uit te werken tot concrete theorieën, d.w.z. tot theorieën die anders dan het algemene basis-idee zelf specifieke verschijnselen, zoals de baan van de komeet Halley, verklaren of voorspellen.

Impliciet in Lakatos' ideeën is dat een zeer algemene theorie als de gravitatie-theorie van Newton op zich genomen geen concrete voorspellingen doet. Zulke voorspellingen zijn pas mogelijk als we die concrete theorie hebben uitgewerkt voor een specifieke situatie. Daarom situeert Lakatos de tweede en derde eis van Popper, die hij op zich genomen van Popper overneemt als zijnde adequaat, op het niveau van deze specifieke theorieën. (Over Popper's eerste eis rept Lakatos niet. Dit komt omdat Lakatos, overigens ten onrechte, meende dat die eerste eis reeds geïmpliceerd wordt door de tweede. Er is hier geen ruimte om aan te geven hoe binnen Lakatos' onderzoeksprogrammaterminologie de eerste eis alsnog in rekening gebracht zou kunnen worden, en ik zal de kwestie in het volgende verwaarlozen.)

Lakatos' criterium voor succesvolle onderzoeksprogramma's, dat ik voortaan het criterium voor intrinsiek succes van onderzoeksprogramma's (kortweg: criterium INS) zal noemen, komt er daarmee als volgt uit te zien:

INS. Een onderzoeksprogramma heeft intrinsiek succes desda (dan en slechts dan als) iedere nieuwe specifieke theorie uit het onderzoeksprogramma nieuwe, onverwachte verschijnselen voorspelt, terwijl bovendien voor tenminste sommige van die theorieën die voorspellingen experimenteel bevestigd worden.

Zoals gezegd kan men dit criterium opvatten als de vertaling van Popper's tweede en derde eis naar een terminologie, die het feit in rekening brengt dat de meest algemene, fundamentele wetenschappelijke theorieën (harde kernen) op zich genomen geen concrete voorspellingen doen, maar dat ze voor dat doel moeten worden uitgewerkt tot specifieke theorieën. We zien daarmee dat dit Lakatosiaanse onderscheid tussen harde kern en specifieke theorieën gebaseerd op die harde kern precies het type onderscheid is, dat nodig is om de twee reductiebeweringen a en b uit par. 2 te kunnen formuleren als wezenlijk verschillend van elkaar: het is precies hierom dat we Lakatos' terminologie nodig hebben, in plaats van die van Popper.

7. Intensieve en extensieve wetenschapsontwikkeling beschreven in de terminologie van wetenschappelijke onderzoeksprogramma's: het voorbeeld van de atoom- en molekuultheorie.

Net als Popper dat deed (zie par. 5), zo concentreert ook Lakatos zich op de intensieve tak van wetenschapsontwikkeling. Voor mijn verdere betoog is het nodig om de theoretische activiteiten binnen die intensieve tak in twee deelactiviteiten op te splitsen:

a. het formuleren van een tentatieve fundamentele theorie of (in Lakatos' terminologie) harde kern.

b. het afleiden van nieuwe voorspellingen uit die tentatieve fundamentele theorie (in Lakatos' terminologie: het uitwerken van de harde kern tot specifieke theorieën die concrete voorspellingen doen), teneinde, middels succesvolle empirische toetsing ervan, de adequaatheid van de fundamentele theorie steun te verlenen.

Laten we aannemen dat deze activiteiten zich in de tijd min of meer gescheiden afspelen, zodat we, m.b.t. een zekere fundamentele theorie, van twee opeenvolgende fasen kunnen spreken. De eerste fase kunnen we dan de formatieve of introducerende fase in de ontwikkeling van een fundamentele theorie noemen, de tweede de bevestigende of confirmerende fase. We kunnen dan zeggen dat Popper geen gedetailleerd model heeft nagestreefd voor de structuur van zowel de formatieve als de bevestigende fase, terwijl Lakatos, precies via de introductie van zijn onderzoeksprogramma terminologie, zoiets wel heeft willen doen voor de bevestigende fase (maar evenmin als Popper voor de formatieve fase, omdat Lakatos nl. niets zegt over hoe een bepaalde harde kern tot stand komt).

Een andere manier om Lakatos' relatie t.o.v. Popper en Weisskopf te karakteriseren is de volgende. Het is aannemelijk dat een nieuwe fundamentele theorie (d.w.z., van het Popperiaanse type, ofwel: uit de intensieve tak van Weisskopf's schema) wordt geïntroduceerd samen met een tentatieve, zeer algemene claim: de claim nl. dat die fundamentele theorie adequaat is als basis voor de verklaring van de verschijnselen uit een zeker beoogd domein. Laten we zo'n claim de algemene claim van een fundamentele theorie noemen (dit claimtype is hetzelfde als de "in principe" beweringen van par. 4, en is ten nauwste verwant aan reductiebewering b

uit par. 2). Een dergelijke claim heeft een nogal metafysisch, i.t.t. empirisch, karakter: een algemene basistheorie zonder meer, zoals b.v. de universele gravitatie-theorie of de "algemene theorie van de atoomfysica", verklaart geen enkel specifiek verschijnsel. Om werkelijke verklaringen van concrete gevallen uit het domein te krijgen, moet zo'n basistheorie worden uitgewerkt tot specifieke theorieën. De algemene claim van een fundamentele theorie drukt daarom niet meer dan een zeker (al of niet gefundeerd) vertrouwen uit: het vertrouwen dat het mogelijk is om op basis van de algemene theorie in kwestie specifieke theorieën, met concrete observationele consequenties, te formuleren over alle verschijnselen uit het domein in kwestie. De aangewezen manier nu om die algemene claim te onderbouwen is om voorbeelden te construeren van succesvolle specifieke theorieën. Men kan dan zeggen dat Lakatos met zijn onderzoeksprogramma terminologie de structuur heeft willen specificeren van de manier waarop zulke algemene claims t.a.v. nieuwe fundamentele theorieën worden onderbouwd. Zoals we al zagen, nam hij (ruwweg) het bijbehorende criterium voor succes van Popper over, onder vertaling ervan naar zijn nieuwe terminologie.

Met deze opmerkingen achter de rug wil ik nu, gebruikmakend van Lakatos' onderzoeksprogramma terminologie, een nadere beschrijving geven van een specifiek stukje wetenschapsontwikkeling uit Weisskopf's figuur (par. 4), met het doel om vervolgens de inadequatheid van criterium INS voor extensieve wetenschap te laten zien. Hiermee zal ook mijn eigenlijke onderwerp, de relatie natuur/scheikunde, een stuk dichterbij komen.

Laten we de verticale, d.w.z. intensieve, lijn uit Weisskopf's schema van boven naar beneden volgen. Wat we in het licht van bovenstaande zouden willen is het volgende. We zouden een zeker segment van de verticale lijn, gesitueerd ergens boven het punt gemarkeerd met "atoomfysica", willen isoleren zodanig dat we het kunnen associëren met de "formatieve fase van de algemene theorie van de atoom- (en molecuul-) fysica". Nu is het geen eenvoudige vraag wanneer we die fase moeten laten beginnen: bij Bohr's atoommodel? of misschien eerder, ergens bij Rutherford? of juist later, zeg bij De Broglie? Gelukkig is, voor onze specifieke bedoelingen, een andere vraag belangrijker, t.w. de vraag waar dit lijnsegment eindigt, en hierop is een veel eenduidiger antwoord mogelijk: de formatieve fase van de algemene theorie van de atoom- (en molecuul-) fysica werd afgesloten met Schrödinger's en Heisenberg's simultane formuleringen van de basisvergelijking van de kwantummechanica, en dat was in 1926.

Dit is dus het punt waarop de visie van Lakatos relevant wordt. Volgens Lakatos immers is het er nu om begonnen specifieke theorieën te formuleren, met als doel het verlenen van steun aan de, tot nu toe tentatieve, algemene claim van de zojuist geformuleerde algemene theorie. En inderdaad, we kunnen in de geschiedenis van de atoom- (en molecuul-) fysica specifieke theorieën lokaliseren die precies deze functie schijnen te hebben gehad: de (eerste, d.w.z. ruwe) theorie van het waterstof atoom, de theorie van het helium + ion, de theorie van het helium atoom, de theorie van het waterstofmolecule. Laten we, terwille van de voortgang van het betoog, aannemen dat deze specifieke theorieën inderdaad voldeden aan (de Lakatosiaanse vertaling) van Poppers eisen.

Maar, zoals reeds impliciet is in Weisskopf's schema, komt er een moment waarop de globale claim van een onderzoeksprogramma algemeen beschouwd gaat worden als voldoende gesteund (althans, voor een bepaald, op onafhankelijke wijze gekarakteriseerd domein van verschijnselen) door de tot dan toe geformuleerde specifieke theorieën. Als we een autoriteit als Slater mogen geloven, dan kwam dit moment voor de algemene theorie van de atoomfysica zelfs verrassend snel:

"In work during 1926 and 1927, followed by more elaborate calculations during the subsequent years, various workers studied the two electron systems, the helium atom and the hydrogen molecule, in great detail. The striking success of this work convinced scientists that Schrödingers methods were capable of handling these problems with great accuracy. It was this work, more than anything else, that convinced the scientific world that we now had the theoretical basis for a complete treatment of ordinary matter." (Slater 1975, p. 43)

Volgens Slater was het met andere woorden al enkele jaren na de tentatieve formulering van de algemene theorie van de atoom- en molekuulfysica duidelijk, dat een onderzoeksprogramma met deze algemene theorie als harde kern in principe de verklaringen kan leveren van alle verschijnselen die wij om ons heen kunnen aantreffen. Dit betekent niet dat concrete beschrijvingen van al die verschijnselen op dat moment ook daadwerkelijk als deductieve consequenties van specifieke theorieën op basis van die algemene theorie waren afgeleid. Er bleef daarom, zo zouden we kunnen opmerken, genoeg werk over voor diegenen die daarom verlegen mochten zitten. Maar waar het hier om gaat is dat de kwestie in zijn principiële vorm op dat moment werd beschouwd als afgedaan: hoewel iedereen had willen erkennen dat de concrete problemen bij het opstellen van een bepaalde specifieke theorie immens kunnen zijn, twijfelde tegelijk niemand meer aan de principiële mogelijkheid ervan. En daarom kunnen we, vanuit Lakatos' optiek, en derhalve ook vanuit Popper's optiek, niet begrijpen waarom op dat punt aangeland niet iedereen de atoomfysica de rug toe keerde, om zich in plaats daarvan te gaan wijden aan de volgende intrinsieke stap: het formuleren van een adequate theorie van de kernfysica.

Natuurlijk, het is waar dat velen deze stap namen: Schrödinger en Heisenberg waren daaronder. Maar voor minstens evenzovelen begon de atoom- en molekuulfysica (of, met een neutralere term: atoom- en molekuultheorie) op dat moment pas goed: te weten, de extensieve uitwerking ervan. Als we ons beperken tot één specifieke extensieve uitwerking van de atoom- en molekuulfysica, t.w. de kwantumchemie, dan kunnen we namen noemen als Pauling, Slater, Mulliken, Hartree, Fock, Löwdin. Wat bezielde deze mensen?, zo zouden Popper en Lakatos vertwijfeld uit moeten roepen. We zullen zien.

Maar eerst wil ik, het voorgaande samenvattend, een figuur presenteren (fig. 2) die het fragment uit Weisskopf's figuur dat betrekking heeft op de formulering van de fundamentele theorie van de atoom- en molekuulfysica (fase a), de bevestiging ervan (fase b), en de extensieve uitwerking ervan in de richting van de chemie (fase c), op een enigszins andere wijze in beeld brengt:

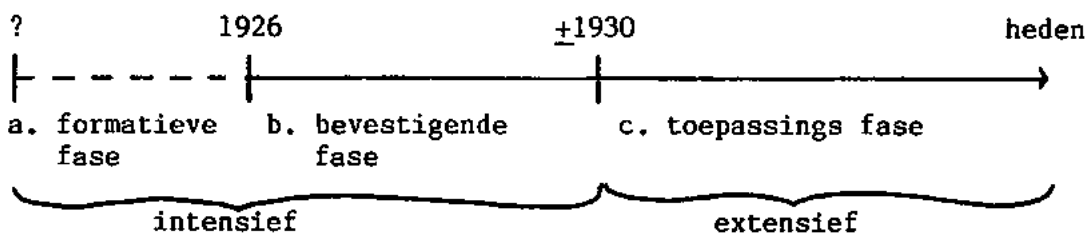


Fig. 2 Ontwikkeling van de kwantumchemie uit de fysica
(zie de tekst voor toelichting)

8. Het criterium voor succes van extensieve wetenschap; een correctie op het beeld van de wetenschapsfilosofen.

De illustratieve waarde van dit schema is dat erin tot uitdrukking

komt dat de structuur van de (specifieke) theorieontwikkeling in stadia b en c niet verschilt: in beide gevallen is dat de structuur gespecificeerd door Lakatos' onderzoeksprogramma terminologie. Wat wel verschilt is het doel in dienst waarvan de theorieontwikkeling in beide stadia staat, of anders gezegd, de functie die de ontwikkeling van specifieke theorieën in beide gevallen heeft. In de intensieve fase b is dat doel het verlenen van steun aan wat we noemden de algemene claim van het onderzoeksprogramma: de claim dat voor alle verschijnselen uit het beschouwde domein in principe adequate specifieke theorieën kunnen worden geformuleerd op basis van de fundamentele theorie die aan het programma ten grondslag ligt. Dit kan niet het doel zijn van de extensieve fase c, omdat die claim inmiddels, op basis van het succes van fase b, is geaccepteerd. Maar wat is dan wel het doel van fase c van een onderzoeksprogramma? Eerder zei ik (in par. 6): het uitwerken van de resterende specifieke theorieën. Maar het wordt nu tijd om onder ogen te zien dat dit geen doel op zich kan zijn, zoals men het intrinsieke doel wél als een (cultureel, natuurfilosofisch) doel op zich kan beschouwen. In plaats daarvan, zo beweer ik, is dat extrinsieke doel gericht op andere onderzoeksprogramma's, waar de produkten van de extensieve activiteit (specifieke theorieën) op de een of andere manier nuttig gebruikt kunnen worden. In dit licht stel ik voor om het criterium voor extrinsiek succes (d.w.z. voor succesvolle extensieve ontwikkelingen) als een tweeledig criterium te formuleren:

EXS. Een onderzoeksprogramma heeft extrinsiek succes desda:

1. men erin slaagt steeds weer nieuwe specifieke theorieën te ontwikkelen, die adequaat zijn voor de verklaring van steeds meer verschijnselen uit het domein,
2. die specifieke theorieën nuttig blijken te zijn in de context van andere onderzoeksprogramma's.

Deelcriterium EXS.1 is van dezelfde aard als het criterium INS voor intrinsiek succes uit par. 6, maar is wezenlijk zwakker: in extensieve wetenschap is men tevreden met verklaringen achteraf, en vindt men het doen van onverwachte voorspellingen niet erg belangrijk. EXS.2 heeft in het geheel geen tegenhanger in INS, en komt er als extra eis bij. Het totale criterium voor extrinsiek succes is daarmee t.a.v. één aspect (EXS.1) zwakker, maar t.a.v. een ander aspect (EXS.2) juist sterker dan het criterium voor intrinsiek succes.

Ik beweer dat dit criterium EXS feitelijk een belangrijke rol speelt in veel moderne natuurwetenschap. Nu liggen de zaken hier echter niet zo gemakkelijk dat er een eenvoudig, direct oordeel mogelijk is omtrent de correctheid van een hypothese als deze. In plaats daarvan moet ze op een wat indirectere manier worden beoordeeld: door concrete gevallen van wetenschapsontwikkeling te analyseren onder de aanname dat de hypothese in essentie correct is, en te kijken op welke wijze de hypothese zodoende kan worden aangescherpt en ingevuld, en wat voor soort inzicht zulke analyses ons kan opleveren. Wat dit betreft is de situatie analoog aan die bij de zeer algemene natuurkundige theorieën waarover we het steeds hadden: zoals in de wetenschap, zo geldt ook in de wetenschapsfilosofie dat men de boom bij uitstek kent aan zijn vruchten.

In overeenstemming met deze overweging zal ik in de volgende paragraaf twee concrete gevallen, waarvan ik meen dat ze mijn hypothese steunen, nader analyseren in termen van die hypothese. Uit zulke analyses, zo beweer ik, valt een algemeen model te destilleren van een veelvoorkomend type samenwerkingsrelatie tussen onderzoeksprogramma's. Door de concrete gevallen geschikt te kiezen zal zich tegelijk ook mijn antwoord gaan aftekenen op de vraag die in dit artikel (wel degelijk) centraal staat: die naar de

relatie tussen moderne natuur- en scheikunde.

9. Een algemeen model van gericht met elkaar samenwerkende onderzoeksprogramma's, gepresenteerd middels concrete voorbeelden; de relatie tussen moderne natuur- en scheikunde.

Het meest afwijkende aspect van criterium EXS, in vergelijking met het criterium INS van Popper/Lakatos, zit in het tweede deelcriterium. Laat ik daarom beginnen met de feitelijke correctheid van EXS.2 te adstrueren (om zo tevens de erin figurerende frase "nuttig zijn voor" verder in te vullen).

Voorbeeld A. Kwantumchemie en biochemie.

Als eerste voorbeeld beschouw ik het kwantumchemische onderzoeksprogramma, ofwel: de moleculaire tak van het programma gebaseerd op de fundamentele theorie van atomen en molekulen. (Ik zal het van nu af aan nog uitsluitend hebben over de "extensieve fase" van dit programma). Als het enige criterium voor succes een eis in de trant van INS of EXS.1 zou zijn, dan zou men verwachten dat het kwantumchemische programma in willekeurige richtingen voor steeds complexere systemen uit het domein van het programma zou worden uitgewerkt; willekeurig in de zin dat de keuze van de empirische systemen waarvoor het programma specifieke theorieën zou opstellen op elk moment slechts bepaald zou worden door de complexiteit van die systemen. Maar in werkelijkheid zijn die keuzes veel specifiekere dan men op grond hiervan zou verwachten. Neem b.v. een recent kwantumchemisch onderzoek (Van Duijnen en Thole 1981) waarin geprobeerd wordt om te berekenen wat het gedrag is van een proton als dat in de buurt wordt gebracht van een alfa-helix. Meer specifiek is het er in deze berekening om begonnen om na te gaan of de alfa-helix als tunnel kan dienen waardoorheen een proton zich spontaan zal bewegen als het in de buurt van het ene uiteinde wordt gebracht, om bij het andere uiteinde weer tevoorschijn te komen. Men probeert hier dus een kwantumchemische specifieke theorie op te stellen over het dynamische gedrag van een systeem bestaand uit een alfa-helix (zijnde vanuit het kwantumchemische standpunt een skelet van atoomkernen met een "wolk" elektronen eromheen)¹⁰, en een proton. De kwantumchemie is tegenwoordig in een zodanige staat van ontwikkeling, dat systemen van de complexiteit als in het onderhavige geval net kunnen worden aangepakt. De motivering echter om juist dit complexe systeem aan te pakken, en niet een willekeurig ander systeem van dezelfde complexiteit, kan niet worden ontleend aan een of ander intrinsiek criterium voor succes. We kunnen die specifieke keuze alleen begrijpen door ons te realiseren dat hier geprobeerd wordt om een bijdrage te leveren aan de oplossing van een probleem, dat in de context van een ander onderzoeksprogramma is gerezen, en dat om die reden belangrijk wordt gevonden. Door, m.a.w., te veronderstellen dat getracht wordt extrinsiek succes te boeken door te voldoen aan niet alleen het eerste deelcriterium, maar ook aan het tweede. Dit externe probleem (d.w.z. extern t.o.v. het programma van de kwantumchemie als we dat in Lakatosiaanse zin opvatten) komt uit de chemie, of meer specifiek, uit de biochemie.

Binnen de biochemie wordt immers een theorie uitgewerkt over de energiehuishouding in levende organismen volgens welke de stof ATP de universele energiedrager is. Binnen het kader van deze theorie bestaat er een probleem omtrent de wijze waarop ATP wordt gevormd in mitochondriën. Het algemene idee is dat het transport van ionen door membranen een belangrijke rol speelt, maar er zijn meerdere suggesties in omloop omtrent de specifieke aard van de benodigde ionenpompen in de membranen. Al deze suggesties bezitten tegen het licht van gangbare organisch chemische en bioche- *nergie*

mische inzichten (specifieke theorieën) een zekere plausibiliteit, maar de kwestie is op dit niveau niet rechtstreeks beslisbaar.

Eén van de hypothesen (en wel een van een meer gewaagd type) is b.v. de veronderstelling, geopperd in het licht van het bekende feit dat in membranen veelvuldig eiwitten voorkomen die alfa-helices bevatten, dat zulke alfa-helices als ionenpomp fungeren. Nu zou men de vruchtbaarheid van zo'n hypothese kunnen onderzoeken door de consequenties ervan voor de verdere biochemische theorievorming over energiehuishouding in cellen na te gaan. Dit zou, een eind verderop in die theorievorming, tot toetsbare consequenties kunnen leiden, aan de hand waarvan dan, via het hypothetisch deductieve model, voor of tegen de correctheid van de alfa-helix hypothese beslist zou kunnen worden. Onder deze aanpak zou de gehele kwestie "binnenshuis" gehouden worden, in de zin dat men, louter op grond van biochemische toetsingsmethoden, tot een oordeel over de houdbaarheid of althans plausibiliteit van de alfa-helix hypothese zou komen.

Maar er liggen hier ook mogelijkheden om van buiten af iets aan deze kwestie bij te dragen: vanuit de kwantumchemie kan worden geprobeerd om over de correctheid van het voorgestelde ionenpomp mechanisme te beslissen, of althans om a priori iets over de plausibiliteit ervan te zeggen, door een kwantumchemische theorie over het systeem alfa-helix - proton op te stellen. Zoals ik eerder heb aangenomen gaat iedereen ervan uit dat dit laatste in principe mogelijk is. Bovendien zijn de consequenties die uit zo'n kwantumchemische theorie kunnen worden afgeleid veel specifiekere dan die van een overeenkomstige organisch chemische theorie: ze leiden tot een eenduidig antwoord op de vraag "of het proton nu wel of niet door de helix kan", terwijl de corresponderende organisch chemische theorieën hier nogal machteloos staan. Maar we hebben ook al opgemerkt dat het omzetten van de "in principe mogelijkheid van een kwantumchemische theorie" in harde realiteit precies neerkomt op het invoeren van specifieke aannames en benaderingen. Onder de aanname dat de onderliggende basistheorie correct is, wordt de betrouwbaarheid van de consequenties van de theorie volledig bepaald door de relatieve ruwheid van die aannames en benaderingen.

De kwantumchemie probeert dus bij te dragen aan de biochemische theorievorming door kwantumchemische theorieën op te stellen over precies die specifieke details van de empirische systemen uit het biochemische domein, waar de biochemische theorievorming zelf niet, of niet onmiddellijk, uitkomt. Lukt het, om zo'n theorie op te stellen, op zo'n manier dat de aannames en benaderingen die moeten worden ingevoerd het realiteitsgehalte van de concrete consequenties niet al te zeer aantasten, dan doen de biochemici er goed aan om in hun verdere theorievorming ernstig met die consequenties rekening te houden. Natuurlijk zal het niet meevallen om over dat laatste, i.e. het realiteitsgehalte van de specifieke aannames en benaderingen, een oordeel te vellen. Maar daarover heb ik het niet: het is een zaak die ik graag aan de wetenschappers zelf overlaat. Het is mij erom te doen het algemene patroon expliciet te maken volgens welke de kwantumchemie probeert succes te boeken. Ze doet dat niet door zomaar, in willekeurige richting, specifieke theorieën te ontwikkelen. Dat zou ook alleen zin hebben wanneer de correctheid van de onderliggende fundamentele theorie nog niet als een paal boven water zou staan, d.w.z. wanneer er nog intrinsiek succes te boeken zou zijn. Nu die laatste mogelijkheid om het bestaan van het kwantumchemische onderzoeksprogramma te legitimeren is vervallen, probeert de kwantumchemie op een gerichte manier precies dat soort specifieke theorieën te ontwikkelen, waaraan andere onderzoeksprogramma's iets kunnen hebben; de kwantumchemie probeert haar bestaan te rechtvaardigen door extrinsiek succes te boeken, d.w.z. door aan criterium EXS te voldoen.

We zien dus dat er een zekere afhankelijkheidsrelatie bestaat tussen het kwantumchemische programma enerzijds en "echte" chemische onderzoeksprogramma's, zoals het beschouwde programma van de bioenergetica, anderzijds: die laatste programma's leveren de problemen aan, waarvoor het eerste vervolgens kan proberen oplossingen aan te dragen. De laatste programma's sturen daarmee tot op zekere hoogte de richting waarin het eerste zich ontwikkelt. Laten we zeggen dat de laatste programma's de rol van gidsprogramma spelen voor het eerste, terwijl het eerste de rol van toeleveringsprogramma speelt voor de laatste.

Op grond van het bovengezegde zou het kunnen lijken alsof de vraag in de context waarvan mijn gehele betoog begon, t.w. de vraag of "de scheikunde" nu ja of nee een zelfstandige status heeft t.o.v. "de natuurkunde", helemaal van tafel verdwenen is, en vervangen door de omgekeerde vraag, of (een bepaald soort) natuurkunde al of niet een zelfstandige status heeft t.o.v. de scheikunde, waarop het antwoord dan bovendien nog ontkennend uit zou vallen ook. Maar dit zou geen correcte conclusie zijn uit mijn betoog. Er bestaat immers even goed een afhankelijkheidsrelatie in de omgekeerde richting, in de zin dat de uitkomsten van de kwantumchemische bemoeienissen, mits de gehanteerde benaderingen etc. niet te rigoureus zijn geweest, moeilijk kunnen worden aangevochten door de bioenergetica. Op deze wijze kunnen kwantumchemische resultaten de theorievorming binnen de bioenergetica dus beïnvloeden. Of zo'n invloed in het onderhavige geval van de alfa-helix kwestie feitelijk bestaat kan op dit moment niet worden beoordeeld, domweg omdat het daarvoor te vroeg is. In zijn algemeenheid is het echter niet moeilijk (maar daarmee nog niet oninteressant!) om kwantumchemische invloed op chemische theorievorming aan te tonen. Een goed voorbeeld is de invloed van vroege, kwalitatieve kwantumchemische berekeningen aan moleculen zoals benzeen op chemische theorieën van chemische binding, resulterend in de introductie van het begrip resonantie in die laatste theorieën.¹²

Men kan nog twee verschillende typen toeleveringsprogramma's onderscheiden, t.w. theoretische en experimentele toeleveringsprogramma's. Het kwantumchemische programma is een theoretisch toeleveringsprogramma. De moleculaire dynamica, die zich laat opvatten als een extensieve uitwerking van de klassieke mechanica gericht op chemische of biologische programma's, is een ander voorbeeld. Zo'n programma levert a priori evaluaties van de plausibiliteit van specifieke hypothesen geformuleerd binnen het kader van de gidsprogramma's, en doet wellicht ook suggesties voor nieuwe kandidaten voor zulke hypothesen. Zo'n programma doet dat, zo kunnen we zeggen, door middel van pogingen om specifieke theorieën op te stellen die de chemische of biologische theorieën partieel reduceren.¹³

Een experimenteel toeleveringsprogramma daarentegen legt zich toe op de leverantie van meetapparatuur met bijbehorende meettheorie, waarmee de verschijnselen die het toeleveringsprogramma tot haar domein rekent empirisch onderzocht kunnen worden. Voorbeelden van experimentele toeleveringsprogramma's zijn alle vormen van spectroscopie. Ik zal ter illustratie kort ingaan op een zo'n vorm, de kernspin resonantie.

Voorbeeld B. De kernspin resonantie als toeleveringsprogramma voor chemische en moleculair biologische programma's.¹⁴

Het onderzoeksprogramma van de kernspinresonantie (nmr, van nuclear magnetic resonance) is ontstaan uit een techniek voor het meten van de kwantitatieve waarden van kernmagnetische momenten, ontwikkeld binnen de kernfysica. Het theoretische principe waarop die techniek, en daarmee het kernspin resonantieprogramma, zich baseert is het volgende. Als een stof, waarvan de atoomkernen een magnetisch moment, gekoppeld aan een mechani-

sche spin, bezitten, in een extern magnetisch veld wordt gebracht, dan wordt daarmee de ontaarding van de kwantummechanische spintoestanden opgeheven. In het meest eenvoudige geval, wanneer de beschouwde kernen protonen zijn, zijn er twee spintoestanden: "met het veld mee gericht" en "tegen het veld in gericht". Het energieverval ΔE tussen beide toestanden wordt gegeven door

$$\Delta E = 2\mu H \quad (1),$$

waar μ de waarde van het magnetisch moment is, en H de grootte van het externe magneetveld in de z richting. Dankzij dit energieverval zijn er in thermisch evenwicht, volgens de Boltzmannformule, meer spins in de "mee"richting dan in de "tegen"richting. De stof zal daarom een netto absorptie vertonen van elektromagnetische straling wanneer de frequentie ν van die straling de waarde bereikt gegeven door

$$h\nu = 2\mu H \quad (2).$$

Deze resonantiefrequentie kan worden bepaald door de geabsorbeerde straling te meten als functie van de frequentie. Uit de waarde van de resonantiefrequentie en de waarde van H kan men dus, gebruikmakend van (2), de waarde van μ evalueren.

Op deze manier was bovenbeschreven experiment oorspronkelijk bedoeld om, voor de verschillende kernen, precieze waarden voor μ te bepalen teneinde toetsingsmateriaal te verkrijgen voor kernfysische theorievorming (d.w.z. voor de tweede stap in Weisskopf's intensieve ontwikkeling). Vergelijking (2) houdt echter geen rekening met allerlei storende invloeden op de energieniveaus van de kernen, die worden veroorzaakt door de omgeving bestaande uit elektronen en andere kernen. Deze verstoringen leiden tot (soms zeer gecompliceerde) afwijkingen in de frequentie/geabsorbeerde energie plot (ofwel: het nmr spectrum) van de δ -functie die men zou verwachten op grond van (2). Het is dit gegeven dat bovenbeschreven nmr experiment doet uitgroeien tot een onderzoeksprogramma, t.w. het onderzoeksprogramma dat als taak heeft om specifieke theorieën te ontwikkelen die dergelijke afwijkingen adequaat kunnen verklaren. Het nmr experiment ontsluit, m.a.w., een nieuw domein van verschijnselen, nl. de spectroscopische verschijnselen die optreden bij absorptie van elektromagnetische straling door de magnetische kernen van stoffen in externe magneetvelden.

Het nmr programma stelt zich ten doel om, uitgaande van zekere algemene aannamen, specifieke theorieën op te stellen die de verschijnselen uit dit domein kunnen verklaren. (Dit is de theoretische opdracht van het programma; de bijbehorende experimentele opdracht is om de experimentele meetapparatuur steeds verder te verfijnen, teneinde steeds meer "storende effecten" te kunnen waarnemen.) De algemene aannamen van dit programma, ofwel de harde kern, bestaat ruwweg (wederom) uit de fundamentele theorie van de atoomfysica zoals die in par. 4 werd aangeduid. Voorbeelden van belangrijke verschijnselen uit het domein, waarvoor het programma achtereenvolgens specifieke theorieën ontwikkelde, zijn: lijnverbreding en lijnverzadiging t.g.v. relaxatieeffecten (theorie opgesteld in 1948); dipool-dipool lijnopsplitsing in vaste stoffen (1948); Knight shift in metalen (1950); chemical shift (1950); hyperfijnsplitsing (1951).

Nu zouden we, als we wetenschapsfilosofen als Popper en Lakatos zouden volgen, de merites van dit nmr programma moeten beoordelen uitsluitend op grond van dit intrinsieke doel: het zo goed mogelijk verklaren van de verschillende verschijnselen uit het betreffende domein. Maar het feitelijk succes dat dit nmr programma ten deel is gevallen is bij lange na niet alleen hieraan te danken dat de ontwikkelaars ervan er in slaagden om adequate specifieke theorieën op te stellen voor de verschijnselen in kwes-

tie. Dit was weliswaar een noodzakelijke, maar geenszins een voldoende voorwaarde: cruciaal voor het feitelijk succes van het nmr programma was, dat de specifieke theorieën die erbinnen geformuleerd werden dienst bleken te kunnen doen als meettheorieën voor het verkrijgen van empirische informatie over de structuur en dynamica van moleculen, d.w.z. over verschijnselen uit domeinen met betrekking waartoe chemische onderzoeksprogramma's zich ten doel gesteld hebben om verklarende theorieën over op te stellen.¹⁵

Laten we als voorbeeld het onderzoeksprogramma van de organisch chemische structuurtheorie nemen. Laten we het simpel houden, door te zeggen dat dit programma zich als haar theoretische doel stelt om, uitgaande van algemene principes betreffende valentie van atomen, theorieën op te stellen die specificeren welke verbindingen stabiel zijn en welke niet, d.w.z. welke molekulen realiseerbaar zijn en welke niet. De bijbehorende experimentele opdracht is om te proberen allerlei moleculen te realiseren (synthese), om zodoende de theorieën te toetsen. Maar een deel van die experimentele opdracht bestaat uit het zich er van vergewissen dat men een bepaald molecuul daadwerkelijk gerealiseerd heeft, en op dit punt nu biedt het nmr programma, in m.n. de theorie van de chemical shift en de theorie van de hyperfijnsplitsing, een bijzonder krachtige detectiemethode aan. Het is aan dit soort extrinsieke verdiensten dat het nmr programma zijn feitelijke grote positieve waardering ontleent: het nmr programma boekt extrinsiek succes. Recapitulerend zijn voor dit extrinsieke succes twee dingen nodig: het programma moet erin slagen om adequate specifieke theorieën te formuleren over verschijnselen uit zijn domein (deelcriterium EXS.1); en die specifieke theorieën moeten nuttig zijn als meettheorieën voor verschijnselen uit het domein van andere onderzoeksprogramma's (dit is de invulling van deelcriterium EXS.2 voor het geval van wat ik noemde experimentele toeleveringsprogramma's).

