

LA HIPÓTESIS DE AVOGADRO Y LA TRAMPA DE DUHEM

Avogadro publicó su famosa hipótesis de los gases en 1811¹, pero pasaron unos 50 años antes de que la hipótesis fuera ampliamente aceptada por los químicos. Hay muchas razones por la aceptación tardía de la hipótesis de Avogadro (ver, en particular, Nash² y Knight³). Este artículo repasa el papel de algunos químicos en la historia de la aceptación tardía de esta hipótesis. Las experiencias de estos químicos son historias de casos de lo que es llamado la "trampa de Duhem", que puede ser una causa importante de error en la comprobación de hipótesis.

Por el contrario, veremos que los físicos, cuando empezaron a desarrollar la teoría cinética de los gases, fueron menos propensos a caer en esta trampa, y se inclinaron más fácilmente a aceptar la hipótesis de Avogadro.

Estas historias de casos son interesantes en sí mismas, y también lo son porque ilustran algunos problemas importantes y posibles callejones sin salida en la comprobación de hipótesis. Así, ilustran algunos rasgos significativos del crecimiento y la estructura de las teorías científicas.

La trampa de Duhem

Pierre Duhem no solo fue un distinguido físico e historiador de la ciencia, sino también un pensador muy original en la filosofía de la ciencia, donde es más conocido por describir los problemas de la comprobación de hipótesis. Duhem sostenía que, en las ciencias físicas, un experimento nunca pone a prueba una sola hipótesis, sino una conjunción de varias hipótesis. Así, si el resultado experimental es contrario a una predicción que se dedujo correctamente a partir de las hipótesis, puede ser difícil decidir qué hipótesis son erróneas⁴. En realidad, Duhem exagera la dificultad de poner a prueba una sola hipótesis, pero tuvo una idea importante. Es apropiado nombrar en su honor la siguiente trampa en la comprobación de hipótesis.

Supongamos que un científico está interesado en poner a prueba una hipótesis H , y supongamos que ha deducido una predicción observacional a partir de H en conjunción con algunas otras hipótesis, que se llamarán "hipótesis auxiliares". Supongamos además que cree que todas las hipótesis auxiliares son ciertas. Si H es realmente verdadera y una o más hipótesis auxiliares son falsas, entonces puede obtener un resultado observacional negativo y concluir (erróneamente) que H ha sido falseada por el experimento. *La trampa de Duhem es la posibilidad de cometer este tipo de error.*

En lo que sigue, se toman como verdaderas la hipótesis de Avogadro y algunas hipótesis auxiliares que se aceptan hoy en día. A continuación, los casos descritos ilustrarán la trampa de Duhem. Debe entenderse que la distinción entre H y las hipótesis auxiliares es convencional, basada en el hecho de que H es la hipótesis cuestionada originalmente y que debe comprobarse. En algunos casos, las hipótesis auxiliares son (o deberían ser) tan cuestionadas como H . También debe entenderse que una prueba no tiene por qué implicar un nuevo

experimento u observación; una prueba puede consistir simplemente en comparar la predicción observacional con datos adquiridos previamente.

Recepción de la hipótesis de Avogadro por parte de los químicos

Avogadro planteó la hipótesis de que volúmenes iguales de todos los gases (a la misma temperatura y presión) contienen el mismo número de moléculas. Formuló esta hipótesis (que en adelante se denominará "**A**") principalmente para explicar la ley de Gay-Lussac sobre los volúmenes de combinación.

Es cierto que se pueden explicar las relaciones de volumen de los gases que reaccionan entre sí si se asume **A** más las hipótesis auxiliares adecuadas. Por ejemplo, Avogadro hizo la audaz suposición de que las moléculas de muchos gases elementales son poliatómicas. Sin embargo, también se da el caso de que casi cualquier prueba observacional de **A** que pudiera realizarse a principios del siglo XIX implicaba asumir ciertas hipótesis auxiliares junto con **A**. Así, al asumir hipótesis auxiliares incorrectas, era muy fácil que los químicos quedaran atrapados por la trampa de Duhem y concluyeran que **A** era falsa.