In par. 8 beweerde ik dat EXS.1 weliswaar van dezelfde aard is als INS, maar dat het wezenlijk zwakker is, omdat in EXS.1 de voor INS typerende nadruk op succesvolle voorspelling van nieuwe, onverwachte verschijnselen afwezig is. In plaats daarvan eist EXS.1 slechts dat voor de verschijnselen, als ze eenmaal experimenteel ontdekt zijn, een adequate verklaring achteraf kan worden gegeven. De feitelijke adequaatheid van EXS.1 kan nu eenvoudig worden geïllustreerd aan bovenbeschreven ontwikkeling van de kernspinresonantie. Verschijnselen als chemical shift, hyperfijnsplitsing, enz., zijn nl. stevast niet voorzien. In plaats daarvan werden ze, vrij onverwacht, experimenteel ontdekt. Nu bleken die verschijnselen, zoals gezegd, wel achteraf verklaarbaar binnen het kader van het kernspinresonantieprogramma, en de betrokken wetenschappers waren daar bovendien volstrekt tevreden mee (te meer, zo voegen we toe, omdat de resulterende specifieke theorieën nuttig waren in andere contexten). Maar volgens Lakatos' criterium voor intrinsiek succes hadden ze daar niet tevreden mee mogen zijn, vanwege het in gebreke blijven van het nmr programma op het punt van het doen van frappante voorspellingen vooraf.

Het doen van voorspellingen speelt in de intensieve fase van een onderzoeksprogramma dus blijkbaar een veel belangrijker rol dan in de extensieve fase. Dit verschil reflecteert het aloude onderscheid tussen toetsen en toepassen van een theorie, waarvan bij het onderscheid tussen intensieve en extensieve wetenschap in zekere zin sprake is. In zekere zin, wel te verstaan, want de conclusie hieruit, dat extensieve onderzoeksprogramma's niet aan (specifieke) theorievorming doen, zou volstrekt onjuist zijn. En daarmee is dan de cirkel van mijn betoog gesloten. Want de vergissing die aan die conclusie ten grondslag ligt komt precies overeen met het over één kam scheren van de twee reductieclaims waarvan ik in par. 2 beweerde dat

ze wezenlijk verschillend van elkaar zijn.

10. Conclusie.

In bovenstaande heb ik een bepaalde, veelvoorkomende relatie tussen fysische en chemische onderzoeksprogramma's besproken en toegelicht aan de hand van concrete voorbeelden. De relatie, die er een van wederzijdse afhankelijkheid is, heb ik gepresenteerd als een gevolg van het feit dat de fysische onderzoeksprogramma's in kwestie behoren tot wat Weisskopf de extensieve ontwikkeling van de natuurkunde heeft genoemd. Zulke onderzoeksprogramma's, zo heb ik betoogd, zijn voor hun bestaansrecht afhankelijk van wat ik genoemd heb extrinsiek succes, hetgeen een geheel andere vorm van succes is dan het doorgaans door wetenschapsfilosofen beschouwde intrinsieke succes. Dit heeft als consequentie dat die fysische programma's de chemische programma's nodig hebben als afzetmarkt voor hun producten, en ook dat ze zich bij het ontwerpen van die producten tot op zekere hoogte laten leiden door de chemische programma's. Ik heb dit uitgedrukt door te zeggen dat de fysische programma's in kwestie de rol van (theoretisch of experimenteel) toeleveringsprogramma spelen, terwijl de chemische programma's fungeren als gidsprogramma's. Omgekeerd hebben de chemische programma's baat bij de producten van de fysische programma's (of dat nu experimentele dan wel theoretische toeleveringsprogramma's zijn), en daardoor zouden ze niet zijn waar ze nu zijn.

In het licht hiervan vind ik de vrees, dat bepaalde uit de natuurkunde stammende ontwikkelingen de status van de chemie als zelfstandige discipline dreigen aan te tasten, ongegrond, en in ieder geval ook ongezonder. De chemische onderzoeksprogramma's kunnen en moeten er immers naar streven om op elk moment een stap voor te blijven op de "infiltranten" van fysische bodem. Blijven ze daarin slagen, en waarom zouden ze dat niet doen, dan kunnen ze steeds hun rol van gidsprogramma blijven vervullen, zodat de gesignaleerde afhankelijkheid in beide richtingen zal blijven voortduren. En in die situatie kunnen we met even veel, dus even weinig, recht spreken van een ondergeschikte positie van "de scheikunde" t.o.v. "de natuurkunde" als van het omgekeerde. Een omschrijving in termen van interdisciplinaire samenwerking lijkt me beter.

11. Nawoord.

In de paragrafen 5 t/m 8 heb ik beweerd dat wetenschapsfilosofen zich i.h.a. niet hebben beziggehouden met (criteria voor) extrinsiek succes van wetenschapsontwikkelingen. Ik heb geargumenteerd dat dat een ernstige omissie is, omdat allerlei interessante verschijnselen in de ontwikkeling van de natuurwetenschappen daarmee aan de aandacht ontsnappen, en omdat zo met name ook een goed zicht op de relatie tussen natuur- en scheikunde wordt geblokkeerd. Een suggestie die zich uit deze paragrafen zou kunnen opdringen is dat behalve de wetenschapsfilosofen ook niemand anders ooit aandacht heeft besteed aan de rol van extrinsiek succes, ofwel, aan het extrinsieke doel van wetenschap. Deze suggestie is onjuist, en dient hier de pas afgesneden te worden. Vanuit minstens twee verschillende hoeken zijn interessante kaders geformuleerd met de bedoeling om van dat extrinsieke doel rekenschap te geven. De ruimte ontbreekt om op zulke ontwikkelingen, en hun verhouding tot het bovenstaande, verder in te gaan. Ik moet volstaan met het noemen van twee in mijn ogen belangrijke namen: die van Alvin Weinberg, Amerikaans fysicus en leider van een groot onderzoekslaboratorium, en die van een groep Duitse wetenschapsonderzoekers (soms aangeduid als wetenschapsdynamici) genaamd de Starnbergers. Voor de verhouding van de ideeën van deze twee partijen tot het bovenstaande moet ik verwijzen naar hst. VII van mijn proefschrift.

Noten.

1. Deze karakterisering is in essentie afkomstig van de wetenschapsfilosoof Nagel (zie Nagel 1961, hst 11). Men mag dit de (wetenschapsfilosofische) standaardopvatting van het reductiebegrip noemen.
2. Wanneer afleidbaarheid in de omgekeerde richting ook mogelijk is, zal men echter niet van reductie, maar van equivalentie spreken.
3. Zie voor dit onderwerp de bijdrage van Hans Deuss aan deze bundel.
4. Door de wetenschapsfilosoof A. Rosenberg is een soortgelijk onderscheid gemaakt voor het geval van de biologie. Zie (Rosenberg 1985, i.h.b. hst. 4). Hij onderscheidt daar de autonomisten (onze categorie a) en de provincialisten (onze categorie b) onder de biologen. Veel van wat Rosenberg over deze tweedeling zegt over de biologie lijkt ook op te gaan voor de scheikunde. In feite hebben we het over (een genuanceerd antwoord op) de eeuwige, en in vele hoeken van de wetenschap gevoerde, discussie tussen "reductionisten" (fundamentalisten bij Rosenberg, bij ons de "fysici onder de chemici") en "holisten" (autonomisten bij Rosenberg, bij ons de "echte chemici").
5. Overigens beweer ik (deels in het verlengde van de voorgaande noot) dat dit model van gericht met elkaar samenwerkende onderzoeksprogramma's algemener is, en ook van toepassing op b.v. de relatie tussen scheikunde en biologie, of tussen scheikunde en farmacie, of tussen natuurkunde en geologie.
6. Deze eis zal door velen als een vanzelfsprekende toevoeging aan de tweede eis worden beschouwd. Voor Popper zelf is de derde eis echter ten volle afzonderlijke vermelding waard, gezien de grote nadruk die hij in zijn algehele visie op wetenschap heeft gelegd op weerlegging, geplaatst tegenover bevestiging van theorieën.
7. Er is geen volstrekte consensus onder wetenschapsfilosofen over de correctheid van deze eisen. Niettemin worden ze door velen in een of andere vorm onderschreven. Als eerste kan Lakatos genoemd worden, waarover ik straks kom te spreken. Maar ook mensen als Nagel, Hempel, Carnap, en Giere kunnen hier met recht worden opgevoerd. Voorbeelden van "dissidenten" zijn Laudan en, in mindere mate, Kuhn. Zie voor een bespreking van deze "dissidenten" hst. I van mijn proefschrift. Overigens blijft veel van de kritiek die ik hier formuleer jegens Popper en Lakatos ook voor deze dissidenten van kracht.
8. Er zitten aan deze aanname wat haken en ogen, waarop ik in dit bestek niet in kan gaan. Van belang is dat de notie "voorspelling gedaan door theorie T" op de juiste manier wordt geïnterpreteerd. Zie voor een discussie van de toegestane interpretaties hst I van mijn proefschrift.
9. Dit "model van gericht met elkaar samenwerkende onderzoeksprogramma's" wordt in meer detail uitgewerkt in hst. VII van mijn proefschrift, en heet daar het CD model (of cooperatively developing research programmes). Het CD model wordt daar overigens gepresenteerd als een consequentie van nog weer een ander model, het model van intrinsiek en extrinsiek succes (het IES model), waarin de twee criteria INS en EXS een centrale rol spelen.

10. De associatie van het structuurchemische begrip "alfa-helix" met een bepaald type systeem van atoomkernen en elektronen is een goed voorbeeld van een brugprincipe, waarvan ik eerder de noodzakelijkheid beklemtoonde bij het bewerkstelligen van de reductie van een chemische tot een fysische theorie.

11. Het is ook denkbaar dat een onderzoeksprogramma uit de fysische hoek erin slaagt om ten behoeve van het toetsingsprobleem een geschikte experimentele methode te ontwikkelen, en die methode vervolgens aan de biochemici "verkoopt". Zie voor de algemene structuur van dit geval van "bemoeienis van buitenaf" onder Voorbeeld B.

12. Zie b.v. (Atkins 1982, p. 509), en (Morrison en Boyd 1966, p. 312).

13. De reductie is partieel, omdat de reducerende programma's zich concentreren op minieme (maar belangrijke) details uit veel grotere chemische of biologische systemen. Maar voor die details is er niet zomaar reductie in de zin van reproductie van de consequenties van de chemische of biologische theorie, maar van precisering van die consequenties.

14. Zie voor een genuanceerde behandeling van de structuur en de historische ontwikkeling van het nmr programma hstn. II t/m V van mijn proefschrift.

15. Een mogelijke manier om dit tegenvoorbeeld tegen de theorieën van Popper en Lakatos te pareren is om te zeggen dat een ontwikkeling als die van de nmr niet tot het bedoelde domein van die theorieën hoort: men zou, b.v., kunnen zeggen dat die theorieën alleen gaan over wat Weisskopf intensieve ontwikkelingen noemt. De prijs voor deze "monsteruitdrijving" is echter dat men accepteert dat wetenschapsfilosofische theorieën als die van Lakatos en Popper slechts op een uiterst klein deel van wat doorgaans tot de moderne natuurwetenschap wordt gerekend betrekking hebben. De huidige auteur wenst deze stap althans niet te nemen.

Literatuur.

P.W. Atkins, Physical chemistry, 2nd edition, Oxford 1982

C. Howson (ed.), Method and appraisal in the physical sciences, Cambridge 1976

I. Lakatos, The methodology of scientific research programmes (Philosophical papers Vol. I), Cambridge 1978, i.h.b. hstn. 1,2 en 4.

R.T. Morrison and R.N. Boyd, Organic chemistry, 2nd edition, Boston 1966

E. Nagel, The structure of science, London 1961

K.R. Popper, Conjectures and refutations, London 1963, hst. 10

A. Rosenberg, The structure of biological science, Cambridge 1985

J.C. Slater, Solid-state and molecular theory: a scientific autobiography, New York 1975

P.Th. van Duijnen en B.T. Thole, "The alpha-helix as an ion channel", Chem. Phys. Lett. **83.1**, 12933 (1981)

V.F. Weisskopf, "Nuclear structure and modern research", Physics Today **20.5**, 23-6 (1967)

V.F. Weisskopf, Physics in the 20th century: selected essays, Cambridge, Mass., 1972

H. Zandvoort, Models of scientific development and the case of nuclear magnetic resonance, proefschrift RUG, 1985

De chemische atoomtheorie

door Paul van der Vet



DE CHEMISCHE ATOOMTHEORIE

1. Inleiding

In de voorgaande artikelen in deze bundel is uitvoerig ingegaan op de relaties tussen de scheikunde en haar meer fundamenteel genoemde nabuur, de natuurkunde. Beide natuurwetenschappelijke disciplines pretenderen in staat te zijn verklaringen te leveren voor chemische verschijnselen: de natuurkunde met behulp van de quantummechanica en de scheikunde met behulp van de chemische atoomtheorie. Van deze twee theorieën geniet de quantummechanica het meeste prestige in de wetenschap, terwijl de chemische atoomtheorie de meeste toepassingen kan claimen. De scheve verhouding tussen prestige en toepasbaarheid van de quantummechanica wordt toegeschreven aan de "mathematical gap", de onmogelijkheid om anders dan met kunst- en vliegwerk de quantummechanische basisvergelijkingen door te rekenen voor niet al te simpele gevallen.

Niettegenstaande de matige toepasbaarheid van de quantummechanica kijken de meeste chemici wat bedremmeld op naar de grote broer. De eigen chemische theorie wordt aangeduid als "chemisch atoommodel", waarbij men zich moeilijk aan de indruk kan onttrekken dat het woord "model" in dit verband toch een enigszins denigrerende bijklank heeft.¹ Geen leerboekschrijver zal nalaten om duidelijk te maken dat de chemische inzichten betreffende atomen en moleculen "eigenlijk" te zien zijn als toepassingen van de quantummechanica. De teneur is: het is natuurlijk reuze jammer dat de mathematical gap rechtstreekse toepassingen van de quantummechanica verhindert, en we moeten roeien met de riemen die we hebben in afwachting van betere tijden (wat meestal wil zeggen: krachtiger computers).

Uit het voorgaande zal gebleken zijn dat ik het met die beoordeling van de chemische atoomtheorie niet eens ben, en ik wil in dit artikel uiteen zetten waarom die visie onjuist is, en bovendien interessante wetenschapsfilosofische kwesties verdonkeremaant. De chemische atoomtheorie is een zelfstandige theorie die begrepen en toegepast kan worden zonder begrip van voor de quantummechanica essentiële zaken als de Schrödinger-vergelijking en de onzekerheidsrelaties. Wat betreft het woord "begrijpen" schuilt er overigens nog wel een addertje onder het gras. Voorstanders van de hier bestreden visie zullen er op wijzen dat juist de quantummechanica het gedrag van elektronen in atomen begrijpelijk maakt. Deze observatie is op zich niet onterecht maar heeft als nadeel, dat op grond van vergelijkbare overwegingen de quantummechanica onbegrijpelijk genoemd moet worden. Er is immers geen theorie die op haar beurt de Schrödinger-vergelijking en de onzekerheidsrelaties op vergelijkbare wijze begrijpelijk maakt. In deze zin gebruikt betekent "begrijpen" dat we een andere theorie kennen die de basisbegrippen van de bedoelde theorie van een uitleg voorziet. Dit lijkt mij een oneigenlijk gebruik van het woord "begrijpen"; we zullen in de regel er voornamelijk mee bedoelen dat we de theorie die we zeggen te begrijpen kunnen toepassen, kunnen onderwijzen aan anderen, en meer algemeen gesteld het gevoel hebben dat we op een of andere wijze de theorie meester zijn.

De chemische atoomtheorie is kort te karakteriseren als een theorie betreffende chemische binding en hiermee samenhangende verschijnselen, zoals valentie, reactiepatronen en -mechanismen en de typologie van bindingen. De basisbegrippen zijn die van elektronenconfiguratie en energieniveau, de basiswetten onder meer het Aufbauprincipe, de regels voor de vorming van elektronpaarbindingen en het principe, dat voor het bepalen van de mogelijke processen een balans van energiewinst en -verlies opgemaakt moet worden. Voor het laatstgenoemde principe spelen spectroscopische gegevens als empirische input een belangrijke rol.

In de praktijk is er natuurlijk een wisselwerking tussen quantummechanica en chemische atoomtheorie. De quantumchemie gaat nog verder en is te beschouwen als een samenwerkingsprogramma van de soort, waar Henk Zandvoort over sprak aan de hand van het NMR-onderzoek. Al met al lijkt de chemische atoomtheorie diepgaand beïnvloed te zijn door de quantummechanica, al blijkt bij nadere beschouwing veel van die invloed voornamelijk terminologisch van aard. Na een indrukwekkende quantummechanische inleiding wordt het gebruikelijke leerboekbetoog ook maar zelden opgeluisterd door de aanwezigheid van een golffunctie, die dan ook nog wat verdwaald lijkt en met enige terminologische handigheid weggewerkt moet kunnen worden. De chemische atoomtheorie heeft sommige ideeën en termen ontleend aan de quantummechanica, maar hieruit kunnen natuurlijk geen conclusies getrokken worden over de zelfstandigheid.

Voor de zelfstandigheid (het begrip zal verderop nader omschreven worden) van de chemische atoomtheorie kan een drietal argumenten gegeven worden die tesamen tot de bedoelde conclusie leiden. In de eerste plaats was de chemische atoomtheorie er al toen de quantummechanica nog moest ontstaan (§2). In de tweede plaats is het mogelijk om de gebruikelijke leerboekpresentatie zodanig te herschrijven dat veel quantummechanische invloed weggezuiverd is (§3). Het betreft dan nadrukkelijk een reconstructie, omdat zoals gezegd in de praktijk de quantummechanische invloed aanzienlijk is. Het betoog is geslaagd wanneer het preparaat in voldoende mate herkenbaar blijkt voor de praktiserende chemicus.²

Het derde argument ten gunste van de zelfstandigheid van de chemische atoomtheorie is de omstandigheid, dat deze theorie een aantal methodologische eigenaardigheden kent. De chemische atoomtheorie is zodoende een interessant studieobject voor wetenschapsfilosofen (§4). In een slotparagraaf zal ik kort ingaan op de verhoudingen tussen de chemische atoomtheorie en de quantummechanica (§5).

In algemene zin gesteld wordt hier een theorie T_1 zelfstandig genoemd ten opzichte van een theorie T_2 , wanneer:

(i) T_1 te leren en te gebruiken is zonder kennis van T_2 , waarbij "gebruiken" opgevat wordt als weten op welke problemen de theorie wél en op welke hij niet toegepast kan worden, en het kunnen uitvoeren van die toepassingen;

(ii) T_1 een eigen methodologie kent.

De tweede voorwaarde is nodig om te voorkomen dat om didactische of andere redenen vervaardigde derivaten van een theorie als zelfstandig aangemerkt moeten worden.

Het zal duidelijk zijn dat we deze voorwaarden in stelling brengen wanneer we twijfelen aan de zelfstandigheid van een theorie ten op-

zichte van een andere. Zulke twijfels bestaan inderdaad in het geval van de chemische atoomtheorie ten ipzichte van de quantummechanica. Voorts kan opgemerkt worden, dat als het ware vanzelf aan beide voorwaarden is voldaan indien de basisbegrippen en -wetten van T_1 tot stand zijn gekomen op een tijdstip dat vooraf is gegaan aan het corresponderende tijdstip voor T_2 . Bij twijfel omtrent zelfstandigheid is historisch onderzoek dus op zijn plaats.

Ik meen dat de gegeven omschrijving van het begrip "zelfstandigheid" onze intuïties dekt. Met het in de wetenschapsfilosofie beroemde (en beruchte) begrip reductie heeft deze kwestie niet te maken. Zelfstandigheid sluit reductie niet uit,³ maar legt het evenmin op.

2. Historische overwegingen

Een van de redenen dat de zelfstandigheid van de chemische atoomtheorie zo zelden wordt gezien zou gelegen kunnen zijn in het feit, dat de ontwikkeling van de chemische theorie nauw verbonden is aan de totstandkoming van de quantummechanica.^{3a} Beide theorieën zijn het resultaat van een intensief onderzoek naar de structuur van atomen dat startte rond de eeuwwisseling naar aanleiding van de ontdekking van radioactiviteit. In de meeste historische overzichten echter wordt de quantummechanica gepresenteerd als de kroon op alle werk, waardoor de chemische atoomtheorie ronduit onderbelicht blijft. Ik wil hier niet het historische werk nog eens overdoen, maar wel laten zien dat een ander perspectief kan voeren tot een herwaardering van de chemische inbreng.

Over beginpunten van historische ontwikkelingen kan lang en breed gediscussieerd worden. Het meest praktisch is hier om de geschiedenis van de chemische atoomtheorie te laten beginnen met Bohrs eerste atoommodel (1913). Het model had voornamelijk tot doel om atoomspectra te interpreteren. In de negentiende eeuw echter was bij het werken met het periodiek systeem een onmiskenbare relatie tussen atoomspectrum en plaats in het systeem gevonden, zodat het voor de hand lag om te veronderstellen dat Bohrs beschouwingen ook voor de scheikunde relevant zouden kunnen zijn. De eerste succesvolle chemische toepassing liet niet lang op zich wachten: eveneens in 1913 publiceerde Moseley een op Bohrs ideeën gebaseerde herinterpretatie van het periodiek systeem, die in een klap een aantal problemen oploste.

De vraag was nu hoe een theorie omtrent de constitutie van atomen ingezet kan worden bij het leveren van chemische verklaringen, in het bijzonder die rond de chemische binding. De al genoemde relatie tussen spectrum en plaats in het periodiek systeem, wat eigenlijk neerkomt op een relatie tussen spectrum en chemisch gedrag, betekent in Bohrs eerste model dat de elektronen verantwoordelijk zijn voor de chemische eigenschappen.⁴ De elektroneneigenschappen hangen op hun beurt af van de kern, zodat in de eerste plaats onderzocht moest worden welke kerneigenschappen interessant zijn voor de chemie. Deze vraag was in de periode 1913-1919 de inzet van een heftige polemiek tussen een aantal Duitstalige chemici.⁵ De uitkomst is bekend: de interacties tussen kern en elektronen zijn in zeer goede benadering uitsluitend elektromagnetisch van aard.⁶ Voor de scheikunde is de conclusie dat de kernlading voldoet om de kern chemisch te karakteriseren; zogenaamde "isotoopeffecten" zijn, zoals de aanduiding

al doet vermoeden, tweede orde effecten. Als gevolg hiervan zijn een aantal onderwerpen buiten het domein van de scheikunde komen te vallen: de samenstelling van de kern, interacties binnen de kern, en de processen die daar het gevolg van zijn.

Een tweede stap in de toepassing van atoomtheorieën op chemische problemen werd gezet door Kossel, Lewis en Langmuir (1916-1920). Zij gaven uitgaande van Bohrs model een interpretatie van de covalente binding in termen van elektronen en kernen. De vorming van elektro-nenparen leidt tot de binding, en het bindend effect wordt elektro-magnetisch verklaard. Een van de meest succesvolle regels van deze theorie is de nog altijd populaire octeregel, die in staat is een groot aantal valenties in eerste benadering te verklaren. De grote lijnen van de theorie zijn later in de chemische atoomtheorie opge-nomen.

Het tot dusver beschreven onderzoek kenmerkt zich door een toenemen-de wisselwerking tussen scheikunden en natuurkunde. De centrale fi-guren, aanvankelijk Rutherford, later Bohr, worden vrijwel altijd voorgesteld als fysici maar zijn met evenveel recht chemici te noe-men. De chemici die hebben bijgedragen aan de totstandkoming van de chemische atoomtheorie, waaronder Paneth, Soddy, Kossel, Lewis en Langmuir, waren goed op de hoogte van de fysica van hun tijd en maakten er in hun werk ruim gebruik van. Het hoogtepunt van deze ontwikkeling viel in de jaren 1922-1925. Bohr presenteerde in 1922 zijn tweede atoommodel, waarin voornamelijk spectroscopische gege-vens geleid hadden tot de invoering van drie quantum getallen n , l en m . Overigens ontmoeten we hier een niet onbelangrijk terminolo-gisch misverstand. Bij het horen van het woord "quantumgetallen" zal iedereen denken aan de quantummechanica. Dat is onjuist. De quantummechanica is niet de enige quantumtheorie, en bestaat zelfs nog niet toen quantumgetallen al gemeengoed waren. De chemische a-toomtheorie kent quantumgetallen, en is dus een quantumtheorie. Maar daar volgt niet uit dat de chemische atoomtheorie een quantum-mechanische theorie zou zijn. Het gebruik van het woord quantumge-tal in chemisch verband dateert van ruim voor het ontstaan van de quantummechanica.

Bohrs tweede model bevat onvoldoende informatie om de elektronen-verdelingen die horen bij de diverse chemische elementen te kunnen afleiden. Daarom moet Bohr bij de opstelling van het periodiek sys-teem, dat hij presenteerde in de context van zijn tweede model, uitgegaan zijn van chemische informatie.⁷ De fenomenologische ma-nier waarop het systeem was verkregen stond een eclatant succes niet in de weg. Bohr evenaarde Mendeleev door op zijn beurt de eigen-schappen van een nog onontdekt element correct te voorspellen.⁸

In de jaren direct volgend op de publicatie van Bohrs tweede model vielen drie andere ontwikkelingen die elk van groot belang waren voor de chemische atoomtheorie: de hypothese van de elektronspin door Uhlenbeck en Goudsmit, het Pauli-principe en de regel van Hund. Bij de twee laatstgenoemde is de invloed van chemische gegevens on-miskenbaar. Dit kan het best toegelicht worden aan de hand van het Pauli-principe.⁹ Pauli had zich bij de opstelling van zijn principe laten leiden door een voorstel met betrekking tot het periodiek sys-teem van Stoner. In dit voorstel spelen de nu vertrouwde vier quan-tumgetallen n , l , m en s een hoofdrol. Het is voor mijn betoog in-

teressant dat Stoners voorstel al eerder was gedaan, en wel op grond van puur chemische gegevens, door Main Smith. De prioriteit van Main Smith is noch door Stoner noch door Pauli betwist, maar op de een of andere manier is Main Smith zoekgeraakt.

In 1925 waren de basisprincipes van de chemische atoomtheorie bekend. Na dit jaar gingen scheikunde en natuurkunde ieder hun eigen weg. Onvrede met de bereikte resultaten leidde in de natuurkunde tot de quantummechanica, waarvoor de grondleggende beschouwingen van Schrödinger en Heisenberg in 1925 gepubliceerd waren. In de scheikunde beschikte men over de basisprincipes van een theorie die in staat zou blijken een grote veelheid van chemische verschijnselen te verklaren. De chemische atoomtheorie is verder ontwikkeld op een typisch chemische wijze, namelijk in nauw contact met de empirie. Dit is het onderwerp van de volgende twee paragrafen. De conclusie van deze paragraaf kan luiden dat de chemische atoomtheorie in ieder geval op historische gronden niet als toegepaste quantummechanica gezien kan worden.

3. Het gebruiken van de chemische atoomtheorie

Als tweede punt staat nu op het programma een reconstructie van de chemische atoomtheorie. Ook hier wil ik niet al gedaan werk overdoen. Wel wil ik laten zien dat het mogelijk is om de chemische atoomtheorie te presenteren in een context die quantummechanische associaties zoveel mogelijk tracht te vermijden. Daarnaast wil ik een aanzet scheppen van orde in de verwarrende hoeveelheid regels die in de meeste leerboeken wordt gegeven. Het vermijden van quantummechanische associaties is in feite al in de vorige paragraaf begonnen. Het gaat er om termen zoals "quantumgetal" te zien als quantumtheoretische, en dus niet uitsluitend als quantummechanische, termen. Nogmaals, naast de quantummechanica bestaan ook andere quantumtheorieën, waaronder de chemische atoomtheorie.

Wanneer kan een begrip, wet of principe eigenlijk wél quantummechanisch genoemd worden? Het ligt voor de hand deze beslissing te binden aan het quantummechanisch formalisme van golffuncties en eigenwaardevergelijkingen, want juist dat formalisme maakt de quantummechanica anders dan de andere quantumtheorieën. Ik stel het volgende criterium voor. Een term als "quantumgetal" of "orbitaal" is een quantummechanische term, en niet anders dan een quantummechanische term, wanneer de term buiten het quantummechanisch formalisme geen betekenis heeft.¹⁰ Voor "quantumgetal" is al direct duidelijk dat dit niet persé een quantummechanische term is.

Bij de term "orbitaal" ligt de zaak niet zo eenvoudig en zal een reconstructie toegepast moeten worden. "Orbitaal" is, zoals bekend, de opvolger van "schil" of "niveau". Beide laatste termen geven energietoestanden weer die gekarakteriseerd kunnen worden door de quantumgetallen n en l , al dan niet aangevuld met m , en kunnen op een niet-quantummechanische wijze geïnterpreteerd worden daar ze afkomstig zijn uit Bohrs tweede model. Het begrip "orbitaal" is op twee manieren een uitbreiding van "schil"/"niveau". In de eerste plaats wordt de ruimtelijke oriëntatie van het betrokken niveau tot uitdrukking gebracht, voor chemici in verband met molecuulstructuren essentiële informatie. In de tweede plaats wil gezegd zijn dat de precieze beweging van het betrokken elektron onbekend is, een gevolg van de on-

zekerheidsrelaties. Wat betreft het tweede aspect is de quantummechanische invloed overduidelijk, wat betreft het eerste wordt vrijwel altijd verwezen naar de oplossing van de Schrödinger-vergelijking voor één-elektron-golffuncties.

Voor de twee genoemde aspecten van de term "orbitaal" kan, hoe quantummechanisch ook, een andere interpretatie verzonnen worden. Weliswaar is het ruimtelijk aspect van orbitalen in de chemische atoomtheorie geïncorporeerd op basis van de genoemde oplossing van de Schrödinger-vergelijking, maar niet zonder meer. Om te beginnen zijn de voor één elektron gevonden oriëntaties overgeplaatst op situaties met meer elektronen; quantummechanisch gezien is hier een deductieve kloof. Bovendien blijken de één-elektron-orbitalen in lang niet alle gevallen een gelukkige keus, men denke aan de afwijkende opvolgorde van de *d*- en *f*-elektronen en aan de tetraëdrische oriëntatie van koolstofbindingen. In beide gevallen is de situatie gerepareerd op basis van empirische gegevens, bij de afwijkende opvolgorde door te kijken naar het periodiek systeem en bij koolstof door de gelijkwaardigheid van de vier bindingen simpelweg in het model op te nemen. Erg quantummechanisch is dit allemaal niet, hoeveel moeite men ook later gedaan heeft om met name de opvolgorde alsnog quantummechanisch te verklaren. Pauling, die met zijn hybridisatie een eerste verklaring gaf van de tetraëdrische oriëntatie van koolstofbindingen, maakte duidelijk wat de invloed van de quantummechanica is geweest bij de totstandkoming van zijn theorie: de quantummechanica heeft ideeën geleverd, meer niet.¹¹ En zo is het. Tenslotte: gaat het echt te ver om te veronderstellen dat chemici ook wel zonder oplossing van de Schrödinger-vergelijking de ruimtelijke oriëntaties van orbitalen hadden kunnen verzinnen?

Blijft over het onzekerheidsaspect van de term "orbitaal". Men kan zich afvragen hoe essentieel dat aspect is voor chemische verklaringen. De precieze beweging van elektronen moge fysisch dan nog zo interessant zijn, voor chemische doeleinden is het overbodige informatie. Bij alle chemische toepassingen van de voorlopers van de chemische atoomtheorie, en dan met name Bohrs eerste en tweede model, speelde de beweging van de elektronen hoegenaamd geen rol. De onderlinge energiever verschillen van de niveaus wél, maar om die aan de weet te komen zijn spectroscopische gegevens voldoende. Het incorporeren van de onzekerheid betreffende de precieze beweging van de elektronen is dus niet meer dan een verfraaiing van de chemische atoomtheorie, en nog een goedkope ook.

De vrij uitvoerige beschouwing over de term "orbitaal" maakt duidelijk dat men voorzichtig moet zijn met het oordeel, dat een of andere term zonder meer een quantummechanische term is. Sommige ingeburgerde manieren om "orbitaal" te gebruiken zijn zelfs regelrecht in strijd met het quantummechanisch formalisme.¹² Voor andere termen die in de chemische atoomtheorie een rol spelen kunnen vergelijkbare redeneringen opgezet worden met vergelijkbaar resultaat. Dat we in de praktijk niet zo puristisch zijn doet niets af aan het logische punt dat hier aan de orde is. Voor alle zekerheid wil ik tenslotte nog benadrukken dat het niet mijn bedoeling is geweest om te beweren dat termen als "quantumgetal" en "orbitaal" buiten het kader van de quantummechanica vallen. Ik heb betoogd dat er weliswaar een quantummechanische interpretatie gegeven kan worden, maar dat er ook andere interpretaties denkbaar en zelfs feitelijk in gebruik zijn. Het eerste doel van deze paragraaf,

het uitbannen van quantumchemische associaties, is daarmee voldoende bereikt.

Het tweede doel is het aanbrengen van enige ordening in de verzameling van regels waar de chemische atoomtheorie uit bestaat. Dit zal vooral in de volgende paragraaf van belang blijken. Men zou kunnen proberen de bedoelde ordening te beschrijven in termen die zoveel mogelijk gekozen zijn met het oog op hun geringe of afwezige quantummechanische connotaties, desnoods door neologismen in te voeren. Het zou echter na voorgaande beschouwing dubbel werk betekenen, en nog verwarrend zijn ook daar we immers gewend zijn aan quantumgetallen en orbitalen. Een enkele maal echter gebruik ik wel een nieuwe term. Voor andere gevallen geldt dat de betrokken term naast een quantummechanische ook nog een andere interpretatie kent.

De met behulp van de chemische atoomtheorie geleverde verklaringen betreffen nadrukkelijk verschijnselen die met chemische binding te maken hebben. Een globale interpretatie van spectra behoort weliswaar eveneens tot de mogelijkheden, maar dit is niet het voornaamste doel en bovendien is de theorie niet in staat mee gedetailleerde interpretaties te leveren. Het is veeleer zo dat spectroscopische gegevens een rol spelen als empirische input.

Verklaringen met behulp van de chemische atoomtheorie zijn gebaseerd op twee uitgangspunten:

- (1) het chemisch gedrag van losse atomen wordt bepaald door de elektronenconfiguratie van het neutrale atoom in wat wel de grondtoestand heet, maar die ik hier zal aanduiden als de "basistoestand", de daarbij behorende configuratie als "basisconfiguratie";
- (2) het chemisch gedrag van moleculen wordt bepaald door hun elektronenconfiguratie, die zelf langs twee wegen afhangt van de samenstellende atomen en bepaald wordt door: (a) de basisconfiguraties van de samenstellende atomen rechtstreeks, en (b) de structuur van het molecuul, die ten dele wordt gedetermineerd door de basisconfiguraties van de samenstellende atomen.

De basisconfiguratie is dus het centrale verklaringselement van de chemische atoomtheorie. Voor het bepalen van die configuratie wordt het Aufbauprincipe gehanteerd naast spectroscopische en andere gegevens. De reden om de term "grondtoestand" te vermijden is gelegen in het feit dat die toestand in de quantummechanica de toestand met de laagste energie van het geïsoleerde atoom voorstelt. In de scheikunde werken we nooit met geïsoleerde atomen, en de basistoestand mag niet zonder meer gelijk gesteld worden aan de toestand met de laagste energie van het geïsoleerde atoom. Later zal een toelichting op deze kwestie gegeven kunnen worden. De basistoestand is niet de toestand met de laagste energie zonder meer; het is slechts de toestand met de laagste energie gegeven chemische toepassingen.

Naast de regels voor het bepalen van de basisconfiguratie zijn er regels voor chemische bindingen. Het interessants zijn de regels voor molecuulvorming. Er zijn op dit moment twee manieren om molecuulbindingen te verklaren: de *valence bond* methode, die te beschouwen is als een verfijnde versie van de theorie van Kossel, Lewis en Langmuir, en de *molecular orbital* methode. In de laatstgenoemde methode zijn van de samenstellende atomen alleen nog de kernen herkenbaar terwijl de elektronen zich bewegen in het veld van alle kernen tezamen. Een nadeel is dat de structuur van het molecuul bekend moet zijn alvorens de moleculaire orbitalen in kaart gebracht kun-

nen worden. Daarom zijn hybride verklaringen, waarin beide methoden gebruikt worden, vaak nogal populair. Zo gaat de meest bekende beschrijving van het benzeenmolecuul uit van uit de *valence bond* methode afkomstige σ -bindingen die de zeshoekige structuur vastleggen, waarna een moleculaire π -orbitaal wordt ingezet om de aromatische eigenschappen te verklaren.

Voor het leveren van gedetailleerde verklaringen moeten de tot dusver besproken regels aangevuld worden met regels die gelden voor een bepaalde groep atomen of moleculen dan wel voor een bepaald atoom of molecuul. Er kan zodoende een onderscheid gemaakt worden tussen *globale* en *locale* regels.¹³ Hiermee wil overigens niet een strikte tweedeling gesuggereerd zijn. Er is sprake van een hiërarchie met vele lagen.

Er is een belangrijk methodologisch verschil tussen globale en locale regels. Globale regels mogen altijd ingezet worden zonder nadere legitimering, een afwijking moet daarentegen wel gelegitimeerd worden. Het aanroepen van bestaande locale regels in nieuwe situaties moet altijd gelegitimeerd worden, al is een analogieredenering vaak voldoende. Waar de globale regels niet aan verandering onderhevig zijn kunnen locale regels altijd bijgesteld worden. De dynamiek van de chemische atoomtheorie zit hem zodoende in het spel met de locale regels. Dat spel is het onderwerp van de volgende paragraaf.

4. De methodologie van de chemische atoomtheorie

De chemische atoomtheorie wordt gekenmerkt door een relatieve schaarste aan voorspellingen die voor veelomvattende verzamelingen atomen en moleculen gelden. Een voorbeeld zou kunnen zijn de voorspelling dat atomen of moleculen met een ongepaard elektron aanzienlijk reactiever moeten zijn dan andere atomen of moleculen. De voorspelling komt zoals bekend uit.

Veel vaker vindt men precieze voorspellingen voor een kleiner domein, zoals regels betreffende complexvorming van Cu^{2+} ionen, of de substitutieregels voor benzeen. Iets grotere domeinen worden bestreken door de verzameling regels die bij synthese-planning een rol spelen. En tenslotte is de VSEPR (*valence shell - electron pair - repulsion*, hier beter bekend als Sidgwick-Powell theorie) een voorbeeld van een set regels die slaan op een domein, dat te groot is om lokaal genoemd te mogen worden. Ik ben echter evenmin geneigd om VSEPR-theorie onder de globale regels te rangschikken, omdat vervanging van deze theorie door een andere set niet tot een serieuze aantasting van de in §3 genoemd kern zal leiden.

Voorspellingen op lokaal niveau kunnen alleen gegenereerd worden door conjuncties van zeer veel regels. Het niet uitkomen van een voorspelling, een disconfirmatie, wordt niet gezien als een signaal dat de theorie niet deugt, maar veeleer als een teken dat de juiste conjunctie voor dit geval nog niet gevonden is. Geconfronteerd met een disconfirmatie zal een chemicus eerst proberen de regel uit te breiden met een regel die voor een nog beperkter domein geldt. Lukt dat niet, en dit is zeldzaam, dan kan getracht worden de regels zelf bij te stellen. Het ligt voor de hand om met de meest locale regel te beginnen.¹⁴

De chemische atoomtheorie werkt met regels die slaan op niet direct waarneembare objecten, atomen en moleculen. Alles wat over deze ob-

jecten beweerd wordt is op indirecte wijze aan de empirie ontleend. Bij gebrek aan directe toetsingsmiddelen moet omgezien worden naar andere manieren om gevonden locale regels te toetsen. Al die middelen komen er op neer dat we van de geaccepteerde verzameling locale regels eisen dat zij coherent is. Een locale regel moet ingezet kunnen worden in elke relevante situatie zonder dat zich problemen voordoen. De regels voor koperionen mogen niet in tegenspraak zijn met (dan wel niet onwaarschijnlijk zijn in het licht van) de regels voor de burens zilver, nikkel en zink, noch met de regels op een globaler niveau.

Waar in een aantal invloedrijke wetenschapsfilosofische opvattingen de waarde van een theorie wordt afgemeten aan haar voorspellende kracht, daar blijkt de chemische atoomtheorie een ander patroon te vertonen. De dynamiek is gericht op het in kaart brengen van telkens nieuwe situaties door middel van locale regels. In de praktijk komt dat neer op het voortdurend repareren van disconfirmaties, waarbij de eis van coherentie stringente voorwaarden oplegt aan de middelen om disconfirmaties te bestrijden. Algemeen gesteld beschikt men bij het oplossen van een probleem altijd over een set *A* bestaande uit geaccepteerde regels die relevant zijn voor het probleem zelf, en een set *B* bestaande uit regels die geaccepteerd zijn voor analoge situaties. Het probleem moet opgelost kunnen worden door een of meer regels toe te voegen aan *A* op een zodanige manier, dat de nieuwe regels noch in strijd zijn met de al in *A* aanwezige regels, noch met de regels uit *B*. De kracht van de chemische atoomtheorie zit hem niet zozeer in het vermogen precieze voorspellingen te genereren voor een breed terrein als wel in het *vermogen voortdurend nieuwe situaties te absorberen*.

In de wetenschapsfilosofie is jarenlang de aandacht voornamelijk gericht geweest op vergaand gemathematiseerde theorieën zoals die in de natuurkunde gemeengoed zijn. De beschouwingen van de logisch empiristen en van twee van hun voornaamste critici, Popper en Lakatos, zijn dan ook met succes toepasbaar op de natuurkunde; op andere disciplines is het succes geringer. Deze overmatige aandacht voor wat toch in het geheel der natuurwetenschap een vrij uitzonderlijke methodologie is heeft er wellicht voor gezorgd dat de zelfstandigheid van de chemische atoomtheorie zo zelden erkend is. Nu vele wetenschapsfilosofen zich afwenden van de focus op natuurkunde wordt het tijd voor een herwaardering.

Een voorbeeld kan het spel van vinden en vervolgens toetsen van locale regels verduidelijken. Het betreft de vorming van positieve ionen uitgaande van neutrale koperatomen. Uit het Aufbauprincipe volgt dat Cu als basisconfiguratie $\{\text{Ar}\} 4s^2 3d^9$ heeft (ik laat de toevoeging " $\{\text{Ar}\}$ " in het vervolg weg). Ionvorming kan niet verklaard worden uit de edelgasregel, omdat het atoom dan elf elektronen zou moeten afstaan, en deze mogelijkheid is om energetische redenen onwaarschijnlijk. Een afwijking van de globale edelgasregel is hiermee gelegitimeerd.

De speurtocht naar locale regels begint met de constatering dat volgens het atoomspectrum de *4s*- en *3d*-niveaus vrijwel gelijke energie hebben terwijl *4p* veel hoger ligt dan beide. Voor het verklaren van de vorming van positieve ionen kan *4p* dus buiten beschouwing blijven. De vrijwel gelijke energie van *4s* en *3d* kan gebruikt worden om alternatieve basisconfiguraties te genereren, bijvoorbeeld

$3d^{10} 4s^1$. Het doet op dit moment weinig terzake of dit nu wel echt de toestand met de laagste energie is. Als dat al niet het geval zou zijn, dan nog zou het verschil met de laagste toestand zo gering zijn dat minieme interacties (die in chemische situaties alomtegenwoordig zijn) zo'n verschil gemakkelijk kunnen overbruggen. Het is onverstandig om lang stil te blijven staan bij de kwestie welke toestand echt de laagste energie heeft; en dit is de reden dat ik in de vorige paragraaf de voorkeur gaf aan het woord "basisconfiguratie".

Uitgaande van de basisconfiguratie $3d^{10} 4s^1$ kan de vorming van Cu^+ -ionen gemakkelijk verklaard worden. Cu^+ zou dan de configuratie $3d^{10}$ hebben, hetgeen door twee observaties bevestigd wordt: ionaire Cu^+ -verbindingen zijn kleurloos en Cu^+ is diamagnetisch. Er zijn echter ook tegenwerpingen te maken. In de eerste plaats zijn niet alle Cu^+ -verbindingen kleurloos. In de tweede plaats is een volle buitenste schil volgens een geaccepteerde vuistregel bijzonder stabiel, maar Cu^+ wordt al in zwak oxiderende omgevingen snel omgezet in Cu^{2+} . De kleur en magnetische eigenschappen maken echter een andere configuratie voor Cu^+ onwaarschijnlijk, en er zijn dus nieuwe locale regels nodig om de tegenwerpingen te ontzenuwen.

Het voorkomen van gekleurde Cu^+ -verbindingen (Cu_2O is het bekendste voorbeeld) wordt verklaard door te stellen dat het hier covalente verbindingen betreft, waarbij de bandstructuur voor de kleur zorgt. Bij de gemakkelijke vorming van Cu^{2+} moet bedacht worden dat het energieverlies gecompenseerd kan worden door extra bindingsmogelijkheden. De eis van coherentie komt nu in het spel. Het is te verwachten dat ionen (of het atoom) die iso-electronisch zijn met Cu^+ dezelfde configuratie hebben. Zn^{2+} heeft inderdaad een $3d^{10}$ configuratie, maar neutraal Ni heeft een configuratie $3d^8 4s^2$. Ook ditmaal kan de tegenwerping onschadelijk gemaakt worden. Immers, iso-electronische ionen (of atoom) hebben wel hetzelfde aantal elektronen maar niet dezelfde kernlading. Daarom mag volledige overeenstemming niet geëist worden. Er zijn zeer veel andere toetsen denkbaar (en ook in de praktijk uitgevoerd), maar als illustratie is dit voldoende.

Met deze beschouwing is het derde argument ten gunste van de zelfstandigheid van de chemische atoomtheorie naar voren gebracht. De chemische atoomtheorie blijkt niet alleen minstens even oud als de quantummechanica, maar beschikt bovendien over een zelfstandig te karakteriseren begrippenapparaat, stelsel van regels en een daarbij behorende methodologie. Hoewel de langs deze lijnen uitgerepeneerde theorie enigszins een artefact is omdat in de praktijk de scheidslijnen tussen chemische atoomtheorie en quantummechanica niet benadrukt worden, kan volgens mij aan de zelfstandigheid van de chemische theorie toch niet getwijfeld worden.

5. De relatie met de quantummechanica

Ter afsluiting van dit verhaal moet nog iets gezegd worden over de relaties tussen de chemische atoomtheorie en de quantummechanica. In deze bundel buigen tenminste drie auteurs zich over dit probleem. Ik wil niet meer dan een enkele kanttekening plaatsen.

Om te beginnen sluit ik mij aan bij de door Henk Zandvoort naar voren gebrachte stelling, dat de chemische atoomtheorie niet simpelweg gereduceerd is tot de quantummechanica;^{14a} we hebben te maken met een algemeen gedeeld gevoel dat zo'n reductie *in principe* uitvoerbaar zou moeten zijn. Dat klinkt als een programma waarvan de toekomst uit zal moeten wijzen of het ooit tot een echte reductie zal

komen. Wat mij interesseert is de vraag hoe de "in principe reductie"-claim (ipr-claim) gelegitimeerd kan worden. Er zijn drie gronden denkbaar. Ten eerste vallen chemische verschijnselen binnen de domeinaanspraken van de quantummechanica, en aangezien de quantummechanica wat betreft werkelijk gedane voorspellingen op een groot succes kan bogen zijn de aanspraken op het eerste gezicht plausibel. In de tweede plaats zijn er partiële reducties, zoals de beschouwing over de chemische binding van Heitler en London.¹⁵

De voorgaande twee gronden zullen, als ik het goed heb, naar voren gebracht worden door degenen die de ipr-claim ondersteunen. Zij maken de claim echter hooguit enigszins plausibel. De eerste grond impliceert strikt genomen niet meer, dan dat het domein van de chemische atoomtheorie een deelverzameling is van het domein van de quantummechanica.¹⁶ Conclusies omtrent de eventuele afleidbaarheid van de ene theorie uit de andere kunnen hieruit niet getrokken worden. De tweede grond komt een eind in de richting, maar er zitten enige haken en ogen aan. De bekende partiële reducties betreffen zonder uitzondering weer de eenvoudige systemen; veel-elektron systemen, met hun problemen zoals de introductie van permutatie in de beschrijving (vergelijk ook noot 12), blijven buiten schot. Daarnaast kan een al te consequent doorredeneren langs quantummechanische lijnen leiden tot grote problemen betreffende de interpretatie van het begrip binding,¹⁷ en het lijkt verstandig om deze weg met terughoudendheid te bewandelen.

De derde grond is een fundamentele uitbreiding van het begrip "partiële reductie": de quantummechanica verklaart of expliciteert een aantal zaken die centraal staan in de chemische atoomtheorie, maar die in deze theorie als postulaten fungeren. Een voorbeeld is de relatie tussen chemisch gedrag en atoomspectrum, die van wezenlijke betekenis is voor de opstelling van locale regels. Voor een verklaring van die relaties moet men te rade gaan bij de quantummechanica. Evenzo worden de energieniveaus die in de chemische atoomtheorie min of meer worden gepostuleerd in de quantummechanica uitgelegd als een consequentie van de manier waarop de Schrödinger-vergelijking opgelost moet worden. Zo geconstrueerd is de relatie tussen de beide theorieën een voorbeeld van een soort relatie tussen theorieën, die ook elders in de wetenschap wordt aangetroffen.¹⁸ In mijn ogen houdt de ipr-claim voornamelijk een beroep op deze relatie in.

Rest nog de positie van de quantumchemie. In het stuk van Henk Zandvoort wordt de quantumchemie gepresenteerd als een regelrechte toepassing van de quantummechanica. De relatie tussen quantumchemie en chemische atoomtheorie zou door hem gekarakteriseerd worden als die tussen een toeleveringsprogramma en een gidsprogramma.¹⁹ Ik heb met beide punten moeite, en om mijn bezwaren kort samen te vatten kan ik het beste beginnen met het tweede punt. In mijn ogen is de karakterisering van een gidsprogramma als een programma dat de problemen levert te beperkt. De chemische atoomtheorie levert de quantumchemie naast problemen ook ideeën en concepten, en daarnaast onontbeerlijke aanwijzingen voor het uitvoeren van de zeer vele benaderingen. Terugkomend op het eerste punt zou men kunnen stellen dat de quantumchemie in feite een toepassing is van twee theorieën: de quantummechanica en de chemische atoomtheorie. Zo'n hybride biedt een aantal voordelen ten opzichte van de samenstellende theorieën. Formalistische beschouwingen worden verrijkt met de veel empirischer locale regels

van de chemische atoomtheorie, de soms optredende onsamenhangendheid van een stelsel locale regels kan gerepareerd worden door de inzet van een veel mathematischer beschouwing. Voor elk probleem is een optimaal mengsel te verzinnen, en de uiteindelijke verklaring voor het vloeiend in elkaar overlopen van de hier behandelde theorieën in de wetenschappelijke praktijk ligt in deze omstandigheid.

Noten

1. Een dergelijk pejoratief gebruik van het woord "model" is eerder geconstateerd door Braithwaite, die het overigens in dat verband over de sociale wetenschappen had. Zie zijn "Models in the empirical sciences" (in: *Readings in the Philosophy of Science*, B.A. Brody (ed.) (Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1970) 268-275), p. 269.
2. De theorieën waar wetenschapsfilosofen over spreken zijn altijd in meer of mindere mate uitgeprepareerde artefacten. In dit geval is de situatie meer dan gemiddeld gecompliceerd door een omstandigheid, die aan het eind van §5 aan de orde wordt gesteld.
3. Nagels behandeling van reductie (in *The Structure of Science* (London: Routledge and Kegan Paul, 1961), hfst. 11) is verreweg de meest bekende en ook meest interessante. Wat hier kortweg reductie is genoemd zou door Nagel "heterogene reductie" genoemd worden; voor heterogene reductie is bij Nagel de zelfstandigheid van beide theorieën voor en na reductie een vereiste. Andere behandelingen gaan soms uit van de veronderstelling dat reductie automatisch vervanging inhoudt (daarmee de gereduceerde theorie voor een ongemakkelijke keuze stellend: of niet langer zelfstandig, of irrelevant); het zal duidelijk zijn dat ik een dergelijke visie niet onderschrijf.
- 3a. Voor de prehistorie van de quantummechanica, en dus voor de geschiedenis van de chemische atoomtheorie, kan naar vele bronnen verwezen worden. Zeer beknopt is F. Hund, *Geschichte der Quantentheorie* (Mannheim: B.I.-Wissenschaftsverlag, 1975); iets uitgebreider A. d'Abro, *The Rise of the New Physics*, Vol. 2 (New York: Dover, 1951). De meest gedetailleerde bron is ongetwijfeld J. Mehra, H. Rechenberg, *The Historical Development of Quantum Theory*, Vol. 1 (New York (etc.): Springer, 1982). Door zijn uitgebreidheid is de laatste bron de beste plaats om naar aanknopingspunten voor de chemische atoomtheorie te speuren.
4. De hier gegeven beschrijving is historisch gezien niet helemaal juist. Indertijd veronderstelde men namelijk dat ook in de kern elektronen aanwezig zouden zijn. Hier worden dan ook de zogenaamde planetaire elektronen, die niet in de kern bewegen, bedoeld.
5. Zie voor een beschrijving van dit debat P.E. van der Vet, "Chemische identiteit", *Chemisch Magazine*, oktober 1981, 597-599.
6. De hier gegeven formulering gaat opzettelijk verder dan Bohrs constatering dat de gravitationele interactie te verwaarlozen is ten opzichte van de elektromagnetische interactie. De in de tekst gegeven formulering sluit alle interacties anders dan elektromagnetische opzettelijk uit, als noodzakelijke consequentie van het debat tussen de Duitstalige chemici. De invloed van de verdergaande formulering op de latere denkbeelden is duidelijk. In de ontwikkeling van theorieën over de sterke en zwakke wisselwerkingen is van meet af aan aangenomen dat

het zeer locale wisselwerkingen betreft.

7. Deze conclusie wordt ons min of meer opgedrongen wanneer we bedenken dat atoomspectra toendertijd buitengewoon moeilijk te interpreteren waren; Stoner en vooral Pauli zouden pas twee jaar later de sleutel verschaffen. Bohr zelf heeft bij gelegenheid gesproken over uitgebreide berekeningen die hij gemaakt zou hebben. Het is aannemelijk dat deze niet tot het gewenste resultaat gevoerd hebben, want Bohr heeft ze nimmer gepubliceerd, noch zijn ze in zijn nalatenschap aangetroffen.

8. Dit is het element nr. 72, toen hafnium gedoopt. Voor een uitgebreide beschrijving van de totstandkoming van Bohrs tweede model en de ontdekking van hafnium, zie H. Kragh, "Niels Bohr's second atomic theory", *Historical Studies in the Physical Sciences* 10 (1979) 123-186.

9. Zie Mehra en Rechenberg, *op. cit.* (noot 3a), §§ VI.2 en VI.3; Main Smith treedt op blz. 669 op.

10. Deze formulering komt overeen met het criterium voor T-theoreticiteit van theoretische termen zoals dat door Sneed is geformuleerd. Zie hierover T. Kuipers, H. Zandvoort, "Empirische wetten en theorieën", *Kennis en Methode* 9 (1985) 49-63, p. 52.

11. In het voorwoord bij de eerste druk van zijn boek *The Nature of the Chemical Bond* (Ithaca, N.Y.: Cornell University Press, 1939). Men bedenke hierbij dat Paulings theorie voor een belangrijk gedeelte steunt op het begrip resonantie, dat een typisch quantummechanisch begrip lijkt te zijn. Paulings behandeling (*ibidem*, derde editie, pp. 10-14) echter maakt enkel gebruik van analogieredeningen. Men kan een lang betoog opzetten over de vraag of dit nu de zelfstandigheid van de chemische atoomtheorie ondergraaft. Mij dunkt dat een bevestigend antwoord op die vraag onherroepelijk leidt tot de erkenning dat er maar heel weinig zelfstandige theorieën zijn, op zich een verdedigbare visie maar te grofmazig voor de hier beoogde doeleinden.

12. Ik doel hier met name op de gewoonte om te spreken over de orbitalen van d -elektronen individueel of in groepen onderscheiden. De golffunctie voor deze elektronen bij afwezigheid van een extern veld kan echter op geen enkele manier geschreven worden als een product van golffuncties voor individuele elektronen of groepjes, wat inhoudt dat er over d -elektronen quantummechanisch gezien uitsluitend als collectief gesproken mag worden.

13. Er is hier enige gelijkenis met het begrip specialisatie, zoals dat in Sneed's en door hem geïnspireerde beschouwingen is ingevoerd, zie bijvoorbeeld C. Ulises Moulines, "Theory-nets and the evolution of theories: the example of Newtonian mechanics", *Synthese* 41 (1979) 417-439. Nader onderzoek zal moeten uitwijzen of er inderdaad van overeenstemming sprake is.

14. Voor de beschreven werkwijze kunnen een aantal argumenten aangedragen worden. Om te beginnen leert de Duhem-Quine these, dat de disconfirmatie van een conjunctie inhoudt dat minstens één lid van de conjunctie niet deugt, maar waar de fout zit kan niet uit de disconfirmatie opgemaakt worden. Het probleem aanpakken door bij de locale regels te beginnen is niet alleen intuïtief voor de hand liggend, maar volgt ook uit een beschouwing op basis van Bayesiaanse statistiek, zie J. Dorling, "Bayesian personalism, the methodology of sci-

entific researchprogrammes, and Duhem's problem", *Studies in the History and Philosophy of Science* 10 (1979) 177-187. Op dit artikel is inmiddels een vervolg beschikbaar in de vorm van een ongepubliceerd manuscript.

14a. Twee interessante publicaties, die deze stelling ondersteunen, zijn het filosofisch getinte artikel van P.A. Bogaard, "The limitations of physics as a chemical reducing agent" (in: *PSA 1978*, P.D. Asquith, I. Hacking (eds.) (East Lansing: PSA, 1981) 345-356) en het zeer technische artikel van P. Claverie en S. Diner, "The concept of molecular structure in quantum theory: interpretation problems", *Isr J Chem* 19 (1980) 54-81.

15. Zie voor een uitgebreide beschouwing over de totstandkoming van deze partiële reductie D.A. Bantz, "The structure of discovery: evolution of structural accounts of chemical bonding", in: *Scientific Discovery: Case Studies*, T. Nickles (ed.) (Dordrecht: Reidel, 1980) 291-329.

16. Men kan hier meer in het bijzonder denken aan domeinen geïnterpreteerd als de verzamelingen empirische voorspellingen/verklaringen. J.G. Kemeny en P. Oppenheim hebben betoogd dat een langs deze lijnen geformuleerd criterium tesamen met de eis dat de algemenere theorie ook eenvoudiger is, het maximum is dat van een reductie geëist mag worden (zie hun "On reduction", in *Readings in the Philosophy of Science*, op. cit. (noot 1), 307-318).

17. Zie in het bijzonder L. Paoloni, "Quantum mechanics and the logical structure of contemporary chemistry", in: *Current Aspects of Quantum Chemistry 1981*, R. Carbó (ed.) (Amsterdam: Elsevier, 1982) 1-16.

18. Dit onderwerp wordt nader uitgewerkt in mijn proefschrift (in voorbereiding).

19. In deze bundel, §9; en H. Zandvoort, persoonlijke mededeling.

Chemische identiteit en moleculaire realiteit

door Hans Vermeeren



CHEMISCHE IDENTITEIT EN MOLEKULAIRE REALITEIT

I

In 1970 werd in de Verenigde Staten een conferentie gehouden met als oogmerk zicht te krijgen op de stand van zaken binnen de chemie anno 1970. Het belangrijkste motief voor het houden van de conferentie was:

"Het huidige vrij algemeen gevoelde onbehagen over de huidige en toekomstige status van de chemie als discipline en studie."(1)

Tijdens de conferentie werd in groepen aan verschillende onderwerpen gewerkt, één van deze groepen hield zich bezig met de "structuur van de chemie". Onder deze noemer werden onderwerpen geanalyseerd als, het domein van de chemie, theorie en experiment in de chemie, belemmerende- en stimulerende factoren voor de ontwikkeling van de chemie, etc. Min of meer als startpunt van de analyse wordt een poging ondernomen de chemie te definiëren, dit levert het volgende resultaat:

"Chemistry is the integrated study of the preparation, properties, structure and reactions of the chemical elements and their compounds, and the systems which they form."(2)

Bij nadere beschouwing vindt de groep de definitie echter wat te ruim uitgevallen en voorziet deze definitie van een nadere toelichting:

"As contrasted to a physicist, a chemist tend to work on molecular rather than atomic systems, and on molecular transformations and the related structures, rather than on phenomena with simple substances only. Compared to a biologist, the chemist tends to be interested in the details of the structure and properties of the molecules of the living cell, rather than in the total operation of the cell and collection of cells. Thus, chemistry is uniquely a "molecular science"(3)

Naast deze omschrijving van chemie en de daarop gebaseerde analyse worden een aantal aanbevelingen geformuleerd én de aansporing dat er regelmatig kritische evaluaties van de chemie gemaakt zouden moeten worden.

Kritische evaluaties en filosofische analyses van de chemie of delen daarvan zijn inderdaad (nog steeds) niet dik gezaaid, echter zo af toe verschijnt er toch wel een artikel op dit gebied. Zo publiceert in 1981 Paoloni het artikel "Quantum mechanics and the logic of contemporary chemistry".(4)

Wanneer we dit artikel even opvatten als reactie op de oproep om kritische evaluaties, dan is dit een respons die de verwachtingen van de groep ongetwijfeld te boven zal gaan. Paoloni onderwerpt het molekuulbegrip aan een kritische analyse, met name onderzoekt hij de argumenten die het bestaan van molekulen rechtvaardigen. In het kort komt hij tot de conclusie dat geen van deze argumenten houdbaar zijn.

Waar deze conclusie toe leidt, is dat molekulen niet "as real as bricks" zijn, zoals Gascoigne eens stelde (5), maar "empty space": er is geen sprake van moleculaire realiteit er is slechts moleculaire fictie.

Hoewel niet direkt alle consequenties van deze uitspraak te overzien zijn, wordt toch de chemie als natuurwetenschap én tegelijk "uniquely molecular science" in een wat merkwaardig daglicht geplaatst. De pretentie van een natuurwetenschap gaat toch wat verder dan het zich bezighouden met fiktieve zaken.

Een eerste kanttekening hierbij is dat de chemie misschien wel helemaal niet bij uitstek een moleculaire wetenschap is, hoewel deze opvatting menigmaal gehuldigd is.(6)

Wanneer we stellen dat binnen de chemie chemische systemen worden bestudeerd, wat bepaalt dan de identiteit van deze systemen, zijn dat elementen of molekulen of wellicht nog andere zaken?

Een tweede kanttekening die kan worden gemaakt betreft Paoloni's betoog, het handelt over bestaan van molekulen en al dan geldige argumenten daarvoor. Wanneer bepaalde zaken binnen de chemie bestaan en onder welke voorwaarden is al niet direkt duidelijk, nog minder doorzichtelijk is welke redenering geldig is om dit "bestaan" op overtuigende wijze te ontkrachten.

Datgene wat de identiteit van chemische systemen bepaalt, wordt tevens geacht realiteit te bezitten, of anders gezegd te bestaan. De vragen naar hetgeen de identiteit van chemische systemen bepaalt, en de condities waaronder het bestaan van zaken binnen de chemie kan worden geclaimed en onder welke voorwaarden deze claims moeten worden ingetrokken, zijn in feite nauw verbonden. Slechts door gezamenlijke beantwoording van deze vragen wordt het mogelijk enig nader licht te werpen van de chemie als natuurwetenschap.

Dit artikel geeft een nadere analyse van deze vragen en beoogt waar mogelijk antwoorden te formuleren, zij het dat het in de eerste plaats bedoeld is om inzicht in de vragen te geven. Deel II geeft daartoe een nadere beschouwing over chemische systemen en chemische identiteit, in deel III wordt ingegaan op de voorwaarden voor het bestaan van zaken in de chemie en handelt over bestaans-claims, het toekennen en intrekken ervan, terwijl in deel IV de inzichten met betrekking tot bestaans-claims worden verbonden met chemische systemen en chemische identiteit. In deel V tenslotte volgt een resumé van de stand van zaken en worden de (voorlopige) conclusies op een rij gezet.

II

Binnen de chemie zijn een aantal deelgebieden te onderscheiden. Traditioneel werd en wordt dat onderscheid gemaakt aan de hand van de onderzoeksgebieden anorganische chemie, organische chemie, biochemie en fysische chemie. Al geruime tijd ondergaat deze wat grofmazige vierdeling voortdurend verfijningen leidend tot benamingen als bio-organische chemie, bio-anorganische fotochemie, etc. Ongeveer samenvallend met het begin van de verfijningen gaat ook een wat andere indeling van de chemie opgeld doen. Deze indeling karakteriseert de chemie kortweg als structuur, dynamica en synthese, en komt tot stand aan de hand van de vraag naar het oogmerk van het onderzoek.

In de opvatting dat binnen de chemie onderzoek wordt verricht aan chemische systemen is juist het oogmerk van het onderzoek belangrijker dan de kwalificatie anorganisch of biochemisch. Voor een nadere beschouwing van chemische systemen biedt deze driedeling duidelijk meer perspectief dan de traditionele indeling. Structuur, dynamica en synthese zullen derhalve als ingang fungeren voor een nadere analyse van chemische systemen.

Onder de noemer structuur worden vooral stationaire chemische systemen onderzocht op eigenschappen, opbouw, samenstelling, etc. Of dit onderzoek nu eenvoudige verbindingen betreft of complexe mengsels is verder niet van belang. Belangrijk is dat de componenten van het systeem niet (of in principe niet) met elkaar in reaktie zijn. Bij dynamica daarentegen gaat het juist om de reakties of meer in het algemeen veranderingen. Het gedrag van de componenten staat centraal en het kan daarbij zowel gaan om een reaktiemechanisme, als conformatieovergangen. Gaat het bij dynamica vooral om het gedrag tijdens veranderingen, bij synthese handelt het om de uitkomst van deze veranderingen, de eindtoestand van een reaktie speelt de hoofdrol.

Uit de onderdelen van de driedeling komt naar voren dat het chemisch systeem kan bestaan uit één of zelfs vele componenten en andere variabelen.

Indien we ons beperken tot de componenten dan nog is er sprake van een immense veelheid. Waar het nu om gaat is of er ook sprake is van een eenheid in deze veelheid die de identiteit van chemische systemen bepaalt. Van belang hierbij is tevens dat deze eenheid onafhankelijk is van het systeem dat wordt bestudeerd. Of het nu gaat om de radikaal geïnduceerde chlorering van butaan, het zwitterionkarakter van triglycine bij een bepaalde pH, de bereiding van nitrosylzwaavelzuur of de cytochroom P450 oxidatie van ethanol in rattelevers mag voor deze eenheid niet uitmaken.

Onder deze randvoorwaarden is toch een eenheid te vinden, waar we dan al snel op uitkomen is het chemisch eindpunt: de elementen.

Elementen zijn onafhankelijk van de bestudeerde systemen en van de componenten deze systemen samenstellen, zij zijn dus op te vatten als de bouwstenen van chemische identiteit.

Chemische identiteit wordt hier opgevat als een unieke verzameling van eigenschappen(bijvoorbeeld:struktuur) die het gedrag van verbindingen en daarvan afgeleide fragmenten(bijvoorbeeld:ionen) in chemische systemen bepaalt. Iedere verbinding of fragment heeft aldus zijn eigen set eigenschappen,deze worden verkregen middels de elementen waaruit de verbinding of het fragment is opgebouwd.De elementen brengen eigenschappen in die bij het tot stand komen van een verbinding door interactie leiden tot verbindingseigenschappen. Een ander aspekt is dat voor ieder chemisch systeem de wet van elementenbehoud geldt.Dit wil zeggen dat er binnen chemische systemen van alles kan veranderen doch niet het aantal oorspronkelijk aanwezige elementen:dit aantal is konstant. De beide genoemde aspekten, het eigenschapsbepalend karakter van elementen en en het feit dat zij een konstante faktor zijn in ieder chemisch systeem, maakt ze tot bouwstenen van chemische identiteit.