Un químico que quedó atrapado fue John Dalton. Ya en 1807, Dalton consideró independientemente **A** y luego la rechazó⁵. Uno de sus argumentos en contra se basaba en la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno para formar óxido nítrico. Pensó que la reacción era:



Pero **A** más la ecuación (1) implican que un volumen de nitrógeno debe reaccionar con un volumen de oxígeno para formar un volumen de óxido nítrico. Sin embargo, Dalton sabía que las relaciones de volumen experimentales no son las que implica **A** más la ecuación (1). Así, concluyó que **A** era incorrecta, cuando en realidad su hipótesis auxiliar, la ecuación (1), es incorrecta. Además, Dalton tenía otras razones más complejas para rechazar **A**. Algunas de ellas son analizadas por Nash⁶.

Otro químico que rechazó **A** fue J. J. Berzelius. Creía que volúmenes iguales de elementos gaseosos contienen el mismo número de átomos, pero no creía que los gases elementales pudieran estar compuestos por moléculas poliatómicas⁷. Esta incredulidad se basaba, al parecer, en su teoría dualista, que desarrolló para explicar la composición química.

Berzelius sostenía que los átomos tienen cargas eléctricas y que las moléculas se mantienen unidas por la atracción eléctrica entre cargas opuestas. Por ejemplo, se asumía que los átomos de oxígeno tenían una fuerte carga negativa. Pero si ese fuera el caso, entonces es difícil comprender cómo puede haber una molécula de O₂ estable. Por ello, Berzelius rechazó las hipótesis auxiliares de Avogadro que afirman la existencia de moléculas poliatómicas de

elementos gaseosos. Así, debido a su teoría dualista, rechazó la forma correcta de **A** y asumió una hipótesis incorrecta en su lugar.

Dado que Berzelius era influyente y la teoría dualista fue bastante popular durante algunas décadas, probablemente esta fue una de las principales razones por la ineficacia general de **A** durante algún tiempo. Sin embargo, a pesar de ello, la hipótesis suscitó un gran interés en algunos círculos. No nos ocuparemos de su historia detallada, pero debemos considerar un ejemplo más bien complicado y dramático de la trampa de Duhem. Este es el caso de A. M. Ampère y de algunos de sus seguidores.

Ampère publicó **A** en 1814⁸ en un artículo sobre la geometría de las moléculas. Su teoría geométrica era bastante compleja y sus detalles no deben preocuparnos aquí. S. H. Mauskopf ofrece una buena reseña reciente⁹.

Lo que interesa aquí es el hecho de que Ampère también tuvo dificultades con las hipótesis auxiliares. A diferencia de Dalton y Berzelius, supuso la existencia de moléculas elementales poliatómicas, pero adivinó fórmulas erróneas para ellas debido a su teoría geométrica. Por ejemplo, asumió que el oxígeno, el nitrógeno y el hidrógeno eran tetratómicos, y que el cloro era octatómico¹⁰. A pesar de ello, pudo explicar algunos de los resultados de Gay-Lussac. Por lo tanto, aunque utilizó hipótesis auxiliares incorrectas, Ampère no estaba completamente atrapado por la trampa de Duhem. Sin embargo, sin darse cuenta hizo caer a otros químicos en la trampa. El más notable de ellos fue J. B. A. Dumas.

Dumas intentó utilizar **A** junto con mediciones de la densidad del vapor para determinar los pesos atómicos, pero encontró problemas¹¹. Muy brevemente, estos problemas eran los siguientes: En 1826, Dumas comenzó afirmando que **A** se aplica a los "átomos" de los gases. Pero creía que los "átomos" de todos los gases elementales estaban compuestos por dos "medios átomos" que podían separarse en las reacciones. Estas suposiciones condujeron a unos pesos atómicos satisfactorios. Pero también se obtuvieron varias discrepancias con elementos como el mercurio, el azufre y el fósforo, cuando sus resultados se compararon con los obtenidos mediante otros métodos. Actualmente se acepta que las fórmulas moleculares de los vapores de estos elementos son Hg, S₆ y P₄. Pero Dumas no aceptaría tales hipótesis auxiliares. En cambio, rechazó **A** y, en la década de 1830, llegó a dudar de toda la teoría atómica.

Es especialmente triste que Dumas se convirtiera en una víctima de la trampa, porque en 1833, el estudiante de Ampère, M. A. A. Gaudin¹², mostró cómo evitar la trampa planteando la hipótesis de que hay diferentes números de átomos en diferentes moléculas elementales poliatómicas. Sin embargo, Dumas era un químico distinguido, mientras que Gaudin era poco conocido y la mayoría de los químicos no tomó muy en serio su teoría.