Het feit dat elementen de eenheid vormen te midden van de veelheid aan componenten en chemische systemen betekent nog niet dat we de chemie zondermeer mogen bestempelen als een typisch elementaire wetenschap.Toekennen van dit predikaat zou mede inhouden dat elementen een centrale rol vervullen in de verklaringsstruktuur die binnen de chemie wordt gehanteerd.Of anders gezegd dat elementen in (vrijwel) iedere verklaring die in de chemie wordt gegeven een expliciete rol spelen.Nu dat kan niet worden beweerd, zelfs niet in de opvatting van elementen als (verzamelingen van)atomen.(7) Elementen vormen het belangrijkste fundament van de chemie, dit betekent veeleer dat zij voorafgaan aan iedere verklaring dan dat zij een actieve rol in verklaringen vervullen.Anders gezegd ze worden bij alle verklaringen voorondersteld. Wat we tot nu gezien hebben is dat elementen een eenheid vertegenwoordigen, tegelijk zelden het objekt van onderzoek zijn en tevens vrijwel nooit het subjeet van verklaringen zijn.Zij vertegenwoordigen voor ons doel een te abstract of te fundamenteel niveau,waar het hier om gaat is een eenheid of subeenheden in de veelheid van componenten en chemische systemen die tevens subjeet van verklaringen zijn,dus een actieve rol in de verklaringsstruktuur hebben.

Vanuit dit gezichtspunt zal het begrip funktionaliteit worden gehanteerd.Concepten zijn funktioneel indien zij een actieve rol in verklaringen vervullen.

Om enig zicht te krijgen op deze eenheden kan het globaal volgen van de ontwikkeling de chemie ons wat verder helpen.De chemie heeft een rijk verleden waarin op basis van het uitgangspunt dat er soorten materiaal zijn na veel inspanning het ^{concept}chemische identiteit gezicht kreeg in de vorm van elementen en hun ordening. De ontwikkelingen hebben sindsdien niet stil gestaan en het concept chemische identiteit is nader gepreciseerd in de vorm van een aantal theorieën.Daartoe hebben in het verleden vooral bijgedragen de klassificatie van verbindingen, Dalton's atoomtheorie en de introductie van het molekuulbegrip door Laurent. Via uiteenlopende theorieën over bindingstypen is chemische identiteit uitgewerkt in een aantal theorieën voor stationaire chemische systemen en één theorie voor dynamische chemische systemen(reakties).Deze theorieën worden alle gekenmerkt door het bezit van een eigen centraal concept.Kort samengevat gaat het om de volgende theorieën met hun centrale concepten:

Systeem	Theorie	Centraal concept
Statische chemische systemen	Roostertheorie	Elementair cel, Brillouin zône.
	Ionentheorie	Ion.
	Molekuultheorie	Molekuul
Dynamische chemische systemen	Theorie van de overgangstoestand	Transition-state

Deze theorieën geven elk een uitwerking van het concept chemische identiteit door de wijze van ordening van elementen (de bouwstenen) aan de orde te stellen. Men zou kunnen zeggen elementen leveren de basis,hun specifieke ordening het resultaat.Op deze wijze zijn de theorieën op te vatten als preciseringen van het concept chemische identiteit.Zo gesteld,heeft het concept chemische identiteit

in de loop dertijd een aantal verschillende preciseringen gekregen die geen van allen universeel geldig zijn, maar steeds betrekking hebben op een deel van het aantal mogelijke chemische systemen. Anders gezegd de theorieën met hun centrale concepten hebben ieder hun eigen domein van chemische systemen. Dit betekent overigens niet dat de domeinen (en daarmee de theorieën en hun concepten) elkaar niet zouden kunnen overlappen. Het is immers heel goed denkbaar dat een chemisch systeem wordt bestudeerd waarin eerst kristallen langzaam in oplossing gaan onder de vorming van ionen, die op hun beurt reageren met molekulen via een ion-molekuul transition-state.

Soms is het ook mogelijk om het ene concept te beschrijven in termen van een ander, zoals bijvoorbeeld carbonium-ionen die op te vatten zijn als molekuulfragmenten met een lading. Een kanttekening moet wel worden gemaakt daar het aantal situaties waarin deze mogelijk bestaat sterk wordt gelimiteerd door de randvoor-

waarde dat het bijpassende molekuul reëel moet zijn dat wil ^{ondermeer} zeggen experimenteel toegankelijk of niet in tegenspraak met de theorieën over structuur en binding in de chemie.

Aan de opsomming van theorieën die een uitwerking geven van het concept chemische identiteit vallen twee dingen op, in de eerste plaats zijn het alle corpusculaire theorieën, in de tweede plaats worden de deelgebieden structuur en dynamica wel voorzien van theorieën doch het deelgebied synthese niet.

Dat synthese geen "eigen" theorie bezit, heeft verschillende redenen, het valt echter buiten het bestek van dit artikel daar nader op in te gaan. (8) Het wordt wellicht enigszins begrijpelijk door te stellen dat het gebied van de synthese intensief gebruik maakt van de theorieën en informatie uit de andere deelgebieden. Het feit dat er slechts corpusculaire theorieën genoemd zijn, betekent niet dat er geen andere uitwerkingen zijn, in tegendeel er is er wel degelijk één. Uitgaande van de fasenleer heeft met name Timmermans (9) een niet corpusculaire uitwerking gegeven van het concept chemische identiteit. Door het onderscheiden van verschillende soorten fasen bleek het mogelijk zowel mengsels, als verbindingen en elementen als klasse te onderscheiden. Met behulp van nadere randvoorwaarden zoals nauw omschreven grenzen van temperatuur en druk, eventueel aangevuld met andere fysische parameters kan iedere verbinding, etc. worden gekarakteriseerd. Deze uitwerking is niet opgenomen omdat Timmermans zijn uitwerking niet voldoende ver heeft doorgezet en omdat zijn uitwerking slechts van toepassing is in het deelgebied structuur, deze beperking heeft mogelijk ook een rol gespeeld bij het feit dat Timmermans verder geen navolging heeft gekregen binnen de chemie.

Het concept chemische identiteit wordt na het universele elementbegrip verder gepreciseerd door de basis-begrippen elementaircel (Brillouin-zône), ion, molekuul en transition-state. Deze basis-begrippen vervullen een belangrijke rol, ieder op een eigen deel gebied of domein, temidden van deze begrippen bevindt zich ook het molekuulbegrip. Hieruit valt af te leiden dat het molekuulbegrip weliswaar een belangrijke rol vervult, maar geen overheersende, het is een gedeelde rol. Dit vindt mede zijn oorzaak in de te beperkte mogelijkheid de andere basis-begrippen te beschrijven in termen van molekulen.

Eerder werd gesteld dat de theorieën die uitwerking geven aan het concept chemische identiteit ieder werkzaam zijn op een eigen domein. Dit domein blijft niet beperkt tot het deelgebied (structuur, dynamica of synthese) waaronder de theorieën geplaatst zijn, het is uitgestrekter. Hoe uitgestrekt ieder domein is valt niet direkt aan te geven, wel is het mogelijk bepaalde grenzen te noemen. Voor de roostertheorie, de ionentheorie en de molekuul theorie geldt dat de respectievelijke domeinen zich (in principe) kunnen uitstrekken tot de deelgebieden structuur, dynamica en synthese. De transition-state theorie heeft zijn domein binnen de dynamica en de synthese.

Indien we ons beperken tot het molekuulbegrip dan maakt het feit dat het een belangrijke rol speelt in de chemie nog niet duidelijk wáár het die rol vervult en ook niet welke rol het precies is toebedeeld. Daarbij gaat het ons met name om de rol van het molekuul begrip als subjeet van verklaringen.

Om beide aspecten voor het molekuulbegrip wat nader te illustreren volgen per deelgebied een paar voorbeelden:

Struktuur 1. Het molekuulgewicht of de molekuulmassa is op te vatten als een eigenschap van molekulen. Het is een globale eigenschap dat wil zeggen dat meerdere molekulen dezelfde massa kunnen bezitten, een molekuul is dus niet éénduidig te determineren aan de hand van het molekuulgewicht. Het omgekeerde daarentegen moet wel gelden, bij ieder molekuul moet zijn eigenschap molekuulmassa te bepalen zijn. Zou dit niet gelden dan is er geen sprake meer van de eigenschap "molekuulmassa" van molekulen of er is wel sprake van de eigenschap "molekuulmassa" maar verliest het begrip "molekuul" betekenis. Kijken we nu naar het gebied van de polymeren, of dit nu polyzwavel is, polyethyleen of DNA maakt verder niet uit, dan wordt de molekuul massabepaling moeilijk.

Niet alleen praktisch maar ook theoretisch, vaak valt de molekuulmassa slechts bij benadering of alleen in ordegrootte te bepalen en zou het wel nauwkeurig te bepalen zijn dan is het niet mogelijk deze molekuulmassa aan één molekuulsoort toe te schrijven. In dit gebied vervagen kennelijk beide begrippen, toch is het niet zo dat molekuulbegrip hier niet geldig zou zijn, buiten het domein zou vallen. De rol is echter niet meer primair maar secundair dus niet meer exclusief het subject van verklaringen. Verklaringen geschieden meer in termen van het polymeer, zonder dat duidelijk is welk molekuul daar precies mee wordt bedoeld.

2. Met de uitspraak "stof X is een metaal" wordt een eigenschap, in dit geval "is een metaal", verbonden met een bepaalde stof. Dergelijke uitspraken zijn er legio in de chemie, om er een aantal te noemen: is een nucleofiel, is een zuur, is een endotherme verbinding, is een oranje verbinding, is een fijn-kristallijn poeder, etc. Vele van de gehanteerde eigenschappen zijn op te vatten als materiaal-eigenschappen, dat wil zeggen dat zij behoren bij het macroscopische begrip stof en derhalve niet zondermeer aan atomen of molekulen afzonderlijk kunnen worden toegeschreven. Voor een aantal eigenschappen is de referentie macroscopisch of microscopisch niet direct duidelijk. In veel twijfelgevallen wordt de eigenschap in kwestie zonder veel omhaal toegedicht aan molekulen, dit versluiert een wellicht belangrijk probleem in de chemie. Een illustratie hiervan geeft Maugh(10) in het artikel "When is a metal not a metal?", waarin hij constateert dat één koperatoom duidelijk geen metaal is, maar dat honderd koperatomen wel een metaal vormen. In verband met een aantal vragen o.a. op het gebied van de katalyse wordt het probleem van hoeveel atomen koper nu nodig zijn om een metaal te vormen verder uitgediept. Waar men eigenlijk naar op zoek is, is het kleinste chemische systeem dat nog de eigenschap "is een metaal" heeft. Dit verhaal is mogelijk voor vele in de chemie gebruikte eigenschappen te vertellen. Molekulen worden dus mogelijk nog al eens eigenschappen aangewezen die zij niet bezitten, of anders geformuleerd we laten molekulen nog al eens een rol spelen op een toneel waar zij niet thuishoren.
3. Molekulen bezitten een (ruimtelijke) structuur, is een voor de hedendaagse chemie nog steeds zeer belangrijke uitspraak, die een onvervalste molekuul eigenschap weergeeft. Molekulen en hun structuur zijn zo verweven dat de één nauwelijks zonder de ander beschreven kan worden. In dit licht moet het structuurbewijs worden gezien bij de synthese van nieuwe verbindingen, dat nog steeds als doorslaggevend geldt. Anders dan met de samenstelling van een molekuul (brutoformule) hebben we hier kennelijk te maken met een determinerende eigenschap: de structuur determineert het molekuul en omgekeerd. Structuur speelt een hele belangrijke rol in verklaringen van eigenschappen, gedrag en reakties, en daarmee molekulen. Toch is enige nuancering op zijn plaats want het hangt er vanaf op welk niveau men het begrip structuur bekijkt of de uitspraak één molekuul, één structuur wel helemaal waar is. Gaat het bijvoorbeeld om de ruimtelijke rangschikking van atomen in een molekuul bepaald

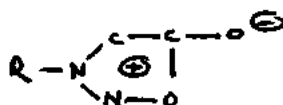
met behulp van Röntgendiffractie, dan is de uitspraak juist. Wordt hetzelfde molecuul echter in oplossing bekeken dan blijkt het vaak een veelheid aan conformaties te kunnen bezitten. Binnen deze veelheid zijn dan vaak een aantal discrete structuren (conformaties met relatief energiminimum) te onderscheiden.

Wordt structuur beschouwd als de ruimtelijke ordening van atomen met inbegrip van de tussen de atomen optredende bindingen dan ontstaat nog een ander beeld. Op basis van Lewis-type covalente binding ontstaan de zo bekende Valence-bond structuren.

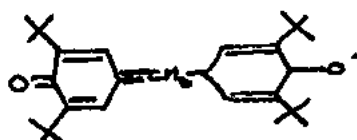
Strikt genomen ontstaan al problemen bij benzeen voor het recept één molecuul, één structuur, met behulp van het concept resonantie is dit onheil te omzeilen. Aanmerkelijk moeilijker wordt dit voor "molekullen" als:



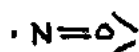
Bullvalen



Sydnonen



Galvinoxyl



Stikstofmonoxide

De problemen zijn hier van verschillende aard, zo kan men bij bullvalen eigenlijk alleen spreken van een systeem van continu in elkaar overgaande valentie isomeren, terwijl bij de sydnonen nauwelijks verder te komen valt dan het opgeven van een aantal equivalente Valence-bond grensstructuren, structuren waarvan men altijd heeft volgehouden dat zij geen reële betekenis hebben. Bij galvinoxyl en stikstofmonoxide wordt behalve de eenduidige structuur ook nog de closed-shell voorwaarde voor molekulen doorbroken, het zijn radicalen. Naar de letter genomen horen zij niet thuis in het rijtje, doch radicalen komen niet voor in onze opsomming basis-begrippen. Zij worden ook niet geacht stabiel genoeg te zijn om een eigen (sub)domein van het domein der molekulen af te snoepen. In de meeste gevallen worden zij toch beschouwd als molekulen of molekuulfragmenten, daar is op zich weinig tegen ware het niet dat zij zich ook van de andere "molekuulregels" weinig aantrekken.

Typeren we de binding in de te beschouwen structuur wat losser als een zekere electronendichtheid tussen nabuuratomen dan worden de problemen alleen maar groter niet alleen op theoretisch niveau, tautomeren en isomeren gaan nu ook meespelen, vergelijk Goodfriend (11), maar ook een experimentele techniek als de Röntgendiffractie laat het soms al afweten (12).

Gaan we nog één stap verder en vatten een molecuul op als een verzameling kernen met een elektronenwolk, zoals Woolley betoogt, dan volgt uit de quantummechanische berekening (mits geen gebruik wordt gemaakt van de Born-Oppenheimer benadering) helemaal geen structuur meer. Woolley's conclusie (13) luidt dat structuur geen intrinsieke eigenschap van molekulen is maar een extrinsieke. Met andere woorden het systeem bepaalt of een molekuul structuur zal bezitten of niet. Hij brengt de situatie feitelijk terug tot voorbeeld 2.

Maken we de balans op voor het deelgebied structuur, dan volgt uit de voorbeelden dat het domein waar het molekuulbegrip onbetwist de hoofdrol speelt, wel aanmerkelijk kleiner is dan we wellicht zouden vermoeden. In dit verband zouden we kunnen spreken van een grote domein-claim en een kleine domein-realiteit,

waarbij een domein-claim de verwachting van het werkzame gebied van een concept of theorie voorstelt en de domein-realiteit het gebied aangeeft waar het concept of de theorie daadwerkelijk functioneel is.

Een verschil tussen domein-claim en -realiteit is vrijwel altijd aanwezig binnen de diverse wetenschapsgebieden en dat is ook goed daar het veelal een belangrijke heuristische waarde heeft. Voor het molekuul-domein geldt dit evenzeer daar het ondermeer aanspoort tot het ontdekken en beschrijven van de grenzen van het domein. In dit geval liggen de grenzen wellicht op een wat teleurstellende manier dichtbij.

Daar waar molekulen niet het subjeet van verklaringen vormen, spelen andere "eenheden" een rol, opvallend is dat deze "eenheden" niet te vinden zijn onder de andere basis-begrippen (ion, elementair-cel). De eenheden waar het hier om gaat komen in het bijzonder in het tweede voorbeeld aan bod, dit voorbeeld legt

de vinger op de intellectueel-gap tussen macroscopisch en microscopisch in de chemie. Vaak wordt de redenering gehanteerd dat wanneer iets niet macroscopisch is dat het dan dus microscopisch is, een illustratie hiervan is de neiging tot "praten in molekulen" binnen de chemie. Juist het pogen de ruimte tussen macroscopisch en microscopisch kan belangrijke nieuwe inzichten opleveren.

Het in het derde voorbeeld aangesneden probleem van de molekuulstructuur is zo mogelijk nog fundamenteeler van aard, de bespreking van de merites van dit probleem komt deel IV aan de orde.

Dynamica 1. Het verloop van een chemische reactie wordt veelal beschreven en verklaard in termen van de aan de reactie deelnemende componenten. Wanneer deze componenten tot het molekuul-domein behoren vindt de beschrijving en verklaring op molekulaair niveau plaats. Behoudens de deelnemende componenten zijn er nog andere variabelen die een rol spelen zoals, temperatuur, druk, oplosmiddel, de aan of afwezigheid van lucht (zuurstof), etc. Dit betekent ondermeer dat ook al wordt aangenomen dat de deelnemende componenten de dominante rol spelen, en wordt langs deze weg een doeltreffende beschrijving c.q. verklaring voor de bestudeerde reactie gegeven toch de onzekerheid blijft bestaan over de rol van de andere factoren. Zelfs indien alle betrokken variabelen in de beschrijving worden betrokken blijft deze onzekerheid bestaan. Men zou dit het dilemma van het mechanistisch onderzoek kunnen noemen.

De genoemde onzekerheid heeft ervoor gezorgd dat menig goed beschreven reactie in de loop der tijd is voorzien van een ander mechanisme.

In de beschrijvingen van reacties is de overgang van typisch moleculaire verklaringen en systeemverklaringen vloeiend, anders gezegd de ruimte tussen microscopisch en macroscopisch niveau is hier al enigszins ingevuld. Een belangrijke bijdrage hieraan is geleverd door het onderzoek naar de effecten van het oplosmiddel op reacties. Deze effecten kunnen variëren van een variatie in de reactiesnelheid tot een volledig ander verloop van de reactie met dezelfde of andere eindprodukten. Macroscopisch waar tenemen gevolgen van een wijziging in oplosmiddel vragen om een verklaring op microscopisch niveau, soms lukt dat ook doordat het oplosmiddel een chemische interactie met één of meer van de componenten kan aangaan (bijvoorbeeld: protonering), hetzij dat het oplosmiddel een fysische interactie met één of meer componenten aangaat (bijvoorbeeld: waterstofbruggen). In andere gevallen lukt dat niet en wordt er gesproken van solvatatie.

Zelfs indien er geen sprake is van een oplosmiddel-effect (wijzigingen in oplosmiddel hebben geen of nauwelijks invloed, dan nog blijkt de fysieke aanwezigheid van molekulen een invloed uit te oefenen. Wordt het oplosmiddel weggelaten bijvoorbeeld door de reactie in de gasfase uit te voeren dan blijkt een reactie soms toch een ander verloop te krijgen. Interessante voorbeelden worden geleverd door de onderzoekingen op het gebied van de flash-vacuum thermolyse. (14)

Ook andere systeem effecten kunnen een duidelijke invloed uitoefenen op het verloop van de reactie.

Beschouwen we het deelgebied der dynamica met als oogmerk de rol van het molekuulbegrip als subjeet van verklaringen, dan geldt evenals voor het deelgebied structuur dat de domein-claim groter is dan de domein-realiteit. Vatten we de domein-claim op als "reacties tussen molekulen worden beschreven en verklaard in termen van molekulen" en de domein-realiteit als "er is sprake van moleculaire invloeden en systeeminvloeden een integreerde beschrijving van beide geldt als een goede verklaring" dan is het verschil groot. Immers alles buiten de molekulen waartussen de reactie plaatsvindt is in principe een systeem invloed. De vertaling van systeem invloeden naar molekulaire ^{niveau} geschiedt zelden zonder tussenkomst van statistiek (zelfs het gebruik van de reguliere statistische methoden is aan kritiek onderhevig (15)). Wanneer statistiek achterwege blijft wordt de opvatting gehuldigd dat hetgeen macroscopisch manifest is slechts een veelvoud is van wat op microscopisch niveau gebeurt. Hoewel een dergelijke aanname in het kader

van een model zeker is toegestaan, kan het als verklaring de toets der kritiek niet doorstaan.

In het voorbeeld hebben we gesteld dat indien de componenten tot het molekuul-domein behoren de beschrijving/verklaring plaatsvindt intermen van molekulen. Dit betekent dat de nuanceringen aangebracht onder het deelgebied structuur daarin al zijn meegenomen. In de praktijk van de chemie zal met deze nuanceringen niet zo vaak rekening worden gehouden, doch veeleer als uitgangspunt worden genomen dat men bij verbinding X te maken heeft met een moleculaire substantie. Anders gezegd de systeeminvloeden in de dynamica voegen iets toe aan de basis-problemen die in feite in het deelgebied structuur naar voren zijn gekomen. Het deelgebied synthese heeft aan dit skala aan problemen weinig meer toe te voegen dan dat daar de systeeminvloeden nog van groter gewicht zijn, omdat zij voor een belangrijk bijdragen tot optimalisering van opbrengsten. Bezien we het molekuul-begrip nogmaals als uitwerking van het concept chemische identiteit dan ontstaat het volgende beeld:

Het molekuul vervult, zoals blijkt uit de aangehaalde voorbeelden, een functie op een specifiek domein. Daarnaast blijkt dat het molekuul-begrip, als één van de vier basis-uitwerkingen van chemische identiteit, nog andere identiteiten naast zich vindt die evenzeer gezien kunnen worden als uitwerking van dit concept. Met andere woorden de diversiteit aan uitwerkingen neemt toe, de rede-neer lijn die gezorgd heeft voor een eenheid, elementen, in de veelheid, verbindingen, zorgt nu voor een verdergaande diversificatie in uitwerkingen.

III

In de inleiding is de vraag "moleculaire realiteit of moleculaire fictie" aangehaald; om de rijkwijdte van deze vraag op waarde te schatten is een korte blik in de historie nodig. Met de ontwikkeling van het empiricisme heeft de idee dat kennis gefundeerd is in de ervaring een duidelijk gezicht gekregen middels de volgende stellingen:

1. Alle concepten ontleen hun betekenis op één of andere manier aan ervaring.
2. Alle beweringen moeten worden getoetst aan ervaring.

Het doel van deze stellingen was alle wetenschappelijke termen (concepten) en beweringen te relateren aan ervaring en deze relatie nader te karakteriseren. Op deze wijze werden wetenschappelijke termen en beweringen tot uitspraken over indrukken uit de werkelijkheid, de scheidslijn tussen ideeën en dingen (entiteiten), was daarmee duidelijk.

Dit onderscheid kwam nauwkeurig overeen met de al langer bestaande opvatting dat ideeën niet-bestaand (niet-concreet, abstrakt) zijn en dingen uit de werkelijkheid (concreet, tastbaar) wel bestaan.

De positivistische traditie introduceerde een nieuw onderscheid, dat tussen waarneming en theorie, daarbij gold in principe dat waarnemingstermen refereren aan bestaande dingen en theoretische termen niet. Dit onderscheid bleek moeilijker dan het er zo uit ziet en vormde een continue bron van problemen, aangezien het niet vol te houden was dat geen enkele theoretische ^{van} bestaande zaken zou kunnen referen.

Eén van de oplossingen hiervoor was het geven van een ontologische status aan sommige theoretische termen. Het gevolg was dat het onderscheid tussen waarneming en theorie enerzijds en de scheidslijn tussen bestaan en niet-bestaan anderzijds niet meer gelijk waren, maar verschillend kwamen te liggen. Dit verschil in ligging van de beide scheidslijnen heeft vragen doen ontstaan rond de status van termen.

De positivistische traditie heeft zijn problemen niet overleefd, maar wel het spoor gezet voor zijn opvolgers. Deze opvolgers hebben bijna allemaal de wederzijdse afhankelijkheid van theorie en waarneming erkent, daarmee was één probleem de wereld uit maar niet dat van de status van termen, integendeel het is steeds belangrijker geworden. De wederzijdse afhankelijkheid van theorie en waarneming maakt het probleem ook veel minder doorzichtelijk, dit heeft er mede toe bijgedragen dat voor de aanpak van dit probleem wel een beroep wordt op de algemene ontologische literatuur in een poging het probleem langs metafysische weg op te lossen. Deze weg brengt ons vermoedelijk nog veel verder van huis. In contrast met deze aanpak staat een benadering die stelt dat het onderscheid tussen bestaan en niet-bestaan geïntroduceerd is om wetenschappelijke redenen en niet om metafysische. (16) Anders gezegd de vraag bestaan of niet-bestaan is een vraagstuk van wetenschap.

Het terugbrengen van de vraag over bestaanskwesties tot wetenschap heeft tot gevolg dat het mogelijk moet zijn precies aan te geven waar, wanneer en onder welke voorwaarden zaken bestaan.

Deze benadering lijkt zoveel aantrekkelijker dan een metafysische aanpak, met name omdat deze ook aansluit bij lopende discussies binnen wetenschap, dat deze lijn zal worden gevolgd.

In het besef dat wetenschap een sterk dynamisch karakter heeft; er wordt immers steeds nieuwe informatie verzameld die bijdraagt tot het opnieuw bezien en herzien van bestaande informatie (theorieën, concepten, verbanden, etc.), wordt verondersteld dat alle beweringen in wetenschap een voorlopig en in principe tijdelijk karakter dragen. Dit geldt derhalve ook voor beweringen over het bestaan van zaken. Om dit duidelijk tot uitdrukking te brengen zullen termen die verwijzen naar bestaande dingen worden aangeduid als termen met een bestaans-claim. Iedere wetenschap hanteert veel termen die lang niet alle dezelfde status hebben, zo zijn er termen die kunnen worden gekenschetst als, idealisering, getalmatig, concreet, abstrakt, etc. Zelfs een eenvoudige klassificatie zou hier te voeren, slechts de termen met een bestaans-claim zijn in dit artikel benoemd, alle andere worden aangeduid als termen.

Zoals gezegd moet het mogelijk zijn "bestaan" nauwkeurig te specificeren. In eerste instantie is de bewering dat de term "molekuul" een bestaans-claim heeft te typeren als:

- Een "molekuul" kan interactie vertonen met andere bestaande dingen.
- Een "molekuul" kan eigenschappen bezitten die we mogelijk nog ^{niet} kennen, er valt aan een "molekuul" nog iets te ontdekken.
- Beweren dat een "molekuul" bestaat, is zeggen dat we over "molekullen" concurrerende theorieën kunnen ontwikkelen.

Deze stellingen zijn nog zeer algemeen en geven maar een deel van het scala "waar, wanneer en onder welke voorwaarden", om het wat specifieker te maken kan de volgende bewering helpen:

"Bij 6000°K bestaan molekulen niet"

Dat deze bewering waar is, valt te beargumenteren op grond van de molekuultheorie, de kennis der bandsterkten en de energie waaraan de mogelijke molekulen blootgesteld zijn bij deze temperatuur. Wijzigen we de bewering in :

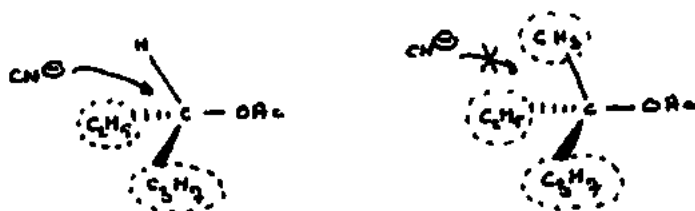
"Bij 273°K bestaan molekulen niet"

Dan wordt het aanmerkelijk moeilijker, daar op grond van de eerder genoemde theorie en hooguit de conclusie kan worden getrokken dat deze bewering waar is voor sommige molekulen. Met andere woorden het wordt nu belangrijk over welke molekulen het gaat, dit of dat molekuul of molekulen maakt een wereld van verschil. In de chemie gaat het om dit of dat molekuul of de verzameling van molekulen. De beweringen hadden dus eigenlijk moeten luiden: "Geen der molekulen uit de verzameling kunnen bestaan bij X°K".

Beweringen over molekulen zonder specificatie van de verzameling en omstandigheden horen niet thuis in de chemie. Of iets meer aangezet luidt de conclusie dat de bewering "molekulen bestaan niet" een metafysische uitspraak is en geen wetenschappelijke.

Voor een nadere orientatie op de gronden voor toekenning van een bestaans-claim leert dit betoog ons dat het noodzakelijk is specifieke molekulen in specifieke situaties te onderzoeken. Daartoe zullen we een paar voorbeelden bespreken en vervolgens bezien of daar iets meer algemene uitspraken uit af te leiden zijn:

1. De reactie tussen 3-hexylacetaat en natriumcyanide, en eenzelfde reactie tussen 2-ethyl-2-pentylacetaat en natriumcyanide verlopen verschillend, zowel in snelheid als produkt. Gaat men in beide gevallen uit van een optisch aktieve vorm, dan blijkt de eerste reactie een optisch aktief produkt op te leveren en de tweede niet. Dit verschil ontstaat door een verschil in reaktiemechanisme. Het behoud van optische aktiviteit geschiedt onder totale inversie (Waldeninversie). Deze inversie wordt verklaard door het "omklappen" van de groepen rond het reaktiecentrum in het molekuul tijdens de reactie. De reden dat de tweede reactie niet verloopt met behoud van optische aktiviteit komt doordat het reaktiecentrum niet bereikbaar is door sterische hindering.



2. Het feit dat sommige organische verbindingen een kleur hebben en andere niet is lange tijd een vraagpunt geweest, dat aanvankelijk werd opgelost door te stellen dat er een kleurdrager was: de chromofoor. Zo werd er gesteld dat gekleurde verbindingen waren opgebouwd uit chromofore molekulen, met het voortschrijden van de spectroscopie werd dit naderhand verfijnd tot chromofore groepen in molekulen. Tegenwoordig wordt de kleur van een verbinding uitgelegd als de absorptie van licht van een bepaalde golflengte door het molekuul.
3. Eén van de bekendste agentia voor nitreringsreacties is salpeterzuur, echter in een aantal gevallen werkt het salpeterzuur niet of slecht. In een aantal van deze gevallen blijkt echter het mengsel HNO_3 en azijnzuuranhydride (Ac_2O) uitstekende resultaten te geven. Wil deze combinatie succes hebben dan moet de temperatuur wel beneden de 10°C gehouden worden. Uit deze gegevens mag worden geconcludeerd dat salpeterzuur niet het nitrerend agens is, maar dat er mogelijk sprake is van een ander reagens dat boven 10°C snel ontleedt. Nader onderzoek leert dat de combinatie acetylchloride en zilvernitraat vergelijkbare resultaten levert. Op grond van deze gegevens werd het molekuul acetylnitraat gepostuleerd, met behulp van spectroscopische methoden kon bovendien de structuur worden opgehelderd. Vanwege zijn explosieve eigenschappen kon het molekuul niet in zuivere toestand worden bereid.
4. In solvolyseprocessen, zoals bijvoorbeeld de reactie van t-butyltosylaat in azijnzuur, is bekend dat de toevoeging van zouten versnellend kan werken op de reactie. Dit fenomeen werd ontdekt door Winstein (17) en door hem het "special-salt effect" gedoopt, de werking berust op een blokkade van een evenwichtsstap in de ionenpaarvorming. De hoeveelheid toegevoegd zout hoeft niet stoechiometrisch te zijn voor een merkbaar effect, reeds de toevoeging van een relatief klein aantal molekulen Litiumperchloraat of magnesiumperchloraat bijvoorbeeld is voldoende.

Deze voorbeelden maken een aantal zaken duidelijk, daarin hebben zij gemeenschappelijk dat de genoemde molekulen steeds een expliciete rol spelen in verklaringen, in ieder voorbeeld weer op een andere manier. In het eerste voorbeeld zijn het de eigenschappen, waaronder de structuur, van het molecuul die helpen een bepaald reactiegedrag te verklaren. Het tweede voorbeeld maakt duidelijk dat een verklaring waarin chromofore molekulen ten tonele worden gevoerd uiteindelijk niet houdbaar blijkt, waarmee tegelijk het bestaan van chromofore molekulen wordt ontkracht. In het derde voorbeeld wordt op grond van een bepaald reactiegedrag een nieuw molecuul gepostuleerd, dat bovendien onafhankelijke bevestiging krijgt. Het laatste voorbeeld laat molekulen van één of ander zout een reactieverloop beïnvloeden. Dit is merkwaardig want zouten worden gerekend tot de roostertheorie waarin het molecuulbegrip geen centrale plaats heeft. Kennelijk wordt hier ten onrechte met bestaans-claims omgegaan, of het molecuulbegrip wordt in een andere betekenis gebruikt. Dit laatste is waarschijnlijker dan het eerste. In dit geval is het wel even de moeite waard na te gaan in welke betekenis het molecuulbegrip wordt gebruikt. Een bekende rekeneenheid is de Mol, vaak wordt het molecuulbegrip gebruikt in deze betekenis. Met een zekere dichterlijke vrijheid laat men wel molekulen natriumchloride of kaliumsulfate, etc. deel nemen aan reacties, Wat hier kennelijk wordt bedoeld is de rekeneenheid molecuul, zijnde 1.6×10^{23} ste gedeelte van een Mol.

Het is duidelijk dat de rekeneenheid molecuul geen bestaans-claim heeft, maar gewoon een term is. Bij gebruik in een chemische tekst worden de beide betekenissen veelal door elkaar gebruikt zonder nadere aanduiding. Het gebruik van de term molecuul in een tekst mag dus niet zondermeer leiden tot de conclusie dat het gaat om een bestaans-claim, de context moet uitwijzen welk begrip wordt bedoeld.

Op basis van de voorbeelden is het mogelijk een paar wat meer algemene principes te formuleren die ieder voor zich het toekennen van een bestaans-claim rechtvaardigen:

1. Wanneer een begrip een expliciete functie in een verklaring vervult. (voorbeeld 1, 2, 3)
2. Wanneer in een onderzoek in verschillende experimenten één aktor naar voren komt. (voorbeeld 1 en 3)
3. Als het mogelijk is in conjunctie met de theoretische informatie reeds bestaande entiteiten uit te sluiten. (voorbeeld 3)

De claim wordt sterker en daardoor beter bestand tegen kritiek naarmate meer principes van toepassing zijn, echter één is voldoende.

In de voorbeelden is tevens duidelijk de rest van de trits "waar, wanneer en onder welke omstandigheden" aangegeven, daar het steeds gaat om specifieke chemische systemen (in voorbeeld 2 om een verzameling chemische systemen) en specifieke condities. De context van de voorbeelden maakt eveneens duidelijk of de bestaans-claim slechts voor het beschreven systeem geldt of tenminste voor het chemische systeem.

Voorts geven de voorbeelden ook aan wanneer een bestaans-claim niet (meer) te handhaven is:

1. Wanneer het begrip geen duidelijke functie (meer) in een verklaring vervult of kan vervullen.
2. Het begrip niet in conjunctie is met de bekende theoretische informatie.

Het valt op dat de principes voor toekenning en verwijdering niet-gelijk-maar-tegengesteld, doch verschillend zijn. De oorzaak moet gezocht worden enerzijds in een zekere afhankelijkheid van principe 2 en 3 voor de toekenning en het gegeven dat het postuleren van een nieuw molecuul tenminste het "benefit of the doubt" krijgt.

IV

In het voorafgaande is eerst het molecuulbegrip als uitwerking van het concept chemische identiteit aan de orde geweest, daaropvolgend werd het molecuulbegrip bezien in het licht van de toekenning en verwijdering van bestaans-claims. Beide beschouwingen hebben gemeenschappelijk dat het begrip functionaliteit

een belangrijke rol speelt. Voor een bepaling van het molekuul-domein was het funktioneren van molekulen in verklaringen van belang, ditzelfde funktioneren in verklaringen vormt tevens één van de voorwaarden voor de toekenning van een bestaans-claim.

Hieruit mag echter niet zondermeer de conclusie worden getrokken dat de verzameling molekulen-met-bestaans-claim juist het molekuuldomein vormt. De reden daarvoor is gelegen in het feit dat een molekuul zich manifesteert middels eigenschappen en gedrag, dat veelal op macroscopisch niveau "zichtbaar" wordt.

Aan de hand van gedragingen worden bijvoorbeeld in het gebied in het gebied van de dynamica molekulen gepostuleerd (vergelijk voorbeeld 1, deel III). Ditzelfde molekuul kan echter in het deelgebied structuur zijn bestaans-claim kwijtraken op grond van bepaalde structuurbeschouwingen (vergelijk voorbeeld 3, deel II). Hier volgt in principe uit dat een bestaans-claim kan worden toegekend buiten het molekuul-domein, dit is mogelijk door de onduidelijkheden of problemen rond het begrip molekuulstructuur. Van de molekuulstructuur werd immers gezegd dat de mogelijkheid om structuur op te vatten als moleculaire eigenschap afhankelijk is van het niveau waarop het molekuul bekeken wordt. Gaande van een eenvoudige ruimtelijke ordening van atomen (Röntgenstructuur) naar een meer gecompliceerde beschrijving van een verzameling kernen met een elektronenwolk worden de vragen rond het structurbegrip allengs groter. Onder andere afhankelijk van de opvatting van structuur wordt het molekuul-domein daarmee kleiner of zelfs zeer veel kleiner.

Indien structuur wordt opgevat als als een geometrische structuur, een rigide ruimtelijke plaatsing van atomen met gefixeerde banden, dan eindigt het molekuul-domein in feite al bij benzeen. Wanneer structuur echter wordt opgevat als topologische structuur, de σ -bindingen tussen nabuuratomen zijn gefixeerd en eventueel aanwezige π -bindingen kunnen gedelocaliseerd zijn en rotaties rond σ -bindingen zijn toegestaan, dan wordt het molekuul-domein aanzienlijk verruimd. Zij het dat de eerder genoemde bijzondere gevallen zoals bullvaleen, sydnonen en vrije radicalen er buiten blijven vallen, zij zijn niet zondermeer op te vatten als molekulen bullvaleen is eigenlijk een chemisch systeem en de sydnonen horen wellicht eerder thuis in de roostertheorie. Dit zijn goedbeschouwd ad-hoc oplossingen die hier worden gesuggereerd, het blijven problemen die een nader onderzoek verdienen.

Los van deze zaken ontstaan met de topologische structuur pas problemen bij een quantumchemische beschouwing van het molekuulbegrip. In deel II werden een aantal problemen opgesomd onder andere kwamen isomeren ter sprake.

Het gaat hierbij om cis-

en trans isomeren die in quantumchemische beschouwingen als twee toestanden van dezelfde stof naar voren komen. Niet geheel duidelijk is of dit een reëel probleem vertegenwoordigt of een schijnprobleem.

Voorlopig zouden we kunnen uitgaan van het gegeven dat de topologische structuur als eigenschap van molekulen problemen geeft bij quantumchemische beschouwing.

Nemen we de topologische structuur als uitgangspunt, dan geldt daar waar de topologische structuur functioneel is in verklaringen, het tevens gerechtvaardigd is het bijbehorende molekuul een bestaans-claim toe te kennen en te rekenen tot het molekuul-domein.

Nu zijn er situaties denkbaar waar zowel de topologische structuur functioneel is maar ook een quantumchemische beschouwing een functie in een verklaring vervult. Hier is in feite sprake van twee verschillende verklaringsroutes op eenzelfde domein (éénzelfde situatie): een "topologische verklaring" en een quantumchemische verklaring voor hetzelfde probleem.

In het algemeen gesproken nopen situaties waar meerdere verklaringen voor een zelfde probleem mogelijk zijn tot verder onderzoek om te bezien of wellicht één van deze verklaringen de voorkeur verdient. Daarbij gaat het vaak niet alleen om zaken als de juistheid van een verklaring maar ook om bijvoorbeeld de heuristische waarde, het aantal aanames in de verklaringen, etc.

Over verklaringen, hun structuur, de criteria waaraan ze zouden moeten voldoen, etc. is zeer veel geschreven en de opvattingen lopen nogal uiteen. Zonder nu diepgaand de diverse opvattingen met hun voors en tegens te gaan bespreken is het toch mogelijk wat over verklaringen te zeggen.

Van verklaringen mag verwacht worden dat ze doelmatig zijn, dat wil zeggen het probleem dat verklaring behoeft herleiden of laten begrijpen in termen van in het wetenschapsgebied reeds beschikbare informatie (theorieën, concepten).

Een verklaring behoort ook een zuivere redenering te zijn, een betoog dat blijft binnen de mogelijkheden die de bestaande informatie en de logica samen bieden. Een laatste voorwaarde die men aan een verklaring zou kunnen stellen is dat een verklaring efficiënt moet zijn, dit houdt in zonder omhaal en omwegen het doel dienen.

Een verklaring die aan deze voorwaarden voldoet zou een welgevormde verklaring genoemd kunnen worden, voldoet de verklaring wel aan de doelmatigheidsvoorwaarde en is bovendien een zuivere redenering dan is er sprake van een geldige verklaring.

De situatie waarin zowel een quantumchemische verklaring als een "topologische verklaring" geldig is voor hetzelfde probleem laat zich in het licht van de genoemde voorwaarden nader onderzoeken. Beide verklaringen zijn geldig, echter wellicht heeft één van beide verklaringen het extra tevens een welgevormde verklaring te zijn.

Een quantumchemische verklaring gaat terug naar een subatomair niveau om (dit geval) uitspraken te doen op moleculair niveau, een topologische verklaring daarentegen blijft op hetzelfde niveau en doet rechtstreeks uitspraken in termen van structuur. In vergelijking met elkaar komt de topologische verklaring over als de meer efficiënte en de quantumchemische als een meer fundamentalistische verklaring over, de topologische verklaring is derhalve een welgevormde verklaring en verdient de voorkeur.

Ter nadere illustratie kan worden gezegd dat een fundamentalistische verklaring in zijn meest extreme vorm gelijk een Bugatti-knoop is, het probleem wordt tot in de kleinst mogelijke details uiteengerafeld en met behulp van deze details wordt vervolgens een redenering opgezet zodanig dat uiteindelijk het probleem te begrijpen is in termen van deze redenering. Het oplossen van een probleem van moleculair niveau onder invloed van een Bugatti-knoop betekent dat het probleem wordt verklaard in termen van quarks.

Indien we bij twee verklaringen op het zelfde domein de voorkeur geven aan de welgevormde verklaring, betekent dit tevens dat de domein afbakening ten gunste van de welgevormde verklaring uitvalt. Betrokken op het molekuul-domein houdt dit in dat indien de topologische verklaring prevaleert in een situatie, deze situatie behoort tot het molekuul-domein.

Met deze stellingname is een duidelijke afbakening van het molekuul-domein verkregen: er is een reëel en begrenst domein aan te geven waarbinnen molekulen terecht een bestaans-claim voeren.

Nu het mogelijk blijkt moleculaire realiteit op een duidelijke manier te specificeren wordt het interessant het in de inleiding genoemde artikel van Paoloni eens wat nader te beschouwen. In het kort is zijn betoog als volgt:

Er is zoiets als quantummechanica en het feit dat deze theorie voorspellingen kan doen die overeenkomen met experimentele resultaten rechtvaardigt het gebruik en exploratie met behulp van deze theorie. Moleculaire realiteit werd naar de mening van een aantal vooraanstaande chemici krachtig ondersteund door de Brownse beweging, die werd geïnterpreteerd als een directe waarneming van molekulen. Wordt de Brownse beweging echter gezien met behulp van de quantummechanica dan komen er geen discrete deeltjes uit te voorschijn maar met de energie continu variërende toestanden. Paoloni's conclusie luidt dat verschillende beelden uit eenzelfde waarneming kunnen ontstaan. Vervolgens wordt de moleculaire structuur gezien, waarbij de nadruk ligt op de chemische band. Aan de hand van de voorbeelden NaCl, bullvaleen en water /dat de ^{wordt} ^{geen} ^{geen} ^{geen} binding tussen twee nabuuratomen hier tijdsafhankelijk is, dus dat er geen sprake kan zijn van een in de tijd gefixeerde structuur. Hij leidt

hieruit af dat het structuurbegrip vooral een mentale konstruktie is. Door de onverbreekelijke verbondenheid van structuur en molekuul concludeert Paoloni dat het molekuulbegrip geen realiteit bezit maar een keuze is die gemaakt werd om verklaringen een "kapstok" te geven. Met het eerste deel van zijn betoog ondersteunt Paoloni de opvatting van de wederzijdse afhankelijkheid van theorie en waarneming (vergelijk deel III, p.8) en illustreert enerzijds dat de molekuultheorie er al was voor de Brownse beweging en dat er voor het hanteren van het molekuulbegrip kennelijk al voordien redenen bestonden, anderzijds dat een waarneming zondermeer gebruiken als confirmatie van een theorie al snel tot problemen leidt. Het tweede deel van het betoog is toegespitst op structuur en chemische binding, voor de aangehaalde voorbeelden wordt op overtuigende wijze een inconsistentie aangetoond. Deze inconsistentie wordt vervolgens gegeneraliseerd als geldend voor alle molekulen, waaruit de conclusie van moleculaire fictie wordt getrokken. Dit nu is niet terecht, immers eerst komt de vraag aan de orde of de aangehaalde voorbeelden wel typisch voorbeelden van molekulen zijn en vervolgens of de aangehaalde inconsistentie voor alle molekulen geldt. Ten aanzien van het eerste kan gezegd worden dat het geen typische molekuul voorbeelden zijn met uitzondering van bullvaleen, zij het dat ook dit een uitzonderingsgeval is zoals in deel II werd aangetoond. Gezien deze opmerkingen komt het tweede deel van de vraag niet aan bod. Paoloni's betoog is illustratief maar maakt de conclusie niet waar, zijn conclusie had in feite niet verder mogen gaan dan dat de genoemde voorbeelden NaCl, bullvaleen en water niet tot het molekuul-domein behoren.

V

Uitgaande van de opvatting dat in de chemie chemische systemen worden bestudeerd, waarbij deze systemen te karakteriseren zijn middels het concept chemische identiteit, bleek het molekuulbegrip hierin de rol van een precisering van het concept chemische identiteit te vervullen.

Op basis van deze rol kon worden aangetoond dat het molekuulbegrip werkzaam is op een begrenst domein dat een gedeelte van het totale chemische domein uitmaakt. In de beschouwing bleek dat de domein-claim voor het molekuulbegrip aanmerkelijk groter is dan de domein-realiteit.

Voorafgaand aan een onderzoek naar moleculaire realiteit werd in een meer algemene analyse naar het bestaan van zaken geconstateerd dat realiteitsvragen een onderdeel van wetenschap zijn. Hieruit volgde de consequentie dat nauwkeurig aan te geven moest zijn waar, wanneer en onder welke omstandigheden zaken zouden kunnen bestaan en wanneer een claim op bestaan zou moeten worden ingetrokken. Het bleek mogelijk een dergelijke specificatie te geven, toegespitst op molekulen betekende dit ondermeer dat slechts te praten valt over specifieke molekulen of verzamelingen molekulen. Het gerechtvaardigd toekennen van bestaans-claims aan molekulen bleek afhankelijk van de functionaliteit van molekulen in verklaringen.

Het eerder vastgestelde molekuul-domein was eveneens gebaseerd op de functionaliteit van molekulen in verklaringen, echter er was een probleem rond de nauwkeurige afbakening van het domein tengevolge van het begrip molekuulstructuur. Oplossing voor dit probleem bleek mogelijk via de topologische structuur van molekulen en een nadere beschouwing van het begrip verklaren, met de introductie van de welgevormde verklaring kon een zodanige afbakening worden verkregen dat de toekenning van bestaans-claims slechts geschiedt aan molekulen binnen het molekuul-domein.

Binnen de gepresenteerde analyse kon worden geconstateerd dat er sprake is van een reëel domein van molekulen met een bestaans-claim.

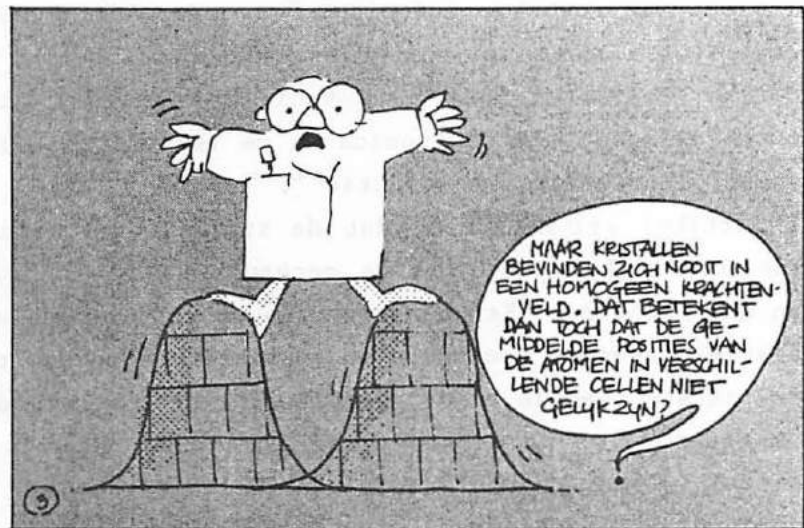
Er is moleculaire realiteit zij het binnen een begrenst domein, zoals deze analyse heeft aangetoond. Wat wellicht nog belangrijker is dat er in de loop van het betoog een aantal vragen betreffende de chemie zichtbaar zijn geworden die middels een analyse zoals hier gepresenteerd mogelijk tot klaarheid kunnen worden gebracht en zodoende een bijdrage kunnen leveren aan een beter begrip van de chemie.

Referenties en noten

1. G. Hammond en R. Nyholm, J. Chem. Ed.: 48(1973), 6-13.
2. Ref. 1. p. 7.
3. Ref. 1. p. 7.
4. L. Paoloni, Studies in Physical and Theoretical Chemistry: 21(1982), 1-16.
5. R. M. Gascoigne, The basic concepts of chemistry, p. 68-80 in:
G. H. Aylward, Approach to chemistry, Sydney, 1961.
6. Bij vele gelegenheden, zoals oraties, wordt het molekuul nogal eens ten tonele gevoerd als het basis-concept, centraal dogma, etc. van de chemie ofwel de chemie wordt als typisch moleculaire wetenschap gedoodverfd.
In tekstboeken en artikelen over de chemie als geheel wordt veelvuldig uitsluitend over molekulen geschreven op een wijze die duidelijk maakt dat de chemie eigenlijk maar één concept rijk is.
Soms wordt de aangehaalde visie wat meer verpakt en op impliciete manier geventileerd, enige voorbeelden zijn: A. L. Lehninger, Biochemistry, New York, 1970; R. J. Gillespie, Molecular geometry, London, 1972; H. Mohr, Lectures on structure and significance of science, New York, 1977; E. F. Caldin, The structure of chemistry in relation to the philosophy of science, London, 1961.
7. P. van der Vet, Janus: 66(1979), 285-303.
8. Ref. vervalt.
9. J. Timmermans, The concept of species in chemistry, New York, 1963.
10. T. H. Maugh, Science: 219(1983), 1413-1415.
11. P. L. Goodfriend, J. Chem. Ed.: 43(1966), 95-97.
12. J. D. Dunitz, P. Seiler, J. Am. Chem. Soc.: 105(1983), 7056-7058.
13. R. G. Woolley, J. Am. Chem. Soc.: 100(1978), 1073.
14. H. J. Hageman, U. E. Wiersum, Chem. Brit.: 1973, 206-212.
15. H. Haken, Synergetics, an introduction, Berlin, 1978.
16. D. Shapere, Notes toward a Post-Positivist interpretation of science, p. 115-160
in: P. Achinstein en S. Baker (eds.)
The legacy of logical positivism
Baltimore, 1969.
17. Zie bijvoorbeeld één van de eerste artikelen over dit onderwerp:
W. G. Young, S. Winstein, H. L. Goering, J. Am. Chem. Soc.: 73(1951), 1958.

De betekenis van het grondslagenonderzoek
voor de filosofie en de didaktiek van de
thermodynamica

door Wim Hornix



DE BETEKENIS VAN HET GRONDSLAGENONDERZOEK VOOR DE FILOSOFIE EN DE DIDAKTIEK VAN DE THERMODYNAMICA

0 Inleiding

0.1 In het grondslagenonderzoek van natuurwetenschappelijke theorieën poogt men de vooronderstellingen van deze theorieën bloot te leggen en op basis van deze geëxpliciteerde vooronderstellingen de theorieën "rigoreus" en "elegant" te reconstrueren. In eerste instantie wordt dit gedaan vanuit een subjectieve behoefte aan logische exactheid en, meestal mathematische schoonheid, die de beoefenaren van deze vorm van onderzoek gemeen hebben. Het belang voor de verdere "praktische" ontwikkeling van de theorie is gering, en de helderheid en elegantie die wordt bereikt kan in het algemeen alléén gewaardeerd worden door een kleine kring van ingewijden.

Dit artikel verdedigt de stelling dat de resultaten van grondslagenonderzoek interessant kunnen zijn voor twee zeer verschillende groepen van wetenschapsbeoefenaren: de filosofen en degenen die onderwijs in de natuurwetenschappen verzorgen.

0.2 Naar mijn mening is de wijsgerige analyse van specifieke theorieën en hun onderlinge relaties niet mogelijk zonder grondslagenonderzoek in bovenomschreven zin. Ik hoop dit te illustreren naar aanleiding van de vraag of de fenomenologische thermodynamica via de statistische mechanica tot de mechanica is te herleiden.

De meeste fysici en chemici zullen deze vraag in eerste instantie bevestigend beantwoorden, maar onzeker worden als hen wordt gevraagd wat zij precies met die reductie bedoelen. Deze precisering brengt hen op het terrein van de filosofie der natuurwetenschappen.

Voor de filosofen, met name voor Ernest Nagel, is de relatie tussen (fenomenologische) thermodynamica en de (statistische) mechanica een exemplarische illustratie van reductie¹¹.

Dit artikel wil aantonen, dat de statistische mechanica een bijzondere theorie is, welke zowel van de mechanica als van de thermodynamica moet worden onderscheiden. Een consequentie is dat er twee vragen zijn: welke is de relatie tussen de mechanica en statistische mechanica, en welke die tussen de laatste theorie en de (fenomenologische) thermodynamica.

Als antwoord op de eerste vraag zal worden gegeven dat de statistische mechanica niet tot de mechanica (van deeltjessystemen) is te reduceren. Het antwoord op de tweede vraag is genuanceerder: de reductie van de thermody-

namica tot de statistische mechanica is niet in zijn algemeenheid, wél voor een beperkte klasse van systemen geslaagd.

- 0.3 Om deze conclusie waar te maken, moeten de complexe relaties - zoals deze door grondslagenonderzoek worden geëxpliciteerd - worden geconfronteerd met de eisen die filosofen aan een geslaagde reductie stellen. Een probleem hierbij is dat de statistische mechanica en zijn voorganger - de kinetische gastheorie - zich sinds 1860 in een voortdurende ontwikkeling bevinden^{4,9} en ook tegenwoordig nog in alternatieve vormen worden gepresenteerd. Die ontwikkeling heeft niet in de laatste plaats te maken met de voortdurende discussie over het "mechanistische programma"; d.w.z. de pogingen om de thermodynamica tot de mechanica te herleiden.

Ik zal daarom de statistische mechanica in een historisch kader plaatsen en de reductievraag beantwoorden, naar aanleiding van een aantal exemplarische studies die de ontwikkelingsgang van de theorie markeren.

- 0.4 Met betrekking tot de fenomenologische thermodynamica neem ik als uitgangspunt dat deze een theorie is met een eigen aard, volstrekt verschillend en onafhankelijk van de statistische mechanica. De fenomenologische thermodynamica vertoont een veel minder bewogen ontwikkeling dan de statistische mechanica. Ze maakt de indruk reeds gedurende een eeuw probleemloos te zijn. Deze indruk is echter oppervlakkig. Enerzijds zijn er in de loop van de tijd een aantal pogingen gedaan om de opbouw van de theorie te verbeteren, met name door Carathéodory en Tisza. De constructie wordt door sommigen kennelijk niet zo voorbeeldig geacht als de leerboeken doen geloven^{5,13,15}. Anderzijds heeft Bridgman³ aangetoond dat, wanneer men "operationele" definities van de thermodynamische grootheden vereist (die deze grootheden verbindt met duidelijke meet- en rekenmethoden) en van de thermodynamische principes eist dat ze openstaan voor experimentele toetsing, er aan deze voorbeeldig geachte discipline het een en ander ontbreekt.

Mijn stelling is dat er aan de constructie van de fenomenologische thermodynamica heel wat verbeterd kan worden, waardoor de theorie beter beantwoordt aan de eisen die Bridgman formuleert en waardoor bovendien de relaties met de statistische mechanica duidelijker worden geëxposeerd. Dit laatste zal ik in dit artikel slechts incidenteel kunnen demonstreren.

Bij de reconstructie van de fenomenologische thermodynamica zal gebruik worden gemaakt van de resultaten van het grondslagenonderzoek. De thermodynamica der irreversibele processen die zich de laatste decennia in een snelle ontwikkeling bevindt, komt in dit artikel in het geheel niet aan de orde.

0.5 Bij het voldoen aan de didactische opgave om natuurwetenschappelijke theorieën op inzichtelijke wijze te introduceren, verwacht men te kunnen profiteren van de resultaten van het grondslagenonderzoek. Het specialistische karakter van veel grondslagenonderzoek en de neiging van specialisten om zich vooral tot de eigen beperkte groep te richten, maken het echter vaak bijzonder moeilijk voor de didactici om van de resultaten kennis te nemen. Anderzijds zijn de beoefenaren van de verschillende natuurwetenschappelijke disciplines door hun vertrouwdeheid ermee vaak blind voor defecten in de exposities van de grondslagen ervan, en tevreden wanneer de studenten kan worden geleerd om de algorithmen van de discipline op een beperkt aantal gebieden te gebruiken. Deze pragmatische opvatting van beheersing van een discipline is veelal niet gericht op de verheldering van de grondslagen. Negatieve effecten van een dergelijk pragmatisme komen duidelijk aan het licht in het thermodynamicaonderwijs aan scheikundestudenten. Het is voor docenten en studenten een schokkende ervaring te ontdekken dat "eenvoudige" vragen van reflexieve aard over de thermodynamica na het met succes doorlopen hebben van verschillende cursussen niet kunnen worden beantwoord. Dit maakt de algemeen vormende waarde van het universitair thermodynamicaonderwijs uiterst dubieus.

0.6 Nu kan ter verontschuldiging worden aangevoerd dat de opgave waarvoor de docenten in de thermodynamica worden gesteld niet eenvoudig is. De fenomenologische thermodynamica is in het scheikundeonderwijs langzamerhand een Fremdkörper geworden. Immers in de theorievorming is het vooral de kinetisch moleculaire beschouwingswijze die prevaleert. Verklaring is daarin herleiding tot het gedrag van moleculen en atomen. De thermodynamica wordt daarom veelal opgevat als een abstract wiskundige beschrijving van het macroscopisch gedrag van de fysisch-chemische systemen, welke beschrijving dringend een verklaring behoeft. En die verklaring wordt in deze opvatting ook geleverd, en wel door de statistische mechanica. De zo gespecificeerde verklaringsbehoefte gaat soms zover dat de onafhankelijkheid van de fenomenologische thermodynamica wordt veronachtzaamd door fenomenologisch thermodynamische begrippen middels de statistisch mechanische interpretatie te introduceren. De methodische promiscuïteit die hierbij wordt gedemonstreerd, voert m.i. tot didactische wangedachten die de groei van het inzicht blokkeren.

In het volgende hoop ik te illustreren hoe grondslagenonderzoek van de thermodynamica ook bij de opzet van een effectieve didaktiek behulpzaam kan zijn.

1. De fenomenologische thermodynamica

- 1.1 De fenomenologische thermodynamica wordt rond 1850 door Kelvin en Clausius gebaseerd op de eerste en tweede hoofdwet. De tweede hoofdwet zegt dat er geen proces bestaat, dat als enige effect heeft dat warmte uit een warmtereservoir in arbeid wordt omgezet of dat warmte van een reservoir van lage temperatuur naar een reservoir van hogere temperatuur overbrengt. De eerste hoofdwet leidt tot de definitie van de "inwendige energie" als toestandsfunctie en de vergelijking $dU = dQ + dA$ of $dU = dQ - PdV + Xdx$ (1).

De inwendige energie(verandering) ΔU werd aanvankelijk gedefinieerd op basis van de termen "toegevoegde warmte", operationeel gedefinieerd middels de calorimetrie en "verrichte arbeid", waarvan de definitie in de mechanica wordt gegeven. Voorts is noodzakelijk dat de equivalentie van warmte en arbeid wordt gepostuleerd en het mechanisch warmte-equivalent wordt bepaald.

De tweede hoofdwet toegepast op Carnot kringprocessen levert de entropiefunctie S en de thermodynamische temperatuurfunctie $T(t)$, de vergelijking $dS = dQ_{rev}/T$ (2) en de ongelijkheid $dQ_{irr}/T > dS$ (3).

Uit (1) en (2) volgt $dU = TdS - PdV + Xdx$ (4).

- 1.2 In "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances" (1875-1878)¹⁷ geeft Gibbs een generalisatie van de thermodynamica tot open systemen door vergelijking (4) uit te breiden tot $dU = TdS - PdV + Xdx + \sum \mu_i dN_i$ en door een aantal equivalente fundamentele vergelijkingen $U=U(S,V,x,--,N_i,--)$, $S=S(U,V,x,--,N_i,--)$, $G=G(T,P,x,--,N_i,--)$ etc. in te voeren, welke een volledige thermodynamische beschrijving van een systeem geven en het mogelijk maken om evenwichts- en stabiliteitscriteria op pregnante wijze te formuleren: $(\delta S)_{U,V,x,--,N_i,--} < 0$, $(\delta G)_{P,T,x,--,N_i,--} > 0$ etc.

- 1.3 De Kelvin-Clausius thermodynamica heeft aan de theoretici steeds het onrustige gevoel gegeven dat één van de meest algemene natuurwetenschappelijke theorieën gebaseerd is op de gegeneraliseerde ervaring van praktici-ingenieurs. De verheffing van de bekentenis niet in staat te zijn om machines met bepaalde, gewenste eigenschappen te construeren tot een universeel fysisch principe dat richting gevend is voor alle natuurprocessen, is voor theoretici moeilijk te accepteren. Zij prefereren een abstract axioma dat dan tevens de onmogelijkheid van bepaalde technische processen moet impliceren.

Ook de generalisatie van Gibbs is een bron van onrust. Immers de meting van energie- en entropieveranderingen is slechts mogelijk aan gesloten sys-

temen. Vanuit een operationeel gezichtspunt zijn energie- en entropieveranderingen alleen voor toestandsveranderingen van gesloten systemen gedefinieerd. De generalisatie van Gibbs, hoe succesvol deze in zijn consequenties ook is, is verre van vanzelfsprekend. Ze ontleent zijn overtuigingskracht uitsluitend aan dit succes. Het lijkt op het eerste gezicht een ongeoorloofde truc de energie en entropie ook tot een functie van de samenstelling van het systeem te maken.

- 1.4 Aan de bezwaren tegen de Kelvin-Clausius formuleringen van de 2e hoofdwet tracht Carathéodory (1909, 1925)^{2,7,8,26} tegemoet te komen door een alternatief te geven, dat de begrippen "adiabatisch proces" en "toestandsruimte" centraal stelt: in iedere omgeving van een (evenwichts)toestand van een systeem zijn (evenwichts)toestanden te vinden, die vanuit de eerste toestand adiabatisch onbereikbaar zijn. Hieruit wordt vervolgens het theorema afgeleid dat bij dQ , gedefinieerd als $dQ \equiv dU - dA$, een universele functie $T(t_i)$ hoort - waarbij t_i de temperatuur volgens een empirische temperatuurschaal i is - zodanig dat $1/T$ een integrerende factor is: $dQ/T \equiv dS$. Deze laatste vergelijking definieert dus de entropie S .

De empirische temperatuurschaal i wordt gedefinieerd via een specifiek systeem: de betreffende thermometer. De temperatuur t_i van een systeem wordt vastgelegd door de waarde die de enige variabele van de thermometer heeft, wanneer deze met dit systeem in warmte-evenwicht is. Voor dit warmte-evenwicht (anders gezegd voor gelijkheid van temperatuur) geldt transitiviteit (de zogenaamde nulde hoofdwet). Voorts definieert de temperatuur t_i een "toestandsvergelijking" van het systeem. Dat wil zeggen: de temperatuur is een functie van de toestandsvariabelen van het systeem.

De definitie $dQ \equiv dU - dA$ impliceert de noodzaak om de eerste hoofdwet te formuleren in de vorm: voor adiabatische processen geldt dat de arbeid A alléén afhankelijk is van de begin- en eindtoestand (en dus onafhankelijk van de weg). In de formuleringen van Carathéodory heeft het begrip "adiabatisch proces" een centrale plaats.

- 1.5 De benadering van Carathéodory heeft buiten de kleine kring van theoretici weinig weerklank gevonden. In de eerste plaats omdat ze van abstracte aard is en de fysische interpretatie van de uitgangspunten niet direct voor de hand ligt. In de tweede plaats omdat de afleidingen van de belangrijke thermodynamische uitspraken mathematische hulpmiddelen vragen die geen gemeengoed van fysici en chemici zijn. In de derde plaats omdat de overgang van theorema's die lokaal geldig zijn (in de omgeving van een punt dat een toestand representeert) naar globaal geldende theoremata niet duidelijk is.

De laatste decennia is over het laatste vraagstuk wel helderheid gekomen²⁸, maar de populariteit van de benadering is er toch niet veel groter door geworden.

In het inleidend onderwijs geeft men in het algemeen nog steeds de voorkeur aan de Kelvin-Clausius-benadering. Slechts enkele geavanceerde leerboeken^{27,33} (en niet de meest gebruikte) maken gebruik van Carathéodory's methode.

- 1.6 Een recenter alternatief gaat de hele discussie over de Kelvin-Clausius-formulering van de tweede hoofdwet uit de weg door de existentie van de entropiefunctie axiomatisch in te voeren en deze alle eigenschappen mee te geven, die voor de afleiding van de thermodynamische vergelijkingen nodig zijn. Het betreft hier de axiomatisering die door Tisza³⁴ is uitgevoerd en die de facto voortbouwt op de benadering van Gibbs. De tweede hoofdwet krijgt hierin de vorm dat de existentie van een "entropiefunctie"

$S = S(U, V, x, \dots, N_i, \dots)$ wordt gepostuleerd, waarvoor geldt dat deze maximaal is bij constante $U, V, x, \dots, N_i, \dots$.

Om deze uitspraak betekenis te geven, is het noodzakelijk om het systeem samengesteld te denken uit identificeerbare deelsystemen A, B, C, --- met een entropie $S_A, S_B, \dots$, een energie $U_A, U_B, \dots$ etc., zodanig dat voor de entropie van het totale systeem $S_{ABC} \dots$ geldt

$$S_{ABC} \dots = S_A + S_B + S_C + \dots = S_A(U_A, V_A, x_A, \dots, N_{iA}, \dots) +$$

$$S_B(U_B, V_B, \dots, N_{iB}, \dots) + \dots, \text{ voor de energie:}$$

$$U_{ABC} = U_A + U_B + U_C + \dots = \text{constant}$$

$$V_{ABC} = V_A + V_B + V_C + \dots = \text{constant}$$

etc.

Zo krijgt het maximum-entropiebeginsel door het systeem te verdelen in deelsystemen A, B, C, ---, waarvan de extensieve variabelen gevarieerd mogen worden binnen de grenscondities $\sum U_i = U$ etc. een preciezere betekenis.

Het principe van maximale entropie blijkt equivalent aan het principe van minimale energie, enthalpie en vrije energie. Ook de fundamentele functies $U(S, V, x, N_i)$, $S(U, V, x, N_i, \dots)$, $H(U, P, x, N_i, \dots)$, $G(T, P, x, N_i, \dots)$ zijn equivalent; ze worden door Legendre-transformaties uit elkaar verkregen. De equivalente extremum-principes voeren tot equivalente evenwichts- en stabiliteitscriteria.

Tisza heeft aangetoond dat een precieze formulering van de thermodynamica van Gibbs de theorie over de stabiliteit zover kan verfijnen dat de tweede orde faseovergangen kunnen worden begrepen. Dit laatste is een illustratie van het belang dat grondslagenonderzoek voor de ontsluiting van nieuwe toepassingsgebieden kan hebben.

1.7 De resultaten van Tisza's onderzoek zijn door Callen gesystematiseerd in een interessant leerboek "Thermodynamics" dat de kracht en de elegantie van de benadering in de traditie Gibbs-Tisza voor een breed scala van problemen duidelijk demonstreert. Anderzijds blijven echter de bezwaren bestaan die tegen de benadering van Gibbs reeds in punt 1.3 naar voren zijn gebracht. Callen's Thermodynamics is een heldere geavanceerde tekst, alléén voor die studenten welke reeds in de thermodynamica zijn geïntroduceerd en de behoefte gevoelen aan een rationele reorganisatie van de leerstof.

1.8 In de 60er jaren staan in het grondslagenonderzoek van de thermodynamica de topologische eigenschappen van de verzameling van thermodynamische toestanden van een systeem centraal^{10,19,22}. Reversibele adiabatische processen definiëren equivalentieklassen van gelijke entropie. Irreversibele adiabatische processen brengen een ordening aan in deze equivalentieklassen. Het gaat er vervolgens om de bijzondere eigenschappen van deze geordende verzamelingen te expliciteren, welke het mogelijk maken om ze af te beelden op de verzameling van reële getallen. Dat wil zeggen: hoe de entropie in een getal uit te drukken en wel zo dat voor combinaties van systemen de entropie kan worden geschreven als de som van entropieën van de deelsystemen.

Wanneer entropie op deze wijze wordt "geconstrueerd", is natuurlijk gegarandeerd dat voor een irreversibel proces bij constante U, V, x geldt dat entropie zal toenemen: immers zo'n proces is een adiabatisch proces van het gecombineerde systeem, waarvoor geldt $\sum U_i = U, \sum V_i = V, \sum x_i = x$.

De constructie van de andere toestandvariabelen van een systeem kan geschieden met gelijksoortige middelen. Om hieruit toestandsvergelijkingen en in het bijzonder de "fundamentele vergelijkingen" te construeren, die voorts continu en differentieerbaar moeten zijn, zijn weer extra veronderstellingen nodig.

1.9 Het kan worden betwijfeld of de toepassing van het theoretisch apparaat van de moderne wiskunde (met name dat van de topologie) op de thermodynamica enig ander nut heeft dan de complexiteit die de thermodynamische theorie voor de wiskundige heeft, te demonstreren. Als de resultaten van deze onderneming hiertoe beperkt zouden blijven, is de betekenis ervan voor de fysici en chemici die de thermodynamica toepassen of onderwijzen, nihil. Er zijn evenwel enige resultaten aan te wijzen die tot een vriendelijker beoordeling kunnen voeren.

Het is met name duidelijk geworden dat additiviteit van de verschillende extensieve grootheden - met name entropie en inwendige energie - kan worden

gegarandeerd door de wijze, waarop de entropie- en energiefunctie worden geconstrueerd en daarmee nauw gerelateerd is met methoden, waarop deze grootheden worden gemeten. Voorts dat de veelheid van temperatuurschalen (operationeel gedefinieerd door evenzovele methoden en thermometers) pas vervangen wordt door de superieure thermodynamische temperatuurschaal als gevolg van de eisen die de constructie van een additieve entropiefunctie stelt.

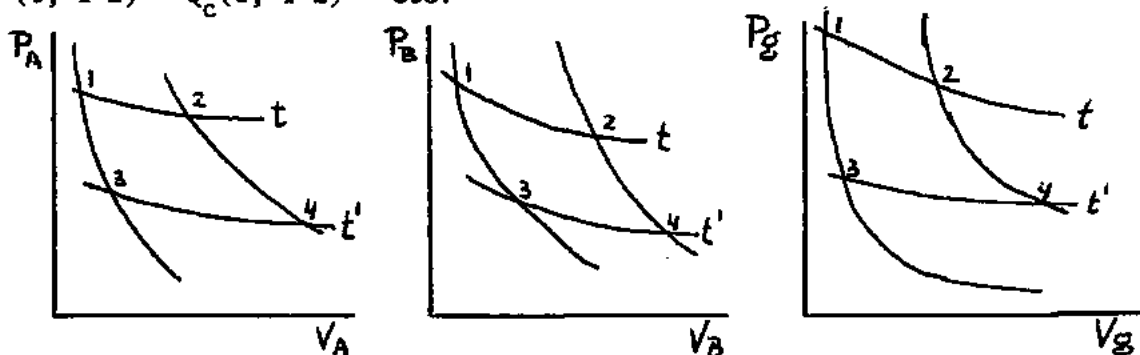
Ik demonstreer dit in de volgende paragraaf op een manier die bruikbaar is voor het inleidend onderwijs in de thermodynamica, daarmee suggererend dat grondslagenonderzoek - ook volgens de laatste variant - het inzicht van fysici en chemici in de thermodynamica kan verdiepen en bovendien ook vruchtbaar kan zijn voor het onderwijs.

- 1.10 Uitgangspunt is dat de n-dimensionale toestandruimte van een systeem door twee families van n-1 dimensionale hypervlakken is gestructureerd: de adiabaten en de isothermen. In het tweedimensionale P,V- of U,V-diagram van een gas zijn de adiabaten en isothermen de bekende curven.

De adiabaten zijn operationeel te definiëren als de verzameling van toestanden die door reversibele processen, waarvoor geldt $dQ=0$ zijn te verbinden; de isothermen zijn de verzameling toestanden die door reversibele processen in contact met een warmtereservoir zijn verbonden. Adiabaten en isothermen zijn equivalentieklassen.

We kunnen de adiabaten en isothermen van systemen A,B,C,--- op allerlei manieren nummeren en verkrijgen zo zogenaamde empirische "entropie"- en "temperatuurfuncties". We construeren nu entropiefuncties $S_A, S_B, S_C, \dots$ met additieve eigenschappen. Dat wil zeggen: als voor systemen A,B,C,--- gezamenlijk geldt dat toestand A(1)B(1)C(1)--- reversibel adiabatisch verbonden is met een toestand A(2)B(2)C(2)---, dan geldt ook $S_A(1)+S_B(1)+S_C(1) + \dots = S_A(2)+S_B(2)+S_C(2) + \dots$. Wanneer twee systemen A en B zó met elkaar verbonden worden dat warmteoverdracht tussen A en B mogelijk is, maar de systemen gezamenlijk adiabatisch zijn geïsoleerd ten opzichte van hun omgeving, dan geldt voor de reversibele adiabatische processen an het totale systeem AB dat $dQ_{AB}=dQ_A+dQ_B=0$. Entropiefuncties van A, B en AB kunnen nu zó worden gekozen dat voor dergelijke processen geldt $dS_A+dS_B=0$ en $dS_{AB}=0$. Om deze additiviteit van de entropiefuncties te verkrijgen is het noodzakelijk dat voor de gepaarde (reversibele) processen ℓ_A en ℓ_B , die gezamenlijk een reversibel adiabatisch proces vormen, geldt $dS_A(d\ell_A) = k \cdot dQ_A$, $dS_B(d\ell_B) = k \cdot dQ_B$, waarbij k een functie van de temperatuur is die gelijk is voor alle $\ell_B, \ell_C, \ell_D, \dots$ van alle systemen B,C,D,---, die met ℓ_A tot een reversibel adiabatisch proces kunnen worden verenigd.

We beschouwen nu systemen met een tweedimensionale toestandsruimte (bv. een hoeveelheid gas). In de toestandsdiagrammen (bv. het PV-diagram) worden twee adiabaten en twee isothermen getekend, zodanig dat $Q_A(t, 1 \rightarrow 2) = Q_B(t, 1 \rightarrow 2) = Q_C(t, 1 \rightarrow 2) = \text{etc.}$



Voor de constructie van een additieve entropiefunctie is noodzakelijk dat $\Delta S_A(t, 1 \rightarrow 2) = k(t) Q_A(t, 1 \rightarrow 2)$ en $\Delta S_B = k(t) Q_B(t, 1 \rightarrow 2)$ etc.

Om te garanderen dat de entropieverandering tussen de toestanden 3 en 4 even groot is als tussen de toestanden 1 en 2 moet aan een extra eis worden voldaan: $Q_A(t, 1 \rightarrow 2)/Q_A(t', 3 \rightarrow 4) = k(t')/k(t)$ etc.

Eén van de beschouwde systemen is het ideale gas. Hiervoor kan worden bewezen dat $Q(t, 1 \rightarrow 2)/Q(t', 3 \rightarrow 4) = T_g = T_g'$, waarbij T_g de temperatuur is volgens de ideale gasthermometer. Dus geldt voor alle beschouwde systemen $k(t)/k(t') = T_g'/T_g$ en voor de geconstrueerde entropiefunctie $\Delta S_{\text{isotherm reversibel}} = Q_{\text{isotherm reversibel}}/T_g$.

Beschouwen we een willekeurig reversibel proces, gerepresenteerd door een willekeurige curve in het toestandsdiagram, dan kan deze worden benaderd door een trapcurve van adiabaten en isothermen, waarvoor kan worden bewezen $\sum dQ_i/T_i = \int dQ_{\text{rev}}/T$. De eerste hoofdwet maakt de limietovergang $\lim \sum dQ_i/T_i = \int dQ_{\text{rev}}/T$ mogelijk en dit garandeert dat $\int dQ_{\text{rev}}/T$ een toestandsfunctie is die overeenkomt met de entropieverandering gedefinieerd via isothermen.

- 1.11 Deze resultaten lijken verbazingwekkend: de entropie is ingevoerd en de fundamentele vergelijking $dQ_{\text{rev}} = TdS$ is afgeleid, zonder dat de tweede hoofdwet wordt genoemd. We hebben slechts expliciet een aantal eisen gesteld aan de structuur van de toestandsruimte (er zijn adiabaten en isothermen) en aan de entropiefunctie (additiviteit), die in de gebruikelijke ontwikkeling van de thermodynamica stilzwijgend worden geaccepteerd. Dit resultaat wordt wat minder dramatisch, wanneer we bedenken dat de consistentie van de zó geconstrueerde entropiefunctie nog onvoldoende is gegarandeerd. Voor systemen met een driedimensionale toestandsruimte zijn de isothermen namelijk oppervlakken en een reversibel

isotherm proces tussen twee toestanden is dus niet eenduidig bepaald. De consistentie van de entropiefunctie $dS = dQ_{\text{reversibel}} / T$ wordt gegarandeerd door de bijkomende voorwaarde dat $Q_{\text{reversibel, isotherm}}$ onafhankelijk van de weg is. Deze voorwaarde garandeert ook de consistentie voor meer-dimensionale systemen. Ze is vergelijkbaar met de eerste hoofdwet in de formulering: de arbeid A is voor adiabatistische processen tussen twee toestanden onafhankelijk van de weg. Tenslotte is verondersteld dat adiabat en isothermen curvenfamilies vormen zonder intersecties, hetgeen iets zegt over de geometrie van de toestandsruimte. Deze veronderstellingen tezamen zijn nog niet equivalent met de tweede hoofdwet in de formulering van Kelvin en Clausius. Er kan namelijk nog niet uit worden afgeleid dat de fysische processen een bepaalde richting hebben. Die richting wordt geïntroduceerd door een axiomatische uitspraak van de vorm "voor adiabatistische processen geldt $\Delta S > 0$ " of het daarmee equivalente "maximum entropiebeginsel" in de formulering van §1.6.

- 1.12 De vorige paragraaf bevat de facto een alternatieve introductie van de 2e hoofdwet. Deze werd gereduceerd tot uitspraken die de existentie van adiabat en isothermen in de toestandsruimte garanderen, een definitie van additieve entropiefuncties en axiomatische uitspraken "voor isotherme processen geldt dat Q_{rev} onafhankelijk is van de weg" en " $(\delta S)_{U,V,x} < 0$ ".

Dit alternatief heeft boven de Kelvin-Clausius-formuleringen het voordeel dat het op een algemeen fysisch begrippenkader berust en niet op ingenieurswijsheid, en boven de formulering van Carathéodory, dat het op eenvoudige wijze tot de gewenste thermodynamische vergelijkingen voert. Het zou tenslotte een goede inleiding op de gewenste ontwikkeling van de thermodynamica volgens Gibbs, Tisza en Callen kunnen zijn, als de generalisering van de entropiefunctie tot open systemen acceptabel kon worden gemaakt.

- 1.13 Dit laatste is mogelijk door gebruik te maken van een methode waarvan het principe afkomstig is van Van 't Hoff (1885)^{21,23}. Deze voert chemische componenten van een systeem als variabelen in door het systeem middels een semipermeabele wand te verbinden met een reservoir van de zuivere component (die, welke variabele moet worden gemaakt). Systeem + reservoir zijn te beschouwen als een gesloten systeem, waarvoor entropie- en energieveranderingen kunnen worden gedefinieerd.

Definiëren we nu voor de zuivere component i een gegeneraliseerde entropiefunctie $S_i = N_i \cdot s_i$ die dus met de hoeveelheid stof evenredig is (dit in overeenstemming met de additiviteits eigenschap van de entropie) en

definiëren we voor het systeem (dus zonder reservoirs) een gegeneraliseerde entropiefunctie middels $\Delta S^* = \Delta S_{(\text{systeem} + \text{reservoir})} - \sum \Delta S_i$ dan is af te leiden dat:

$$dU^* = TdS^* - PdV + \sum g_i dN_i \quad (5)$$

waarbij $\Delta U^* \equiv \Delta U_{\text{systeem} + \text{reservoir}} - \sum u_i N_i$ en

$g_i \equiv u_i - T_i s_i + P_i v_i$ d.w.z. de molaire vrije enthalpie van component i in reservoir i , en u_i , s_i , v_i , resp. de molaire energie en entropie, en het molaire volume van component i in reservoir i , en T_i en P_i de temperatuur en druk van reservoir i .

De molaire vrije enthalpie g_i heeft in vergelijking (5) formeel de eigenschappen van een potentiaal en wordt daarom "chemische potentiaal" genoemd. De invoering van de gegeneraliseerde vergelijking (5) en van de chemische potentiaal geschiedt op deze wijze zonder extra veronderstellingen en zonder de verdenking dat er sprake is van een wiskundige truc.

De uitspraak $(\delta S)_{U,V,x} < 0$ kan nu zinvol worden uitgebreid tot $(\delta S^*)_{U, V, x, \dots, N_i, \dots} < 0$, waarbij nu ook variaties in N_{iA}, N_{iB} , zijn toegestaan onder de grensconditie $N_{iA} + N_{iB} + \dots = N_i$ en waarbij $\Delta S^* = \Delta S_A + \Delta S_B + \dots$. Daarmee is aan de thermodynamica in de benadering van Gibbs een stevig fundament gegeven.

- 1.14 Mijn voorkeur gaat duidelijk uit naar een structurering van de thermodynamica in de traditie Gibbs, Tisza, Callen met onderbouwing van het entropie-, temperatuur- en potentiaalbegrip als hierboven geschetst is. Deze voorkeur berust op het aanschouwelijke karakter van de adiabaten en isothermen, de operationele wijze van definitie van energie en entropie en de elegantie van de ontwikkeling van de thermodynamica uit de geformuleerde principes.

Ik heb hiermee pogen aan te tonen dat het grondslagenonderzoek kan bijdragen aan het inzicht in de thermodynamica en van belang kan zijn voor het onderwijs. Bovendien lijken Tisza's bijdragen betekenis te hebben voor de ontwikkeling van thermodynamica zelf. Tisza behoort tot de theoretische fysici die zowel in de ontwikkeling van de thermodynamica op nieuwe gebieden als in het grondslagenonderzoek is geïnteresseerd. Deze combinatie van interessen blijkt uitermate vruchtbaar.

2. De fundering van de fenomenologische thermodynamica op de mechanica: kinetische gastheorie en statistische mechanica

2.1 Het mechanistisch programma stelt zich ten doel de fysische verschijnselen af te leiden uit hypothesen over de microstructuur van de fysische systemen, en over de interactie van de delen ervan, door toepassing van de wetten der mechanica. Een belangrijke opgave voor dit programma is de fenomenologische thermodynamica tot een mechanistische theorie te reduceren. Deze opgave heeft, sinds in 1850 de thermodynamica werd geformuleerd, een aantal fysici beziggehouden.

In eerste instantie werd vooral door Maxwell en Boltzmann in het kader van dit programma de kinetische gastheorie ontwikkeld, aanvankelijk met groot succes als verklaring van thermodynamische en aerodynamische eigenschappen van de gassen, maar ook met duidelijke tekortkomingen.

Dit leidde tot een nieuwe benaderingswijze rond de eeuwwisseling - geïnitieerd door Gibbs - die met een veel abstractere ontwikkeling van de statistische mechanica het invoeren van allerlei hypothesen over de macrostructuur van fysische systemen wist te vermijden, echter zonder de discrepantie tussen theorie en experiment te kunnen wegnemen.

Door de invoering van de kwantisering door Planck bleek het mogelijk de problemen in principe op te lossen. De quantum-statistische mechanica die in relatie hiermee werd ontwikkeld, bleek ook succesvol voor de verklaring van chemisch-thermodynamische verschijnselen en kon, in de dertiger jaren, "naadloos" worden verbonden met de quantummechanica.

In het volgende zullen enige hoofdlijnen in deze ontwikkeling worden geschetst met bijzondere aandacht voor de vraag in hoeverre het mechanistisch programma ten aanzien van de thermodynamica is gerealiseerd.

2.2 De kinetische gastheorie wordt rond 1900 in verschillende monografieën^{1,2,4} en leerboeken systematisch uiteengezet. Een van de belangrijkste teksten die "the state of art" rond de eeuwwisseling weergeven, is Boltzmann's "Vorlesungen über Gastheorie"¹. Ik bespreek in de volgende paragrafen enige voor dit artikel relevante aspecten van de "Vorlesungen".

De kinetische gastheorie van Maxwell en Boltzmann beschouwt de gassen als verzamelingen van vrij bewegende en botsende moleculen die op elkaar krachten uitoefenen, die een functie zijn van de onderlinge afstanden. De potentiaalfunctie wordt zó gekozen, dat de thermodynamische eigenschappen (soortelijke warmte, compressibiliteit etc.) en de transportverschijnselen (diffusie, warmtegeleiding etc.) kwantitatief kunnen worden afgeleid.

Tot de voor de reductie van de thermodynamica belangrijke resultaten mag de introductie van de H-functie $H = \int f \ln f \cdot d\omega$ worden gerekend ($f \cdot d\omega$ is het aantal moleculen dat binnen het deel $d\omega$ van de toestandsruimte ligt), en het bewijs van het H-theorema dat stelt dat vanuit een willekeurige toestand (1) het systeem via een continue reeks van toestanden (2), (3), (4) etc. in een eindtoestand terecht komt, waarbij geldt: $H_1 > H_2 > H_3 \dots > H_{\text{eind}}$. De eindtoestand is een zogenaamde stationaire toestand, waarin de verdelingsfunctie f niet meer verandert. In die stationaire toestand is H minimaal. Het H-theorema wordt afgeleid uit de wetten der mechanica, door de invloed van botsingen op H te berekenen. De botsingen worden beschreven door de interactiepotentiaal van de deeltjes. Het H-theorema is dus in de theorie van Boltzmann een puur mechanisch theorema.

2.3 De verbinding van de kinetische gastheorie met de thermodynamica komt in principe als volgt tot stand.

De druk van een gas op de wand kan in de kinetische gastheorie gelijk worden gesteld aan de gemiddelde impulsverandering per cm^2 en per sec. ten gevolge van de botsingen van de moleculen tegen de wand en wordt berekend als $P = \frac{1}{3} \rho \overline{c^2}$, waarbij ρ de dichtheid van het gas is en c de snelheid van de gasmoleculen. Voor het ideale gas wordt vervolgens gesteld dat $Pv = RT$, waarbij v het molaire volume is. Nu volgt $\overline{c^2} = 3 RT/M$, waarbij M het molecuulgewicht is. De ideale gastemperatuur blijkt dus evenredig met de gemiddelde kinetische energie van de moleculen. Het is maar een kleine verbale stap om te besluiten dat de ideale gastemperatuur kan worden geïnterpreteerd als de gemiddelde kinetische energie van de moleculen. Deze interpretatie is principieel verschillend van die van de druk als een gemiddelde impulsverandering van de gasmoleculen per cm^2 wand, per seconde. De betrekking $P = \frac{1}{3} \rho \overline{c^2}$ wordt namelijk afgeleid, uitsluitend gebruik makend van de mechanica. De vergelijking $\overline{c^2} = 3 RT/M$ volgt uit de combinatie van de eerste betrekking met de ideale gaswet $Pv = RT$, die alléén binnen de thermodynamica (of de warmteleer) betekenis heeft. Met andere woorden, alléén als we axiomatisch een interpretatieregel $T = \overline{Mc^2}/3R$ invoeren, zijn we in staat om uit de "mechanische" gastheorie de thermodynamische betrekking $Pv = RT$ af te leiden. Die interpretatieregel wordt geïntroduceerd om het gewenste succes te genereren.

Dit weerhoudt de filosoof Nagel²¹ niet, om toch van een geslaagde reductie te spreken. Hij accepteert namelijk binnen de mechanische gastheorie uitspraken met een dergelijke duidelijke brugfunctie naar geheel andere theorieën, indien deze meer vrucht dragen dan alléén de triviale afleiding van de betrekking in de andere theorie die tot de

interpretatieregels aanleiding gaf. Dezelfde regel geeft bijvoorbeeld voor gasmoleculen met een niet verwaarloosbaar volume en onderlinge interactie de toestandsvergelijking van Van der Waals.

De interpretatie van de thermodynamische entropie geschiedt op een analoge manier. De stationaire verdelingsfunctie f , uit de kinetische gastheorie, waarvoor H minimaal is, wordt berekend als $f = Ae^{-hmc^2}$.

De H -functie uit de kinetische gastheorie kan, gebruikmakend van $c^2 = 3RT/M$, geschreven worden als $H = n \ln(\rho T^{3/2}) + \text{constante}$ en dit vergeleken met de thermodynamische betrekking voor het ideale gas $\int dQ/T = R$

$(\ln \rho T^{3/2}) + \text{constante}$ voert tot de interpretatie $S = -H$. Dit noemt Boltzmann de fysische interpretatie van H . Met de minimale waarde voor H correspondeert de Maxwell-Boltzmann-verdeling $f = Ae^{-\epsilon/kT}$. De legitimatie van de interpretatieregels $S = -H$ is opnieuw het succes ervan.

De in deze paragraaf geschetste afleiding veronderstelt enerzijds dat de wet van Boyle-Gay Lussac $Pv=RT$ geldt, en anderzijds dat de moleculen van een gas beschouwd kunnen worden als krachtcentra met een potentiaalfunctie die alléén tot noemenswaardige interactie voert bij een onderlinge afstand van de molecuulcentra die zéér klein is ten opzichte van hun gemiddelde afstand (ofwel wanneer het volume van de moleculen verwaarloosbaar is ten opzichte van het gasvolume). Dit "anderzijds" is de interpretatie van het begrip "ideaal gas" binnen de kinetische gastheorie.

- 2.4 Om de kinetische gastheorie ook toepasbaar te maken op meeratomige moleculen en in het bijzonder ook op de chemisch-thermodynamische verschijnselen (met name dissociatie) koos Boltzmann een nieuwe benadering die uitgaat van de gegeneraliseerde mechanica van Lagrange en Hamilton.

De toestandsruimte van een gas, bestaande uit meerdere soorten samengestelde moleculen wordt beschreven door de gegeneraliseerde coördinaten en momenten $q_{i1}, \dots, q_{in_i}, p_{i1}, \dots, p_{in_i}$ van de i -soorten van moleculen. Bij iedere toestand van het systeem hoort een verzameling van verdelingsfuncties $f_i(q_{i1}, \dots, p_{in_i})$ en een H -functie

$$H = \sum(i) \int f_i d f_i dq_{i1} \dots dp_{in_i}$$

Voor de H -functie wordt weer bewezen dat deze onder invloed van botsingen tussen de moleculen alléén maar kan toenemen, en voorts dat f_i van de vorm $A_i e^{-2hE_i}$ moet zijn, wil de verdeling stationair zijn.

- 2.5 De verbinding met de thermodynamica wordt in Boltzmann's "Vorlesungen über Gastheorie"¹ voor dit algemene geval maar partieel gelegd. Een eerste probleem is dat, hoewel kan worden bewezen dat de verdelingsfunctie $f_i = Ae^{-2hE_i}$, waarbij E_i de energie van het molecuul i "ter plaatse" $q_{i1} \dots p_{in_i}$

is, een stationaire verdeling is, niet kan worden bewezen dat dit de enig mogelijke stationaire verdeling is.

Voor deze verdelingsfunctie kan voorts worden bewezen dat de kinetische energie per vrijheidsgraad van de moleculen gelijk is en dat bij thermisch evenwicht met een ideaal gas, dit gelijk is aan de kinetische energie per vrijheidsgraad van het ideale gas. Zo kan de temperatuur weer worden verbonden met de gemiddelde kinetische energie van de moleculen. De berekening van de entropie en de gelijkstelling $S = -H$ wordt voor het algemene geval niet gegeven.

We moeten concluderen dat de mechanistische verklaring van de thermodynamica bij Boltzmann maar zeer gedeeltelijk is geslaagd.

- 2.6 Boltzmann spreekt, behalve over de "fysische interpretatie van H ", in zijn "Vorlesungen über Gastheorie" ook over een "mathematische interpretatie". Wordt de toestandruimte van een systeem, bestaande uit identieke moleculen in even grote cellen $\omega = \Delta q_1 \Delta q_2 \dots \Delta p_n$ verdeeld, dan wordt een macrotoestand van dat systeem gedefinieerd door de verdeling $[n_1, n_2 \dots n_i \dots]$ te interpreteren als "in cel ω_i zijn n_i moleculen aanwezig" en wordt een microtoestand gedefinieerd door: molecuul 1 bevindt zich in cel ω_j , molecuul 2 in cel ω_k etc. Wordt nu iedere microtoestand die met zekere thermodynamische toestand consistent is als even waarschijnlijk beschouwd, dan is voor het betreffende systeem combinatorisch te berekenen: $H(n_1 \dots n_i \dots) = \iint f \ln f \, dq \dots dp = - \omega \sum n_i \ln n_i$. De minimale waarde voor H correspondeert met de maximale waarde voor $\omega \sum n_i \ln n_i$, d.w.z. met de meest waarschijnlijke macrotoestand $[n_1 n_2 \dots]$. H meet dus de waarschijnlijkheid van deze macrotoestand en de thermodynamische evenwichtstoestand die reeds was verbonden met de toestand, waarvoor $-H$ maximaal is, verschijnt dus als de meest waarschijnlijke toestand van het systeem.

Deze combinatorische benaderingswijze van de etafunctie en de entropie speelt bij Boltzmann nog een ondergeschikte rol. H wordt minimaal vanwege de wetten der mechanica, niet vanwege die der waarschijnlijkheid. Bij Planck gaat deze benaderingswijze echter een centrale rol vervullen en blijkt zeer bruikbaar te zijn bij de behandeling van gequantiseerde systemen.

- 2.7 De kinetische gastheorie van Boltzmann stond rond de eeuwwisseling bloot aan heftige kritiek die voedsel vond in duidelijke discrepanties tussen theoretische en experimentele resultaten (met name rond de soortelijke warmte van gassen) en de grote complicaties die bij de uitwerking van de

theorie ontstaan, wanneer de beschouwde systemen niet uiterst eenvoudig zijn⁹.

Gibbs poogt in zijn "Elementary Principles in Statistical Mechanics"¹⁸ (1902) de complicaties die optreden door het specificeren van de interactie tussen de moleculen te omzeilen door een ander, meer abstract uitgangspunt te kiezen, daarbij zeker geïnspireerd door het latere werk van Boltzmann.

Gibbs beschouwt een "ensemble" van een zeer groot aantal identieke systemen, ieder beschreven door de mechanica van conservatieve systemen van N deeltjes van Lagrange en Hamilton met de gegeneraliseerde coördinaten $q_1 \dots q_{3N} p_1 \dots p_{3N}$ (eenvoudiger geschreven $q_1, \dots, p_n$). De toestand van ieder van de systemen wordt gepresenteerd door een punt in de toestandruimte en verandert op éénduidige wijze in de tijd van plaats. Het ensemble wordt gerepresenteerd door de verzameling van punten in de toestandruimte, die de afzonderlijke systemen representeren. Een ensemble is in "statistisch evenwicht", wanneer de verdeling van de puntenverzameling die het ensemble representeert onafhankelijk is van de tijd. De verdeling van de puntenverzameling over de toestandruimte wordt weergegeven door de dichtheidsfunctie $D(q_1 \dots p_n, t)$ of door de "waarschijnlijkheidscoëfficiënt" $P \equiv D/N$. $\int P dq_1 \dots dp_n$ is de waarschijnlijkheid dat een systeem zich in het volume-element $dq_1 \dots dp_n$ bevindt. In statistisch evenwicht geldt $D = D(q_1 \dots p_n)$ en $P = P(q_1 \dots p_n)$. Tenslotte wordt nog een "waarschijnlijkheidsindex" $\eta \equiv \ln P$ gedefinieerd.

Gibbs' strategie is nu om met een thermodynamisch systeem een ensemble te relateren: met een evenwichtstoestand van dit systeem een ensemble in statistisch evenwicht, dus met een tijdsonafhankelijke dichtheidsfunctie, waarschijnlijkheidscoëfficiënt en waarschijnlijkheidsindex en met de thermodynamische toestandsgrootheden, grootheden die in bepaalde verdelingsfuncties optreden. De keuze van de verdelingsfuncties en de toevoeging van "statistisch mechanische" grootheden ligt niet voor de hand en wordt in eerste instantie ook niet gelegitimeerd. Die rechtvaardiging ligt in de eerste plaats in de analogie van de relaties tussen de statistisch mechanische grootheden die met behulp van deze verdelingsfuncties worden afgeleid met de fundamentele thermodynamische relaties. Pas achteraf wordt er nog een andere legitimatie gegeven. De hele procedure eist veel geduld van de student van Gibbs en hij moet er vrede mee hebben dat de "context of discovery" volstrekt onduidelijk blijft.

- 2.8 Gibbs voert achtereenvolgens drie bijzondere verdelingsfunctie in die tot betrekkingen tussen de statistisch mechanische grootheden voeren, die analoog zijn aan fundamentele betrekkingen tussen thermodynamische grootheden.

De betreffende verdelingsfuncties die het zogenaamde (macro)canonische, microcanonische en het "grand" ensemble definiëren zijn respectievelijk (in de schrijfwijze van Gibbs):

$$\eta \equiv \ln P = \theta^{-1} (\psi - \varepsilon).$$

$$\eta \equiv \ln P = \text{constant als } \varepsilon_0 < \varepsilon < \varepsilon_0 + d\varepsilon, \eta = \ln P = 0 \text{ als } \varepsilon \leq \varepsilon_0 \text{ of } \varepsilon \geq \varepsilon_0 + d\varepsilon$$

$$\eta \equiv \ln P = \theta^{-1} (\Omega + \mu_1 v_1 + \dots + \mu_h v_h - \varepsilon) (v_1! v_2! \dots v_h!)^{-1}.$$

Hierbij is ε is de energie van het systeem,

$$\varepsilon = \varepsilon(q_1 \dots p_n): \varepsilon = \varepsilon_{\text{potentieel}} + \varepsilon_{\text{kinetisch}},$$

v_i is het aantal moleculen van soort i in de betreffende toestand van het betreffende systeem;

$\psi, \theta, \Omega, \mu_1 \dots \mu_h$ zijn constanten.

Voor de canonische verdeling wordt nu onder meer afgeleid dat, in geval de potentiële energie ε_{pot} niet alleen van de coördinaten $q_1 \dots q_n$ afhangt die de configuratie van het systeem bepalen, maar tevens van externe coördinaten $a_1, a_2, \dots$, zodat: $\partial \varepsilon / \partial a_1 = \partial \varepsilon_{\text{pot}} / \partial a_1 \equiv -A_1$,

de volgende betrekking geldt: $d\varepsilon = \theta d\eta - A_1 da_1 - \dots$ etc. waarbij $\varepsilon \equiv \int \int \dots \int P dq_1 \dots dp_n$ over de hele toestandruimte geïntegreerd etc.

Deze vergelijking is analoog aan de fundamentele thermodynamische vergelijking: $d\varepsilon = T d\eta - A_1 da_1 - A_2 da_2 - \dots$ ($dU = T dS + P dV - \sum X_i dx_i$)

waarin ε de inwendige energie, η de entropie, T de thermodynamische temperatuur, a_i de extensieve variabelen en A_i de bijbehorende intensieve (krachts-)variabelen representeren.

Voor het microcanonische ensemble wordt onder meer afgeleid:

$$d\varepsilon = e^{-\phi} V d \ln V - A_1 \varepsilon da_1 - A_2 \varepsilon da_2 - \dots \text{ etc., waarin}$$

$$V(\varepsilon) \equiv \int \int \dots \int dq_1 \dots dp_n \text{ over de toestandruimte, voorzover } \varepsilon(q_1 \dots p_n) < \varepsilon, \\ \phi \equiv \ln(dV/d\varepsilon),$$

en de gemiddelde waarde van A_i voor energie ε is $A_i \varepsilon \equiv \int \int \dots \int A_i P dq_1 \dots dp_n$, waarbij P nu de microcanonische verdeling voor energie ε is.

Ook deze vergelijking is analoog aan de fundamentele differentiaalvergelijkingen van de thermodynamica als $e^{-\phi} V$ met de temperatuur en $\ln V$ met de entropie correspondeert.

Het "grand" canonisch ensemble mag als een generalisatie van het (macro-)canonisch ensemble worden opgevat, waarbij ook de aantallen moleculen v_1, v_2 , als toestandvariabelen optreden.

2.9 Nadat Gibbs de statistische mechanica voor het canonisch en microcanonisch ensemble heeft ontwikkeld, met slechts sporadische verwijzingen naar de analogie van resultaten met thermodynamische vergelijkingen, stelt hij in

een hoofdstuk "Discussion of thermodynamic analogies" de relatie met de thermodynamica aan de orde. Het gaat er hierbij vooral om arbeid en warmte statistisch mechanisch te interpreteren en om mechanische definities van temperatuur en entropie te vinden en voor deze grootheden de betrekking $d\varepsilon = Td\eta - A_1 da_1 - A_2 da_2 \dots$ af te leiden.

Gibbs laat zien dat de betrekkingen afgeleid voor het canonisch ensemble beter dan die uit het microcanonisch ensemble met de thermodynamische vergelijkingen corresponderen. Het lijkt er in eerste instantie op dat de volmaakte analogie van het gedrag van de statistisch-mechanisch gedefinieerde grootheden ε , θ , η , A_i en a_i van het canonisch ensemble met ε , T , η , A_i en a_i (of U , T , S , X_i en X_i) van de thermodynamica de rechtvaardiging van hun "identificatie" vormt.

Vervolgens stelt Gibbs dat het microcanonisch ensemble ook de verzameling van toestanden representeert, welke een enkel systeem van constante energie in de loop van de tijd passeert en dat het microcanonisch ensemble daarom de voorkeur zou hebben voor de beschrijving van thermodynamische systemen, hoewel anderzijds blijkt dat de correspondentie niet volmaakt is. Daarentegen toont hij echter aan dat een systeem dat in een warmtereservoir van oneindige omvang op een constante temperatuur wordt gehouden, waarbij energiefuctuaties in het systeem zijn toegelaten, door het canonisch ensemble kan worden beschreven.

De keuze van het microcanonisch ensemble impliceert dat de waarschijnlijkheid om het systeem in de faseruimte $q_1 \dots p_n$ ergens tussen de energiehypervlakken ε_0 en $\varepsilon_0 + d\varepsilon$ aan te treffen evenredig is met het volume van de beschouwde element; dat wil zeggen dat alle cellen van gelijk volume een even grote bezettingswaarschijnlijkheid bezitten. Men kan dit laatste ook als een vooronderstelling beschouwen, die de keuze van het microcanonisch ensemble als beschrijvingsmodel voor thermodynamische systemen van constante inwendige energie legitimeert. De interpretatie van de temperatuur en entropie blijft berusten op de formele analogie tussen de vergelijkingen van de thermodynamica en van de statistische mechanica.

- 2.10 Juist omdat in de statistische mechanica van Gibbs de legitimatie van de keuze van specifieke ensembles zo streng wordt gescheiden van het gebruik dat hij ervan maakt, worden de niet-mechanische, statistische vooronderstellingen van de theorie geëxpliciteerd. Met recht noemt Gibbs de nieuwe theorie "statistische mechanica" en niet "mechanische warmtetheorie" of "kinetische molecuultheorie". De statistische vooronderstellingen worden in eerste instantie "opgeslagen" in de bijzondere ensembles die worden gekozen, om vervolgens de gegeneraliseerde mechanica erop toe te passen.

De grote problemen die de kinetische gastheorie van Boltzmann aan de fysici had gegeven en de wijze waarop Gibbs sommige ervan tracht op te lossen, hebben de theoretische fysici sterk gericht op de grondslagen van de kinetische gastheorie en statistische mechanica. Zeer stimulerend is hierbij het artikel van P. en T. Ehrenfest in de Enzyklopädie der Mathematische Wissenschaften (1912)¹¹ geweest. Gezien de complexiteit van de problematiek zijn het vooral de theoretische fysici geweest die het grondslagenonderzoek op dit terrein hebben beoefend.

2.11 Een nieuwe stimulans voor de ontwikkeling van de statistische mechanica en voor het onderzoek van de grondslagen ervan, kwam voort uit de quantentheorie. Deze heeft de aandacht aanvankelijk afgeleid van de ensembletheorie en de zogenaamde combinatorische methode in de statistische mechanica een centrale plaats gegeven. De quantentheorie kwam niet van buitenaf: in feite werd de quantisering van de energie geïntroduceerd om de statistisch mechanische verklaring van de stralingswetten mogelijk te maken²⁵. Planck³² gebruikte hierbij de combinatorische methode van Boltzmann voor de berekening van de entropie van een systeem van oscillatoren, waarbij de energie van de oscillatoren met frequentie ν was beperkt tot waarden $0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon$ etc., waarbij $\epsilon = h\nu$. De quantumconditie werd later in de vorm $\int p_i dq_i = nh$, waarbij $n = 1, 2, 3, \dots$, gebracht. Deze conditie kan ook als volgt worden omschreven: $\int dp_i dq_i = h$ of $\int dp_1 \dots dp_n dq_1 \dots dq_n = h^n$, waarbij n de dimensionaliteit van de toestandruimte bepaalt.

De ontaardingsgraad van zeker energieniveau ϵ_i kan zo worden verbonden met het "volume" van de faseruimte $q_1 \dots p_n$ dat door de energie ϵ_i is bepaald en met het statistisch gewicht van het energieniveau.

2.12 De berekening van de waarschijnlijkheid van een zekere statistisch mechanische "macrotoestand", gedefinieerd door de getallenreeks $\langle N_1, N_2 \dots N_i, \dots \rangle$, waarbij N_i het aantal deeltjes met energie ϵ_i en ontaardingsgraad g_i is, geschiedt door de combinatorische berekening van het aantal microtoestanden, dat met die macrotoestand correspondeert.

Een thermodynamische evenwichtstoestand wordt vervolgens gedefinieerd als die "macrotoestand", waarvoor W maximaal is ten opzichte van alle variaties die constant zijn met $\sum dN_i = 0$ en $\sum \epsilon_i dN_i = 0$. De entropie is dus per definitie maximaal en de tweede hoofdwet wordt zo gereduceerd tot de evident lijkende uitspraak dat een systeem zich op den duur in de meest waarschijnlijke toestand zal bevinden. Ook voor andere toestanden dan thermodynamische evenwichtstoestand kan de waarschijnlijkheid en dus de entropie worden berekend.

Het was Planck die de sindsdien populaire afleiding gaf van de relatie tussen entropie en waarschijnlijkheid of wanorde $S = k \ln W$, waarbij k een universele constante is en W door de quantisering een absolute grootte heeft die principieel kan worden berekend en steeds door een geheel getal wordt uitgedrukt. Die afleiding is later door Fowler¹⁶ gekritiseerd, maar dat heeft aan het veelvuldig gebruik ervan in het onderwijs tot op heden niet in de weg gestaan.

- 2.13 De combinatorische methode leent zich uitstekend voor de quantum-statistische mechanica, welke zich in de eerste decennia van deze eeuw snel ontwikkelt en zijn beste uitdrukking vindt in Fowler's "Statistical Mechanics" (1929)¹⁶.

Fowler beschouwt systemen (assemblies), bestaande uit N_1 moleculen A_1 , N_2 moleculen $A_2, \dots$ die via chemische reacties in elkaar kunnen worden omgezet. De moleculen A_i hebben energieniveaus $\epsilon_{i0}, \epsilon_{i1}, \epsilon_{i2}, \dots$ met ontaarding $g_{i0}, g_{i1}, g_{i2}, \dots$. De energieniveaus ϵ_{ij} worden bepaald door externe coördinaten $x_1, x_2, \dots$ met bijbehorende krachten $X_1, X_2, \dots$, waarvoor geldt: $X_k = \sum (i,j) N_{ij} (-\partial \epsilon_{ij} / \partial x_k)$ waarbij N_{ij} het aantal moleculen A_i is met energie ϵ_{ij} .

Iedere energieverdeling ("complexion") $\langle N_{10}, N_{11}, \dots, N_{20}, N_{21}, \dots \rangle$ van het systeem heeft een statistisch gewicht $W_{\langle \dots \rangle}$ dat combinatorisch kan worden berekend. De gemiddelde energieverdeling $\langle \dots N_{ij} \dots \rangle$ wordt gedefinieerd door: $\sum (i,j) N_{ij} W_{\langle \dots \rangle} / \sum W_{\langle \dots \rangle} = \sum (i,j) N_{ij} W_{\langle \dots \rangle} / W_{\text{tot}}$, waarbij $W_{\text{tot}} = \sum W_{\langle \dots \rangle}$ het totale aantal gewogen complexions is.

De gemiddelde energie van de moleculen A_i wordt gedefinieerd als:

$$E_i = \sum (\sum N_{ij} \epsilon_{ij}) W_{\langle \dots \rangle} / W_{\text{tot}} \text{ (over alle "complexions").}$$

De gemiddelde waarde van de gegeneraliseerde externe kracht X_k is: $X_k = \sum (i,j) N_{ij} (\partial \epsilon_{ij} / \partial x_k)$

- 2.14 De gemiddelde waarden kunnen nu met geavanceerde wiskundige technieken, gevonden door Darwin en Fowler, worden berekend. Deze technieken leiden tot de introductie van nieuwe parameters ϑ en ξ_i (zo veel als er molecuulsoorten A_i zijn).

Met betrekking tot deze parameters ϑ en ξ_i kan worden bewezen dat voor twee systemen A en B, waarvoor afzonderlijk parameters ϑ_A en ϑ_B , ξ_{Ai} en ξ_{Bj} zijn gedefinieerd, in geval voor het gecombineerde systeem AB geldt dat E_A en E_B variabel zijn onder de restrictie $E_A + E_B = E_{AB} = \text{constant}$, er voor het gecombineerde systeem een parameter ϑ_{AB} is gedefinieerd, waarvoor geldt $\vartheta_{AB} = \vartheta_A = \vartheta_B$. Wanneer bovendien een gemeenschappelijke component i van A en B variabel is onder de conditie $N_{Ai} + N_{Bi} = N_{ABi} = \text{constant}$, dan geldt bovendien $\xi_{Ai} = \xi_{Bi} = \xi_{ABi}$.

Voorts wordt afgeleid dat $(\ln \mathfrak{J})^{-1}$ een integrerende factor is voor $dE + \sum X_k dx_k$, onder voorwaarde dat het statistisch gewicht van de energietoestanden $\varepsilon_{ij}(x_1, x_2)$ onafhankelijk is van de externe coördinaten $x_1, x_2, \dots$. Op deze laatste voorwaarde kom ik in de volgende paragraaf terug.

- 2.15 Er is weer analogie tussen de fundamentele thermodynamische betrekkingen en statistisch-mechanische betrekkingen te constateren, waarbij de volgende correspondentie optreedt²⁹:

$$U = E$$

$$dA = \sum X_k dx_k$$

$$T = -(k \ln \mathfrak{J})^{-1}$$

$$S = k \ln W_{\text{tot}}$$

$$\mu_i = \xi_i \ln \mathfrak{J}$$

Voorts worden in Fowler's benadering de thermodynamische toestandsgrootheden gerelateerd aan de gemiddelden berekend over alle gewogen complexions en worden dus niet complexions van maximaal statistisch gewicht met de thermodynamische evenwichtstoestanden geïdentificeerd. De afzonderlijke complexions worden niet met thermodynamische toestanden verbonden en de entropie is dus slechts voor evenwichtstoestanden gedefinieerd. De grondslag voor de combinatorische berekening van het statistisch gewicht van de complexions bestaat uit uitspraken die noch uit de mechanica noch uit de mathematische statistiek voortvloeien. De uitspraak dat het statistisch gewicht van de energietoestanden onafhankelijk is van de externe variabelen of "adiabatische invariant" is, is door Ehrenfest¹² gevonden als voorwaarde die de afleiding van de vergelijking $TdS = dU - dA$ statistisch mechanisch mogelijk maakt. De uitspraak is het statistisch mechanische analogon van de existentie van adiabaten in de thermodynamische $U, x_1, x_2 \dots$ toestandruimte, en de beschrijving van adiabaten als curven van constante entropie.

- 2.16 De introductie van de quantummechanica binnen de statistische mechanica wordt in dit artikel niet besproken, omdat mij het overzicht ontbreekt. Het is duidelijk dat de quantummechanica aannamen van de statistische mechanica - met name over het statistisch gewicht van de energietoestanden - fundeert. In die zin is er weer een stap vooruit gedaan in het mechanistisch programma. Voorts is de discussie over het statistische karakter van quantummechanische uitspraken relevant. De consequentie van deze discussie voor ons probleem kan ik echter niet overzien^{16, 30, 35}.

3. Conclusies

3.1 Het mechanistisch programma dat de thermodynamica uit de wetten der mechanica en aannamen over de structuur der fysische systemen poogt af te leiden, is tot op heden niet geslaagd. In de loop van de geschiedenis heeft zich een nieuwe theorie gevormd, tussen de mechanica en de thermodynamica de "statistische" mechanica. De nieuwe theorie combineert de gegeneraliseerde mechanica van Hamilton en Lagrange met postulaten van statistische aard die hun rechtvaardiging vinden in de omstandigheid dat zij relaties tussen de statistisch-mechanische grootheden genereren, die een min of meer complete analogie vertonen met de fenomenologisch thermodynamische relaties. De analogie kan dan worden gespecificeerd in een aantal interpretatieregels voor, of correspondentieregels met, thermodynamische grootheden. Voorzover dit lukt kan de thermodynamica worden beschouwd als zijnde gereduceerd tot de statistische mechanica. Die reductie is echter triviaal als de extra postulaten die de statistische mechanica naast de mechanische postulaten moet aannemen, alléén worden ingevoerd om de thermodynamica te kunnen afleiden en tot niets méér in staat zijn. Dit laatste is evenwel niet het geval: de statistische thermodynamica is bijvoorbeeld in staat een aantal thermodynamische en chemische constanten op bevredigende wijze te berekenen en is dus op beperkte gebieden tot veel meer in staat dan de fenomenologische thermodynamica. Anderzijds is het toepassingsgebied van de statistische mechanica beperkter dan dat van de fenomenologische thermodynamica. Immers de eerste theorie moet zich noodgedwongen beperken tot eenvoudige systemen: permanente gassen, ideale kristallen etc. Voor deze systemen kan de statistische mechanica de thermodynamische relaties, en nog veel meer, met succes afleiden. De fenomenologische thermodynamica handelt daarentegen over systemen van onbeperkte complexiteit: stoommachines, electrochemische cellen, levende organismen. Ze kan dit omdat de theorie juist abstraheert van die complexiteit. De relatie tussen beide theorieën kan slechts worden gelegd voor het gemeenschappelijk toepassingsdomein en de uitspraak dat de thermodynamica tot de statistische mechanica is gereduceerd, heeft dus een beperkte geldigheid.

De vraag tenslotte of de statistische mechanica uit de mechanica is af te leiden, moet negatief worden beantwoord. Dat is ook de conclusie van een van de recentere handboeken, Münster's Statistical Mechanics (1969)³⁰, dat de axiomatiche grondslagen van de discipline tracht te expliciteren. De afleiding van de statistische mechanica uit de postulaten van de mechanica is onmogelijk zonder additionele axioma's: deze kunnen ofwel de vorm van

een (quasi-)ergodisch postulaat aannemen, ofwel uitspraken betreffen over het statistisch gewicht van toestanden of van volumina in de toestandsruimte. Alleen door toevoeging van dergelijke uitspraken kan een theorie worden geconstrueerd, die de gewenste analogie heeft met de fenomenologische thermodynamica.

- 3.2 Deze conclusies hebben belangrijke consequenties voor de didaktiek van beide theorieën. Waar de overlap tussen de beide theorieën zó beperkt is - en er geen sprake is van de afleiding van de een uit de andere, is een onafhankelijke introductie van de fenomenologische thermodynamica gewenst, zo niet noodzakelijk. De statistische mechanica die in zijn ontwikkeling en vormgeving bepaald is door het streven een mechanistische fundering van de thermodynamica te leveren, dient daarom ná de fenomenologische thermodynamica te worden geïntroduceerd. Daarbij is om didactische redenen een introductie in de quantumstatistische mechanica volgens de eenvoudige combinatorische methode - die de complexions van maximaal statistisch gewicht centraal stelt - te prefereren boven Fowler's benaderingswijze, omdat de complexiteit van diens mathematisch apparaat - zeker voor scheikundestudenten - de betekenis van de resultaten verhuult. Het is daarbij van groot belang om de statistische mechanica zonder de vroegtijdige introductie van thermodynamische vergelijkingen te ontwikkelen en de correspondentie met de fenomenologische thermodynamica door het expliciet formuleren van de interpretatieregels te genereren.

Het lijkt mij ongewenst om - zoals nogal eens gebeurt - de statistische mechanische parameters, $\mathfrak{J}$, $\xi_1, \dots$ en begrippen W_{tot} , resp. W_{max} , E , etc. in een zeer vroeg stadium te identificeren met de corresponderende thermodynamische grootheden en door het gebruiken van thermodynamische betrekkingen vervolgens een hybride theorie te constitueren: de statistische thermodynamica.

Hoewel een dergelijke handelswijze misschien praktisch nut kan hebben bij de afleiding van gewenste betrekkingen, kan zij aan de verdieping van inzicht in de statistische mechanica en de thermodynamica en aan het begrip voor hun complexe relaties in de weg staan. Ik pleit er niet voor om in het introducerend thermodynamica-onderwijs het grondslagenonderzoek aan de orde te stellen. Het gaat er mij om in het thermodynamica-onderwijs een benaderingswijze te kiezen, die inzicht geeft in de eigen aard en methodiek van de (fenomenologische) thermodynamica en de (statistische) mechanica en die de vragen oproept naar hun onderlinge relatie, vragen die men door grondslagenonderzoek en door wijsgerige analyse tracht te beantwoorden.

LITERATUUR

1. Boltzmann, Ludwig, Vorlesungen über Gastheorie. Leipzig 1896, 1898 (translation S. Brush, Lectures on Gastheorie, Berkeley 1964).
2. Born, M., Natural philosophy of cause and change, Dover Publications. New York, 1964.
3. Bridgman, P.W., The nature of thermodynamics 1941 (Harper Edition, New York, 1961).
4. Brush, S.G., Foundations of statistical mechanics 1845-1915, Archive for the History of Exact Sciences 5 (1967), 145-183.
5. H.A. Buchdahl, The concepts of classical thermodynamics. Cambridge 1966.
6. Callen, H.B., Thermodynamics, New York 1960.
7. Carathéodory, C., Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik. Mathematischen Annalen 67 (1909), 355.
8. Carathéodory, C., Ueber die Bestimmung der Energie und der absoluten Temperatur mit Hilfe von reversibelen Prozessen. Berliner Berichte (1925), 39.
9. Clark, Peter, Atomism versus thermodynamics. In: Colin Howson ed., Method and appraisal in the physical sciences. Cambridge 1976, p. 41-105.
10. Duistermaat, J.J., Energy and entropy as real morphisms for addition and order. Diss. Utrecht 1968.
11. Ehrenfest P. and T., Begriffliche Grundlagen der statistische Auffassung in der Mechanik. Encyclopädie der mathematischen Wissenschaften IV, 2, II, Heft 6, Leipzig 1912. (Herdruckt in Paul Ehrenfest Collected Scientific Papers. Ed. Martin Klein, Amsterdam 1959, p. 213-300.)
12. Ehrenfest, P., Zum Boltzmannschen Entropie-Wahrscheinlichkeits-Theorem. Phys. Z. 15 (1923), 543-550 (herdruckt in Paul Ehrenfest, Collected Scientific Papers, Martin Klein ed., Amsterdam 1959, p. 347-352).
13. Falk, G., Theoretische Physik II, Allgemeine Dynamik und Thermodynamik, Berlin 1968.
14. Falk G. and Jung, H., Axiomatik der Thermodynamik. In: 'Handbuch der Physik', Bd. III.2, p. 119-175. Berlin 1959.
15. Falk, G. and Ruppel, W., Energie und Entropie, Berlin 1976.
16. Fowler, R.H., Statistical mechanics. Cambridge 1929.
17. Gibbs, J. Willard, On the equilibrium of heterogeneous substances. Trans. Conn. Acad. 3 (1875-78), 108-248, 343-524.
Herdruckt in The scientific papers of J. Willard Gibbs, Dover Publications, New York 1961.
18. Gibbs, J. Willard, Elementary principles in statistical mechanics. 1902, Dover Edition, New York 1960.
19. Giles, H.B., Mathematical foundations of thermodynamics. Oxford 1964.

20. Haar ter, D., Elements of thermostatics. New York 1966².
21. Hoff van 't, J.H., Lois d'équilibre chimique dans l'état dilué, gazeux ou dissous. Svenska Vetenskap Akad. Handlingar 21 (1886), no 17.
22. Hornix, W.J., An axiomatization of classical phenomenological thermodynamics. Ph.D. Thesis, University College Cardiff 1970.
23. Hornix, W.J., The extension of classical phenomenological thermodynamics to open systems (the Chemical potential). Pure and Applied Chemistry 22 (1970) 237-242.
24. Jeans, J.H., The dynamical theory of gases. 1925⁴, Dover Edition, New York 1954.
25. Kuhn, Thomas S., Black-body theory and the quantum discontinuity. Cambridge 1978.
26. Landé, A., Axiomatische Begründung der Thermodynamik durch Carathéodory. In: Handbuch der Physik, Bd. IX, Theorien der Wärme. Berlin 1926.
27. Landsberg, P.T., Thermodynamics. New York 1961.
28. Landsberg, P.T., Remarks about classical thermodynamics. Am. J. Phys. 51 (1983) 842-845.
29. Lindsay, R.B. en Margenau, H., Foundations of physics. Dover Edition, New York 1957.
30. Münster, A., Statistical thermodynamics I. Berlin 1969.
31. Nagel, Ernest, The structure of science. London 1961.
32. Planck, M., Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. Leipzig 1913².
33. Reiss, Howard, A., Methods of thermodynamics. New York 1965.
34. Tisza, L., 1966, Generalized thermodynamics. Cambridge (Mass), 1966.
35. Tolman, Richard C., The principles of statistical mechanics. Oxford 1938.

Witte raaf of eendagsvlieg?

De filosofische achtergrond van
chemische onderzoeksprogramma's

door Bart Gremmen



WITTE RAAF OF EENDAGSVLIEG?

De filosofische achtergrond van chemische onderzoeksprogramma's

1. Inleiding.

Er zullen heel wat chemici zijn die bij het ter hand nemen van de onderhavige bundel zich verwonderd hebben afgevraagd wat chemie en filosofie met elkaar te maken hebben. In de chemische laboratoria, op de chemische instituten, in het chemieonderwijs, etc. is het verband moeilijk te vinden. Het lijkt erop alsof de chemie filosofie-arm is: in het chemische onderzoek en in de chemische publicaties speelt de (wetenschaps) filosofie geen rol. Deze visie hangt nauw samen met de algemeen aanvaarde opvatting dat juist de verzelfstandiging van de wetenschap van de filosofie tijdens de wetenschappelijke revolutie, het begin is geweest van de stormachtige ontwikkeling van de natuurwetenschappen. De meer recente geschiedenis van de chemie levert ons echter het materiaal om aan de filosofie-armoede van de chemie te twijfelen: A. Couper verwerpt in 1857 op filosofische gronden "de" chemische theorie van dat moment: de typentheorie van Gerhardt. Is Couper een witte raaf of een eendagsvlieg onder de chemici. In dit artikel zullen we de volgende stelling verdedigen: de filosofie-armoede van de chemie is slechts schijn; chemische onderzoeksprogramma's hebben wel degelijk een filosofische achtergrond.

*meta-
fietisch* → We zullen deze stelling nader uitwerken aan de hand van de totstandkoming van een van de fundamenteën van de structuurtheorie in de organische chemie rond 1858. Bijna tegelijk ontdekken A. Kekulé en A. Couper de eigenschap van koolstof om met koolstof ketens te vormen. Bij de analyse van deze historische case zullen we gebruik maken van de wetenschapsfilosofische conceptuele netwerktheorie, omdat we vastlopen met een wetenschapshistorische analyse, uitgaande van stromingen en theorieën uit de geschiedenis van de filosofie.

Toegespitst op de historische case willen we komen tot de volgende punten:

1. Kekulé's filosofische achtergrond kan door toepassing van de conceptuele netwerktheorie zichtbaar worden gemaakt, hoewel Kekulé nergens rechtstreeks naar die filosofische achtergrond in zijn artikel verwijst. Met andere woorden: Couper is geen witte raaf onder de chemici.
2. De filosofische inleiding van het artikel van Couper levert geen inhoudelijke bijdrage op en is ongebruikelijk. Met andere woorden: Couper is een eendagsvlieg onder de chemici.
3. De filosofische achtergrond van wetenschappelijke onderzoeksprogramma's kan zich in wisselwerking met de resultaten van het wetenschappelijke onderzoek wijzigen: de structuurtheorie ontstaat ondermeer door het wijzigen van de filosofische achtergrond van een variant van de typentheorie.

In het vervolg zullen we in paragraaf 2 filosofische en historische achtergrondsinformatie geven, in paragraaf 3 de analyse van de case geven en in paragraaf 4 behandelen we de reactie van Butlerov op het werk van Couper en Kekulé.

2. Filosofische en historische achtergrondsinformatie.¹

Het werk van Couper moet geplaatst worden tegen de achtergrond van de twee belangrijkste onderzoekstradities uit de organische chemie rond het midden van de 19^e eeuw: de radicaaltheorie en de typentheorie. We hanteren het begrip "onderzoekstraditie" met betrekking tot deze theorieën, omdat wij er van uitgaan dat we een reeks opeenvolgende theorieën met een aantal

dezelfde kenmerken kunnen aanwijzen.² We zien deze opeenvolgende theorieën als conceptuele netwerken: een hecht gerelateerde verzameling van begrippen. Aan de "rand" van het netwerk zijn de begrippen verbonden met de werkelijkheid. De begrippen die meer centraal gelocaliseerd zijn, hebben een grotere ordeningscapaciteit, maar zijn op indirecte wijze met de werkelijkheid verbonden. Een onderzoekstraditie is een conceptueel netwerk dat zich in de loop van de tijd wijzigt.

In de 18^e eeuw werd geen onderscheid gemaakt tussen anorganische en organische chemie. Na het einde van de 18^e eeuw groeide het aantal organische verbindingen zeer snel. De samenstelling van de verbindingen gaf men weer met behulp van elementaire formules. Nadat Liebig rond 1830 de elementairanalyse vervolmaakt had, was het opstellen van elementaire formules tot een betrekkelijk eenvoudige bewerking geworden. De vele formules moesten geordend worden. In de anorganische chemie boekte men resultaten met de begrippen "metaal", "zuur" en "base". Het lag voor de hand om de organische chemie naar analogie van de anorganische chemie te begrijpen. Berzelius werd een van de grondleggers van de radicaaltheorie. Een "radicaal" definieerde hij als een samengestelde groep die zich als een (metallisch) "element" gedraagt. De in de anorganische chemie reeds ontwikkelde dualistische beschouwingswijze werd verbonden met het radicaalbegrip: in een organische verbinding is een electro-positief gedeelte, radicaal genaamd, verbonden met een electro-negatief gedeelte. Het begrip "radicaal" neemt, binnen de onderzoekstraditie van de radicaaltheorie, een centrale plaats in binnen het conceptuele netwerk. Het radicaalbegrip heeft een grote ordeningskracht. Zo werden bijvoorbeeld in 1832 door de ontdekking van het benzoylradicaal door Liebig en Wöhler, benzaldehyd, benzoylchloride en benzoëzuur met elkaar verbonden. Dat centrale begrippen onder druk van onderzoeksresultaten veranderd worden, blijkt uit de geschiedenis van de radicaaltheorie: door de ontdekking van vrije radicalen (radicalen geïsoleerd uit bepaalde verbindingen) zoals aetyl en cacodyl veranderde de inhoud van het radicaalbegrip van een schijnbare nabootsing van een element, naar een apart bestanddeel in een verbinding, dat even goed als de elementen in vrije vorm kan bestaan.

Doordat de centrale begrippen veranderen, wordt er druk uitgeoefend op de theoretische randvoorwaarden die de begrippen in hun onderlinge relaties bepalen. M. Hesse noemt de theoretische randvoorwaarden coherentie condities. Coherentie condities ordenen het conceptuele netwerk. Volgens Hesse is het economieprincipe, een combinatie van eenvoud en efficiëntie, de meest belangrijke coherentie conditie bij de maximalisering van de ordeningskracht van conceptuele netwerken.

Maar er zijn grenzen aan de ordeningskracht van conceptuele netwerken en dan kan een nieuw conceptueel netwerk ontstaan. Voor de onderzoekstraditie van de radicaaltheorie vormde de inwerking van chloor op organische verbindingen een grensoverschrijdend probleem. Reeds in 1815 had Gay Lussac waargenomen dat in blauwzuur de waterstof volledig door chloor vervangen kan worden, waarbij chloorcyaan ontstaat. Dumas en Laurent kwamen op basis van analoge observaties tot de substitutistelling. Maar hoe kan een electro-positief element, zoals waterstof, vervangen worden door een electro-negatief element zoals chloor?

De onderzoekstraditie van de typentheorie was een poging om theoretisch rekenschap te geven van substitutieveerschijselen. In 1840 onderscheidt Dumas twee soorten typen: stoffen met hetzelfde aantal equivalenten (de symbolen die men hanteert stellen geen atoomgewichten voor maar equivalenten, $H=1$, $O=8$, $C=6$, waterstof= HO) en dezelfde fundamentele chemische eigenschappen, die hij chemische typen noemt; en de mechanische typen: stoffen met alleen hetzelfde aantal equivalenten. De typentheorie wordt in twee richtingen uitgewerkt: Laurent en Gerhardt komen op basis

van de chemische typen tot de "nieuwe" typentheorie van 1853 en Williamson en Odling komen op basis van de mechanische typen tot de "Engelse" variant van de typentheorie.

Beide richtingen stellen dat de organische verbindingen zijn af te leiden uit vier typen (de organische verbindingen kunnen formeel worden afgeleid uit enkele eenvoudige anorganische verbindingen door middel van substitutie van waterstof door andere atomen of atoomgroepen): water (H_2O), waterstof (H_2), chloorwaterstof (HCl) en ammoniak (NH_3).⁶ Enkele voorbeelden van het watertype:

$H\ O$	$C_2H_5\ O$	$C_2H_5\ O$	$CH_3\ O$
H	H	C_2H_5	C_2H_5
water	alcohol	ether	gemengde ether

Het molecuul werd door de aanhangers van beide richtingen als één geheel gezien, vandaar de naam "unitarisch" voor deze richtingen in de typentheorie. De formules zijn slechts reactieformules welke mogelijke omzettingen of vormingswijzen van de stof aangeven, maar niets zeggen over de inwendige bouw van het molecuul. Deze opvatting maakt deel uit van de filosofische achtergrond van de twee richtingen in de typentheorie. De filosofische achtergrond van wetenschappelijke onderzoekprogramma's bestaat uit coherentie condities. Deze coherentie condities ordenen het netwerk en hebben een heuristische functie.

Er zijn vier filosofische coherentiecondities: de logische, de ontologische, de kentheoretische en de methodologische coherentieconditie. De logische coherentieconditie betreft de aard van de relaties tussen de begrippen in het conceptuele netwerk en de verschillende manieren om het conceptuele netwerk te doorlopen en te veranderen. De ontologische coherentieconditie betreft de relatie tussen netwerk en werkelijkheid: welke begrippen zijn direct of indirect met de werkelijkheid verbonden. Het gaat hierbij bijvoorbeeld om de vraag naar het bestaan van atomen. De kentheoretische coherentieconditie betreft de vormen van kennis die toegestaan zijn, de opmerken van het conceptuele netwerk, etc.. De vraag of het mogelijk is om de samenstelling van verbindingen te kennen is kentheoretisch van aard. De methodologische coherentieconditie betreft de toegestane methoden. De inhoud van de vier filosofische coherentiecondities is een wetenschapsinterne aangelegenheid. De filosofische achtergrond speelt mee op de achtergrond van de alledaagse wetenschappelijke praktijk en wetenschappers houden zich bezig met de filosofische coherentiecondities met het oog op conceptuele netvorming. In de wetenschappelijke literatuur of laboratorium praktijk is de filosofische achtergrond doorgaans niet rechtstreeks aan te wijzen.

Kekulé, aanhanger van de Williamson-Odling richting, past het typebegrip aan. Dat is nodig omdat er een aantal verbindingen zijn onbekend die niet meer "passen" binnen het schema van de vier bestaande typen. Kekulé breidt de typentheorie uit met meervoudige en gemengde typen, waarbij men een verbinding afleidt van meermalen hetzelfde type of van twee verschillende typen tegelijk. Ook voegt hij een vijfde type toe aan de bestaande reeks: het moerasgastype (CH_4). Tegelijkertijd ontwikkelt Kekulé in zijn artikelen het atomigheidsbegrip (wat we nu valentie noemen). De ontwikkeling van de klassieke valentieleer zal later door Butlerov als één van de fundamenteën van de onderzoekstrategie van de structuurtheorie worden verzelfstandigd (vrij van de invloeden van de typentheorie). Maar het ontstaan van de klassieke valentieleer was voornamelijk te danken aan Frankland, een chemicus opgeleid in de traditie van de radicaaltheorie. In 1852 bracht Frankland

bij zijn onderzoek van organische metaalverbindingen voor het eerst het klassieke valentiebegrip naar voren. Hij wees erop dat individuele atomen van een zeker element zich door hun affiniteit steeds met hetzelfde aantal atomen van een bepaald element verbinden, onafhankelijk van het electrochemische karakter van het element. Maar omdat Frankland zijn resultaten presenteerde vanuit de achtergrond van de onderzoekstraditie van de radicaaltheorie, kreeg zijn werk binnen de typentheorie niet de volle aandacht. Binnen de radicaaltheorie kreeg hij die ook niet omdat zijn resultaten ingingen tegen het electrochemische dualisme.⁹ Kekulé voert in 1857 het atomigheidsbegrip terug op de atomen zelf en verdeelt de atomen in groepen al naar gelang hun atomigheid. Op basis van het atomigheidsbegrip ontwikkelt Kekulé wat hij noemt "chemische constitutie". Maar hij is dan wel gedwongen, door de introductie van een nieuw centraal begrip met een grote ordeningskracht, de filosofische coherentiecondities aan te passen.

De aanpassing van de filosofische coherentiecondities zullen we onderzoeken in een historische case waarin een tweede fundament van de latere structuurtheorie centraal zal staan: de bijna gelijktijdige ontdekking van de eigenschap van koolstof om met koolstof ketens te vormen door Kekulé en Couper. Kekulé krijgt, omdat zijn artikel een maand eerder werd gepubliceerd dan Couper, over het algemeen de prioriteit van de historici.¹⁰

Naast Kekulé en Couper wordt, voornamelijk door Russische historici, Butlerov genoemd als schepper van de structuurtheorie. In 1861 gebruikt hij als eerste het begrip "chemische structuur"¹¹, het centrale begrip dat de structuurtheorie een grote ordeningskracht verleent. Butlerov zelf zag zijn bijdrage niet in de schepping van de structuurtheorie (hij noemt Kekulé), maar in de verduidelijking en uitbreiding van de structuurtheorie. We zullen de reactie van Butlerov op de artikelen van Couper en Kekulé behandelen, omdat daarin de sprong van de "Engelse" variant van de typentheorie naar de structuurtheorie wordt gemaakt.

3. Kekulé en Couper en het ontstaan van de structuurtheorie.

In bijna alle leerboeken wordt Kekulé "de vader" van de structuurtheorie genoemd. Omstreeks 1858 zou hij de fundamenteën hebben gelegd voor wat nu het grote bouwwerk van de organische scheikunde is.¹² Het artikel van Kekulé wordt algemeen beschouwd als een goed voorbeeld van een artikel waarin, op basis van de nieuwste onderzoeksresultaten die toen ter beschikking stonden, zonder al te veel opsmuk, een bijdrage wordt geleverd aan de theorievorming. Maar het prestige van Kekulé wordt enigszins overschaduwd door de prestatie van Couper. Bijna tegelijk met Kekulé brengt Couper enkele centrale elementen uit de structuurtheorie naar voren.

Couper was een onervaren chemicus en kan daarom zijn ideeën niet onderbouwen met eigen onderzoeksresultaten. Hij claimt dat zijn "nieuwe" chemische theorie is af te leiden uit zijn filosofische uitgangspunten. Zijn artikel¹³ begint dan ook met een voor die tijd opvallende filosofische inleiding. Couper, die door de meeste historici als een curieuze eendagsvlieg wordt beschouwd, zou zich weleens kunnen ontpoppen als een witte raaf onder de chemici van zijn tijd, doordat hij op directe wijze het belang van de filosofische achtergrond van de chemie naar voren brengt. Hij zou hierdoor de "onfilosofische" Kekulé naar de kroon kunnen steken. Om meer zicht op deze punten te krijgen zullen we de artikelen van Kekulé en Couper in een wetenschapsfilosofische analys met elkaar vergelijken. Daartoe zullen we eerst de inhoud van de twee artikelen uit 1858 kort weergeven.

3.1. De artikelen van Kekulé en Couper.

Kekulé stelt dat de eenzijdige visie op chemische verandering de oorzaak is van een gebrek aan duidelijkheid in de chemische theorievorming.¹⁴ De typentheorie van Gerhardt is niet algemeen genoeg, omdat zij niet toegepast kan worden op alle chemische veranderingen en waar zij wel toegepast kan worden, gaat zij niet ver genoeg in de verklaring van de chemische veranderingen. De typentheorie geeft geen beeld van wat er gebeurt tijdens een chemische reactie. Volgens Kekulé trekken twee reagerende moleculen elkaar eerst aan door hun affiniteit, waarna ze wederzijds atomen uitwisselen door de chemische affiniteit van de individuele atomen.

Op basis van zijn visie op het proces van chemische verandering gaat Kekulé de begrippen "radicaal", "type" en "rationele formule" verduidelijken. Voor Kekulé zijn rationele formules niets anders dan reactieformules, geheel in overeenstemming met de traditie van de typentheorie. Doordat zij of de atoomgroepen die onaangetast blijven in de reactie (de radicalen) of de samenstellende delen die een rol spelen in vaak terugkerende veranderingen (de typen) weergeven, zijn zij bedoeld om een beeld te geven van de chemische aard van een verbinding. Een formule is rationeel als zij bepaalde veranderingen van een verbinding uitdrukt. De meest rationele formule is die welke het grootste aantal veranderingen tegelijk uitdrukt.

Het hangt van de aard van de atomen af die bij elkaar in de buurt zijn en van de aard van de reagerende verbinding of een atoomgroep de rol van radicaal vervult. Koolstof heeft de atomiciteit van vier en kan zich met koolstof verbinden. Kekulé wijst erop dat in koolstofvrije verbindingen (b.v. benzeen) de koolstof in een meer compacte vorm aanwezig moet zijn, dan bij koolstofarme verbindingen, waarin de koolstofatomen op een "eenvoudige", symmetrische manier aanwezig zijn. Uit bovenstaande overwegingen leidt Kekulé een classificatie van koolstofverbindingen af.

Couper opent zijn artikel¹⁵ met een uitgebreide filosofische inleiding, waarin hij zich enerzijds afzet tegen de typentheorie van Gerhardt en anderzijds tegen de radicaaltheorie, om vervolgens zijn eigen uitgangspunten te formuleren. Couper geeft hiervoor de volgende argumentatie:

"The end of chemistry is its theory. The guide in chemical research is a theory. It is therefore of the greatest importance to ascertain whether the theories at present adopted by chemists are adequate to the explanation of chemical phenomena, or are at least, based upon the true principles which ought to regulate scientific research." (cursivering van Couper (BG))¹⁶

Couper roemt de typentheorie van Gerhardt om haar diepe inzicht en de logische en consequente manier waarop zij ontwikkeld is. Een theorie moet voldoen aan twee condities volgens Couper: zij moet bewezen hebben empirisch en filosofisch waar te zijn. Voor het grootste gedeelte is de typentheorie van Gerhardt empirisch waar. De filosofische conditie verlangt van een theorie dat zij het grootste aantal feiten op de meest eenvoudige manier verklaart en valt uiteen in drie aspecten: de extensie van een theorie, de verklaring die de theorie van de feiten verschaft en de manier van verklaren. De typentheorie van Gerhardt vergelijkt vanuitten bepaald gezichtspunt iedere verbinding met alle andere verbindingen. Hierin ligt de waarde van de theorie, maar het gezichtspunt van waaruit vergeleken wordt is onwaar. Zij verklaart helemaal geen feiten volgens Couper, omdat zij gebaseerd is op een verkeerd principe: begin met een generalisatie en deduceer daaruit alle bijzondere gevallen. Het tweede en het derde aspect van de filosofische

conditie blijken onvervuld. De generalisatiemethode van Gerhardt leidt tot de ontkenning van de moleculaire constitutie en als men dat toestaat kan men beter ophouden met het beoefenen van de chemie, stelt Couper.

Na de typentheorie van Gerhardt onderzoekt Couper de radicaaltheorie. Couper vindt dat de radicaaltheorie schadelijk is voor de wetenschap omdat zij het wetenschappelijke onderzoek tegenhoudt door de notie van quasi-elementen (de radicalen), die een onbekende en onverklaarbare kracht bevatten, aan te hangen. Men moet vasthouden aan het eerste principe dat het geheel louter de optelsom der delen is. Daarom moet men de radicalen zien als afgeleiden, die geen geheime kracht bevatten. De eigenschappen die de quasi-elementen bezitten zijn een directe consequentie van de eigenschappen van de individuele elementen waaruit zij zijn opgebouwd. Ook vragen de aanhangers van de radicaaltheorie zich niet af hoe de twee delen van een samengestelde verbinding met elkaar verbonden zijn.

Na deze kritiek op de typentheorie van Gerhardt en de radicaaltheorie zet Couper zijn eigen, naar zijn zeggen meer rationele, theorie van de chemische verbinding uiteen. Hij stelt dat alles afhangt van de onderzoeksmethode, die altijd hetzelfde moet zijn. Het principe dat al het onderzoek moet leiden is dat men door moet gaan met analyseren totdat men geen eenvoudiger bouwstenen kan vinden. Van de alsdus gevonden elementen bestudeert men de eigenschappen en de krachten. Als men alle eigenschappen en krachten van de individuele elementen kent, dan is het mogelijk om de constitutie van de verbindingen, die de synthese vormen van de elementen, te kennen. Uit dit onderzoeksprincipe volgen noodzakelijk drie andere principes:

1. dat men de scheikunde als één geheel op moet vatten;
2. dat men elke bekende verbinding moet onderzoeken op de aard, de functies en de eigenschappen van elk element, waaruit het bestaat in alle verschillende omstandigheden en aspecten;
3. dat men de algemene principes en eigenschappen van alle elementen moet achterhalen.

Vervolgens maakt Couper een onderscheid tussen twee soorten affiniteit: "affinity of degree" en "elective affinity":

"By affinity of degree, I mean the affinity that one element exerts upon another with which it combines in several definite proportions. I call elective affinity that which different elements exert with different intensities upon one another."¹⁷

Koolstof heeft een andere "elective affinity" dan alle andere elementen: koolstof verbindt zich met een even aantal waterstofatomen en koolstof verbindt zich met koolstof. Couper stelt dat deze twee eigenschappen van koolstof voldoende zijn om de gehele organische chemie te verklaren en tevens de opeenhoping van moleculen in organische verbindingen te verklaren. Hij geeft als voorbeelden van koolstof-koolstof verbindingen: alcohol, glycol, oxaalzuur, etc..¹⁸

3.2. Wetenschapsfilosofische analyse.

Door de historici zijn vooral de overeenkomsten tussen het artikel van Kekulé en het artikel van Couper naar voren geschoven: chemische formules moet men ontleden tot de elementen, de vierwaardigheid van koolstof en de koolstof-koolstof binding. Maar er zijn ook duidelijke verschillen aan te wijzen:

1. Couper geeft koolstof een centrale plaats door te stellen dat de twee eigenschappen van koolstof die hij beschrijft voldoende zijn

om de gehele organische chemie te verklaren. Deze visie speelt een grote rol bij het opstellen van formules;

2. Couper gaat veel verder dan Kekulé door voorbeelden te geven van compleet uitgewerkte structuren die veel overeenkomst vertonen met de huidige formules;
3. Couper's stijl is eigennuttig; met zijn filosofische inleiding schrikt hij de meeste chemici af en wekt hij ergernis met zijn bewering een "nieuwe" chemische theorie te presenteren. Kekulé presenteert zijn ideeën in een voor die tijd in de vaktijdschriften gebruikelijke stijl. Hij zet een reeks algemeen gewaardeerde publicaties voort in het kader van de belangrijkste onderzoekstraditie van dat moment: de typentheorie.

Om de filosofische posities van Kekulé en Couper te kunnen vergelijken moeten we een karakterisering geven van de filosofische achtergrond van de artikelen. Couper verwijst in zijn artikel naar het Common Sense realisme en naar het rationalisme. De common sense opvattingen zijn de meest elementaire opvattingen, waarmee men de waarheid van andere opvattingen kan beproeven. De waarheid van de common sense opvattingen moet aangenomen worden. Als men van een opvatting kan laten zien dat zij absurd is, of absurde consequenties heeft, dan gaat die opvatting in tegen de common sense.¹⁹ In Couper's artikel kunnen we de invloed van de common sense visie terug vinden waar hij stelt dat, als men de generalisatiemethode van Gerhardt toepast op alledaagse gebeurtenissen, zal blijken dat het een absurd principe is.

"But a principle which common sense brands with absurdity, is philosophically false and a scientific blunder."²⁰

Het rationalisme van Couper blijkt in het artikel onder meer uit de volgende zes punten:

1. de nadruk op de theorie als doel en gids van de wetenschap;
2. de nadruk op verklaring;
3. een verklaring moet gebaseerd zijn op ware principes die het wetenschappelijke onderzoek moeten sturen;
4. het afwijzen van inductieve generalisatie;
5. het afwijzen van de verwijzing naar geheimzinnige krachten;
6. het principe dat men door moet gaan met analyseren tot dat men geen eenvoudiger elementen meer kan vinden."²¹

Kekulé gebruikt in zijn artikel geen begrippen die rechtstreeks verwijzen naar de filosofie. We kunnen daarom de filosofische opvattingen van Kekulé en Couper niet met elkaar vergelijken op basis van een rechtstreekse verwijzing naar de filosofie, zoals dat gebruikelijk is in het wetenschapshistorische onderzoek naar de rol van de filosofie in de wetenschap. We zullen daarom de verschillende posities van de beide auteurs met elkaar confronteren door er van uit te gaan dat de verschillen in opvatting tot stand komen door een andere inhoudelijke invulling van de vier filosofische coherentiecondities. We zullen dit laten zien aan de hand van een door A. Rocke opgemerkte inconsistentie in het artikel van Kekulé.²²

In zijn poging een eenduidige interpretatie te geven van de bijdrage van Kekulé aan de tot stand koming van de structuurtheorie wijst Rocke op een algemeen bekend raadsel onder historici van de organische chemie:

"We have already brought attention to the puzzling inconsistency of the footnote in the 1858 paper which appeared to deny the possibility of the determination of chemical constitutions from the study of chemical reactions."²³

In een lange voetnoot bij de opmerking dat een en dezelfde verbinding tot verschillende typen kan behoren, zet Kekulé zich af tegen degenen die de rationele formules zien als constitutie formules; de absolute plaats van de atomen in een verbinding aangevende.²⁴ Kekulé kiest partij voor de positie van Gerhardt: rationele formules zijn niets anders dan reactie formules. Op deze wijze ontkent Kekulé de mogelijkheid tot bepaling van de constitutie op basis van de studie van reacties, terwijl hij in de rest van het artikel de mogelijkheid aangeeft om de chemische constitutie te bepalen.

Gerhardt zette zich af tegen de aanhangers van de radicaaltheorie, die kentheoretisch gezien realisten waren. Realisme betekent in dit verband: kennis van de werkelijke, absolute constitutie van de verbindingen is mogelijk en kan weergegeven worden door rationele formules. Gerhardt levert kentheoretische kritiek op deze visie door te benadrukken dat kennis van de veranderingsprocessen van verbindingen, de enige kennis waarover we in de chemie beschikken, niets kan vertellen over de positie van de atomen in stabiele en onveranderlijke verbindingen.

Kekulé neemt de kentheoretische kritiek van Gerhardt over, maar trekt er andere ontologische consequenties uit: men moet een onderscheid maken tussen de chemische en de fysische aspecten van de werkelijkheid. Chemisch gezien bestaat de werkelijkheid uit reacties. De chemische begrippen "atomiciteit", "type" en "radicaal" zijn methodologisch gezien, tot stand gekomen door de bestudering van chemische reacties. Het is onmogelijk om kennis te verkrijgen van de absolute positie van de atomen op basis van chemische reacties; dat kan alleen door een vergelijkende studie van de fysische eigenschappen van stabiele verbindingen. Chemische constitutie (topologie in moderne terminologie) is dus wel degelijk mogelijk en moet onderscheiden worden van fysische constitutie (absolute positie van de atomen). Chemische constitutie vormt de basis voor de chemische classificatie van de verbindingen.

Kekulé's atomiciteitsbegrip lijkt op het eerste gezicht op het affiniteitsbegrip van Couper, maar is relationeel van aard en betreft geen eigenschap zoals bij Couper. Het atomiciteitsbegrip bij Kekulé beschrijft de mogelijkheid die een bepaald atoom heeft om deel te nemen aan de relaties tussen atomen in een reactie. Hij gebruikt hiervoor in het eerdere artikel van 1857 de term "Verwantschaftsgrösse".²⁵ Affiniteit is bij Couper een eigenschap van de elementen waarmee de chemische veranderingen verklaart worden. Couper's opvattingen kunnen we realistisch (in filosofische zin) noemen. Zijn opvattingen sluiten meer aan bij de realistische opvattingen van de aanhangers van de radicaaltheorie, dan bij de instrumentalistische opvattingen van de aanhangers van de typentheorie. De opvattingen van Kekulé sluiten aan bij de gematigd-instrumentalistische van de "Engelse" variant van de typentheorie.²⁶

Doordat Kekulé de kentheoretische kritiek van Gerhardt op een andere manier ontologisch verwerkt, kan hij volstaan met het ontwerpen van een constitutietheorie op basis van zijn visie op het proces van chemische verandering. Uit zijn constitutietheorie kan hij een classificatie van koolstofverbindingen afleiden. Gerhardt moest zijn classificatiesysteem van verbindingen rechtstreeks afleiden uit de reacties. Kekulé schept door zijn constitutietheorie de mogelijkheid tot een realistische interpretatie van de latere structuurtheorie.

De inconsistentie die Rocke meent op te merken in een voetnoot van het artikel van Kekulé uit 1858 verdwijnt als we de opmerkingen van Kekulé beschouwen als een poging om de filosofische coherentiecondities

van de "Engelse" variant van de typentheorie aan te passen aan de invoering van nieuwe centrale begrippen in het conceptuele netwerk, die op basis van recente onderzoeksresultaten tot stand zijn gekomen. Het gaat het bestek van dit artikel te boven om in extenso aan te geven hoe de nieuwe begrippen tot stand zijn gekomen.

Couper brengt zijn filosofisch geschut in stelling om kritiek te kunnen leveren op bestaande tradities en om zijn eigen theorie te funderen. De aanval op de typentheorie van Gerhardt berust bijna geheel op de stelling dat zij geen verklaring voor de feiten biedt. Maar de kritiek van Couper treft geen doel omdat Gerhardt juist vanuit zijn instrumentalistische positie de mogelijkheid tot verklaring in de chemie had laten varen. Couper gaat niet in tegen deze achtergrond, door b.v. aan te tonen dat ook Gerhardt niet zonder verklaringen kan en er op indirecte wijze toch gebruik van maakt bij het verkrijgen van zijn resultaten. Het is voor Couper anders moeilijk te verklaren hoe de volkomen absurde en filosofisch onware generalisatiemethode van Gerhardt toch empirisch waar kan zijn. Daar komt bij dat de kritiek van Couper op Gerhardt niet nieuw was. Laurent, Williamson en Kekulé hebben de theorie van Gerhardt bekritiseerd. De aanval op de radicaaltheorie berust op de stelling dat de radicalen quasi-elementen zijn, die een geheimzinnige kracht bevatten. Maar Couper geeft zelf ook geen definitie van de aard van zijn affiniteit en we kunnen daarom stellen dat de aard van de affiniteit die Couper hanteert even geheimzinnig is als de door hem niet nader aangeduide geheimzinnige kracht van de radicaaltheorie. De filosofische uitgangspunten die Couper formuleert gaan voor zijn eigen theorie niet op en daarmee komt de kritiek op andere tradities in de lucht te hangen.

Couper stelt dat alles afhangt van de methode die men hanteert, maar zijn eigen ontdekkingen (de theoretische overeenkomsten met Kekulé) worden niet door Couper afgeleid uit de drie principes die hij in hetzelfde artikel noemt. Couper formuleert het als volgt:

"It has been found that there is one leading feature..."²⁷
Slechts de tweede eigenschap van koolstof, dat koolstof zich met koolstof tot ketens kan verbinden, claimt Couper voor zichzelf.

4. De reactie van Butlerov op de artikelen van Kekulé en Couper

Alexander Mikhailovitch Butlerov werkte in 1857/58 tijdens zijn studieperiode in het laboratorium van Wurtz te Parijs, samen met Couper. Na het verschijnen van het artikel van Couper stuurde Butlerov zijn opmerkingen hierover naar Liebigs Annalen.²⁸ Hij begint zijn kritiek met enkele opmerkingen over de filosofische positie van Couper. Volgens Butlerov is het ontdekken van wetenschappelijke wetten, gebaseerd op empirische feiten, het doel van de wetenschap. Theorieën komen bijna spontaan op bij de bestudering van wetenschappelijke wetten en zijn daarom noodzakelijk waar, in zoverre als ze op die wetten betrekking hebben. Als theorieën elkaar vervangen, is dat een kwestie van algemeenheid. De vervangende theorie is gebaseerd op meer wetten dan de theorie die vervagen wordt, maar beide zijn ze even waar. Couper is te ver gegaan in zijn complete afwijzing van de theorie van Gerhardt. Maar Butlerov is het niet helemaal eens met Gerhardt, omdat Butlerov stelt dat men de betekenis van sommige eigenschappen van de elementen in de vorming van verbindingen kan beoordelen. Hoewel veel theoretische inzichten van Couper analoog zijn aan die van Kekulé, geeft Butlerov de prioriteit aan Kekulé op grond van de eerdere publicatie.

Uit het commentaar dat Butlerov levert op Couper komt naar voren dat zijn filosofische positie empiristisch genoemd kan worden. Hij gaat uit

van de empirische feiten. Het doel van de wetenschap is te komen tot wetten. De theorie is secundair en steunt op de wetten, die tot stand komen door middel van inductieve generalisatie van de feiten. Theorieën komen spontaan op bij de bestudering van wetten. De filosofische positie van Butlerov sluit aan bij de filosofische positie van Kekulé, wat in zijn lezing van 1861 nog duidelijker naar voren komt.

In 1861 bezocht Butlerov Duitsland, waar hij een lezing hield voor de chemische sectie van de 36^e bijeenkomst van de Versammlung deutscher Naturforscher und Aertzte te Speyer.²⁹ Butlerov prijst Gerhardt om zijn afwijzing van de hypothetische beschouwingen in de organische chemie en om zijn omdat hij de feiten op de voorgrond plaatst. In samenhang met de theorie van Gerhardt hebben zich de begrippen "atoom", "molecuul" en "equivalent" ontwikkeld en zijn tot grootheden geworden die een natuurlijke vergelijking toelaten. Butlerov geeft de volgende punten van kritiek op Gerhardt:

1. één en dezelfde verbinding kan niet meerdere rationale formules hebben;
2. de "Reste" (onaangetaste delen van een verbinding na een reactie) zijn door middel van gecompliceerde processen tot stand gekomen en men kan daarom twijfelen aan het bestaan van homologe reeksen (een reeks koolstofverbindingen beginnend bij een "rest" met telkens een (of meer) atoom meer);
3. Het gebruik van gemengde typen, noodzakelijk om meer gecompliceerde verbindingen weer te geven, is moeizaam en onelegant;
4. de schrijfwijze van de typentheorie houdt alleen rekening met bepaalde reacties.

De theorie van Kekulé is de uitwerking van het oude idee van mechanische typen,³⁰ omdat het begrip "atomigheid" in samenhang met de mechanische typen duidelijker naar voren komt, maar het is algemener. Met Kekulé maakt Butlerov het onderscheid tussen fysische- en chemische atomen. Hij laat de fysische atomen buiten beschouwing en stelt dat de chemische atomen over een bepaalde chemische kracht beschikken waarmee ze deelnemen aan de vorming van een verbinding.³¹ Butlerov is echter geen gematigd instrumentalist, maar een gematigd realist, omdat hij de atomiciteit als een eigenschap, een bepaalde chemische kracht, van de chemische atomen ziet.

In zijn lezing gebruikt Butlerov voor de eerste keer het begrip "chemische structuur": de chemische samenhang tussen de chemische atomen in een verbinding. Het is mogelijk om de chemische structuur te beoordelen omdat men b.v. de invloed van meeratomige bestanddelen, die de een-atomige bestanddelen samenbinden, kan beoordelen. De bestudering van de synthese is volgens Butlerov de beste manier om de chemische structuur te leren kennen, maar ook andere reactie kunnen bijdragen tot de kennis van de chemische structuur. Butlerov vat de structuurtheorie, zonder verwijzing naar de typentheorie, in acht punten samen:

1. elk atoom heeft een bepaalde en begrensde chemische affiniteit;
2. de affiniteit kan wisselen in intensiteit, waardoor "primaire"-, "secundaire"-, etc., affiniteiten ontstaan;
3. een atoom kan actief zijn met een even of een oneven aantal affiniteitseenheden;
4. het aantal vrije atomen is altijd even;
5. bij elke reactie zijn op zijn minst 4 affiniteitseenheden betrokken;
6. directe additie komt alleen voor als het totaal van de vrije affiniteitseenheden van de verbindingen even is;
7. polyatoische elementen kunnen zich verbinden met polyatomische elementen;

8. het bestaan van verbindingen met vrije affiniteitseenheden is mogelijk.

Als we de chemische structuur in een formule uitdrukken, hebben we werkelijk rationele formules. Butlerov maakt de beschouwingen van Kekulé vrij van de invloeden van de typentheorie traditie, door in plaats van het begrip "type" het begrip "chemische structuur" te introduceren en affiniteit te zien als een middel om de chemische structuur van een verbinding te bepalen.

Het is duidelijk dat:

"...Butlerov's 1861 speech contained nothing that Couper and Kekulé had not introduced before this time, as Butlerov himself recognised and stressed."³²

Maar dat neemt niet weg dat Butlerov degene is geweest die de sprong heeft gemaakt van de onderzoekstraditie van de typentheorie naar de onderzoekstraditie van de structuurtheorie.

Op het einde van de zijn lezing komt Butlerov terug op zijn kritiek op Couper:

"Ich muss sogar bemerken, dass der Anschauung und der Formeln von Couper, dessen zu absolute und zu exclusive Schlüsse ich zur Zeit bestritt, ein ähnlicher aber nicht hinreichend klar aufgefasster und ausgedrückter Gedanke zu Grunde lag. Im vorstehenden wollte ich nur aussprechen, dass es Zeit wäre, die Idee der Atomigkeit und der chemischen Struktur in allen Fällen und ganz frei von der typischen Anschauung, als Grundlage für die Betrachtung der chemischen Constitution anzuwenden und dass dieselbe ein Mittel, der jetzigen unbehaglichen Lage der Chemie abzuhelpen, an der Hand zu geben scheint."³³

We kunnen stellen dat hiermee de onderzoekstraditie van de structuurtheorie in 1861 als een zelfstandige traditie naast de radicaal- en typentheorie traditie's op gang is gekomen met een eigen filosofische achtergrond. In de loop van de jaren zestig werd de structuurtheorie steeds realistischer, vooral door de publicatie van de benzeentheorie in 1865 door Kekulé en de oplossing van het probleem van de plaatsbepaling door Körner in 1874.³⁴

5. Conclusies.

De indruk van filosofie-armoede in de chemie is slechts schijn. Met behulp van de conceptuele netwerktheorie kunnen we de filosofische achtergrond van wetenschappelijke onderzoeksprogramma's zichtbaar maken. We kunnen een drietal functie onderscheiden die de filosofische achtergrond vervult:

1. een legitimerende functie: de filosofische achtergrond wordt gebruikt om het wetenschappelijke onderzoek vooraf of achteraf te rechtvaardigen door het predicaat "wetenschappelijk" aan te brengen. Zij wordt ook gebruikt om wetenschappelijke tegenstanders een hak te zetten, door hun onderzoek als onwetenschappelijk te brandmerken (de filosofische achtergrond als demarcatiemiddel³⁵); (zie b.v. de kritiek van Butlerov op Couper)
2. een ordenende functie: de filosofische achtergrond van een conceptueel netwerk ordent het netwerk. Men kan b.v. de resultaten van wetenschappelijk onderzoek op een zodanige wijze ordenen dat zij de conclusies vormen van een deductieve redenering, terwijl ze op een geheel andere wijze verkregen werden. (zie b.v. de presentatie van de resultaten van Couper)

3. een heuristische functie: de filosofische achtergrond geeft een bepaalde leidraad bij het wetenschappelijke onderzoek. Bepaalde richtingen worden uitgesloten of juist uitgekozen. (zie b.v. de opvatting van Gerhardt dat we de constitutie van verbindingen niet kunnen kennen)

Bovenstaande stellingen zijn verduidelijkt aan de hand van een wetenschapsfilosofische analyse van de publicaties van Kekulé, Couper en Butlerov over enkele centrale onderdelen van de structuurtheorie. Kekulé trekt op een andere manier de kentheoretische kritiek van Gerhardt op de radicaaltheorie door op ontologisch niveau en ontwerpt een classificatiesysteem voor organische verbindingen op basis van chemische constitutie. Couper's uitgebreide filosofische inleiding levert geen inhoudelijke bijdrage aan de tot stand koming van zijn "nieuwe" chemische theorie. Zijn kritiek op andere onderzoekstradities slaagt maar ten dele. De benadering van Couper is uitzonderlijk voor de chemische vaktijdschriften van het midden van de 19^e eeuw. Zijn filosofische opleiding is zonder twijfel de reden geweest voor deze presentatiewijze. Couper is geen witte raaf, maar een eendagsvlieg onder de chemici. De filosofische achtergrond van de structuurtheorie heeft zich van een gematigd-instrumentalisme gewijzigd in een gematigd-realisme door een wisselwerking met het wetenschappelijke onderzoek. Ook in de chemie van de 20^e eeuw hebben onderzoekstradities een filosofische achtergrond. Voorbeelden hiervan zijn in de onderhavige bundel te vinden.³⁶

Noten.

1. Paragraaf 2 is voornamelijk gebaseerd op M. Hesse (1974), Hfst. 1 en 2; M. Hesse (1980), Hfst. 5; Law en Lodge (1984), Hfst. 1 t/m 8; Russell (1971); Benfey (1963), introduction p. 1 t/m 13.
2. Zie Koningsveld (1976/1977) voor een eenvoudige inleiding en Derksen (1980) voor een gedetailleerde bepreking met kritiek.
3. M. Hesse (1974), p. 52.
4. Gay Lussac (1815).
5. Dumas (1840).
6. Zie Rocke 1975).
7. Kekulé (1857).
8. Frankland (1853).
9. Kekulé (1857).
10. Kekulé (1858) en Couper (1858).
11. Butlerov (1861).
12. Zie b.v. Russell (1971), p. 134 voor een evaluatie van deze claim.
13. De eerdere Franse versie (Couper (1858a) heeft geen filosofische inleiding.
14. Kekulé (1858).
15. Herdrukt in Benfey (1963), p. 137 t/m 150.
16. Benfey (1963), p. 136
17. Benfey (1963), p. 132
18. Couper gebruikt in zijn artikel voor het eerst formules die lijken op de heden ten dage gehanteerde structuurformules.
19. Zie Grave (1967).
20. Benfey (1963), p. 138.
21. Zie Williams (1967).
22. Rocke (1975), p. 290.
23. Rocke (1975), p. 307.
24. Benfey (1963), p. 147.

25. Benfy (1963), p. 133.
26. Wetenschappelijk realisme stelt dat de theoretische termen in een theorie verwijzen naar een "diepere" laag van de werkelijkheid. Het wetenschappelijk instrumentalisme stelt daarentegen dat de theoretische termen niet naar de werkelijkheid verwijzen en slechts fungeren als verkorte economische schrijfwijze, als instrument bij het hantezen van empirische data. Voor meer informatie zie Derksen (1980), Hfst. 3.
27. Couper (1858).
28. Rocke (1975), p. 347 t/m 354; Butlerov (1859).
29. Butlerov (1861).
30. Dumas (1840).
31. Butlerov (1861), p. 553.
32. Rocke (1975), p. 363.
33. Butlerov (1861), p. 560.
34. Kekulé (1865) en Körner (1874).
35. Zie voor een bespreking van het demarcatieprincipe: Derksen (1980), Hfst. 2.
36. Zie b.v. de artikelen van P. v.d. Vet en H. Vermeeren.

Literatuur.

- Benfy, O.T., (1963), *Classics in the theory of chemical combination*, New York: Dover.
- Butlerov, A.M., (1859), *Annalen*, 110, pp. 51-66.
- Butlerov, A.M., (1861), "Einiges über die chemische Structur der Körper", *Zeitschrift für Chemie*, 4, 1861.
- Couper, A.S., (1858a), "Sur une Nouvelle Théorie Chimique", *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 46, 1157-1160, 1858.
- Couper, A.S., (1858b), "On a New Chemical Theory", *The Philosophical Magazine and Journal of Science*, 4, 16, 104-116, 1858.
- Derksen, A.A., (1980), *Rationaliteit en Wetenschap*, Assen: Van Gorcum.
- Dumas, (1840), *Annalen*, 33, 259, 1840.
- Edwards, P., (1967), *The Encyclopedia of Philosophy*, New York: Macmillan.
- Gay Lussac, (1815), Zie: Kopp, H., *Geschichte der Chemie*, Brunswijk, 1843, deel 4, p. 320.
- Gerhardt, Ch., (1853), *Annalen* 87, 149, 1853.
- Grave, S.A., (1967), "Common Sense", in: Edwards (1967), pp. 155-160.
- Hesse, M., (1974), *The Structure of Scientific Inference*, London: Macmillan.
- Hesse, M., (1980), *Revolutions and Reconstructions in the Philosophy of Science*, Brighton: The Harvester Press.
- Kekulé, A., (1857), *Annalen*, 104, 129, 1857.
- Kekulé, A., (1858), "Über die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs", *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 106, 129-159, 1858.
- Kekulé, A., (1865), *Bulletin de la Société chimique de France*, 1865, 2, 3, 98.
- Koningsveld, H., (1976/1977), *Het verschijnsel wetenschap*, Meppel: Boom.
- Körner, W., (1874), *Gazetta Chimica Italiana*, 4, 305, 1874.
- Law, J. & Lodge, P., (1984), *Science for Social Scientists*, London: Macmillan.

- Rocke, A., (1975), *Origins of the Structural Theory in Organic Chemistry*, London: University Microfilms International, 1982.
- Russell, C.A., (1971), *The history of Valency*, Leicester: Leicester University Press.
- Williams, B., (1967), "Rationalism", in: Edwards (1967), pp. 69-75.