En general, se admite que la amplia aceptación de **A** por parte de los químicos no se produjo hasta la década de 1860, después de que S. Cannizzaro publicara el amplio uso que le dio para

establecer un sistema coherente de pesos atómicos y moleculares¹³. La existencia de la trampa de Duhem fue una de las razones importantes por la lenta aceptación de **A**.

Recepción de la hipótesis de Avogadro por parte de los físicos

Cabría esperar que los físicos que intentaban desarrollar una teoría general de los gases estuvieran menos preocupados que los químicos por los datos químicos detallados y, por tanto, menos preocupados por las hipótesis auxiliares que rodean a **A**. Por lo tanto, cabría conjeturar que los físicos que consideraban **A** habrían sido menos propensos que los químicos a caer en la trampa de Duhem. Al menos por la serenidad de los teóricos de la cinética, hay algunas pruebas de que esta conjetura es correcta. Es interesante considerar dos casos importantes.

Al parecer, el primer teórico de la cinética que consideró **A** fue J. J. Waterston. En 1845, presentó a la Real Sociedad de Londres un trabajo sobre la teoría cinética; lamentablemente, nunca consiguió que se publicara. Este trabajo desarrolló la teoría cinética con más profundidad que los trabajos anteriores y presentó resultados que posteriormente tuvieron que ser descubiertos de forma independiente por otros. En su artículo, Waterston enunció varias leyes de los gases, entre ellas **A**.

Conocía la ley de los volúmenes de combinación, y sugirió que esta ley es cierta debido a **A** y la existencia de moléculas elementales poliatómicas. Sostuvo que tales moléculas podían dividirse en partes en las reacciones, aunque se sabía que las partes no existían en estado libre¹⁴. Parece claro que a Waterston no le molestó excesivamente la teoría dualista ni otros problemas químicos con las moléculas elementales poliatómicas. Es muy lamentable que sus ideas no fueran apreciadas en su época.

A diferencia de Waterston, R. Clausius fue uno de los primeros teóricos de la cinética que tuvo influencia. Su hermoso trabajo, "Sobre la naturaleza del movimiento que llamamos calor", se publicó primero en alemán y luego en inglés en 1857¹⁵. Las principales aportaciones de Clausius en este trabajo son su tratamiento de las energías moleculares distintas a la energía de traslación, y su tratamiento de los calores específicos. Pero también mencionó la necesidad de explicar la ley de los volúmenes de combinación, y procedió a argumentar a favor de **A**. Su razonamiento es bastante interesante.

Digamos que e es la energía cinética media de traslación (Clausius dice "*vis viva*", que es simplemente $2e$) de una molécula. A continuación, dice, para una temperatura fija T , la presión P es proporcional al número n de moléculas por unidad de volumen V y a e . En otras palabras,

$$P = K \left(\frac{n}{V} \right) e \quad \text{[Equation (2)]}$$

or

$$PV = nKe \quad \text{[Equation (3)]}$$

donde K es una constante de proporcionalidad. Así, si P y T son fijos, y si se asume **A**, entonces todas las moléculas de todos los gases tienen la misma e , o energía cinética media de traslación.

En realidad, Clausius propone primero el argumento anterior para los gases atómicos. A continuación, analiza su inclusión en los gases poliatómicos y menciona algunas de las anomalías observadas por los químicos, en particular, los problemas con las densidades de vapor del azufre y el fósforo. Pero no le molestan esos problemas y concluye:

"Sin embargo, soy de la opinión de que, bajo la incertidumbre actual con respecto a la constitución interna de varios cuerpos, y particularmente de aquellos que poseen una composición química complicada, no se debe hacer mucho hincapié en las anomalías individuales; y considero probable que, por medio de la hipótesis anterior con respecto a las moléculas de las sustancias simples [que pueden ser poliatómicas], todas las relaciones de volumen en los gases pueden remitirse al teorema, que las diversas moléculas de todos los gases poseen igual vis viva en referencia a su movimiento de traslación"¹⁶.

Parece, por tanto, que Clausius está recomendando que la hipótesis de una constante e , a una temperatura fija, se considere aún más fundamental que **A**. Por supuesto, si se asume esta hipótesis, entonces **A** se deduce de la ecuación (2). También hay que tener en cuenta que la teoría de Clausius sobre los calores específicos indicaba que probablemente existían moléculas elementales poliatómicas. L. K. Nash ha mencionado anteriormente este aspecto de la teoría cinética¹⁷.

La teoría cinética siguió desarrollándose, pero en 1860, Cannizzaro ya conocía los trabajos de Clausius, y tanto los químicos como los físicos estaban a punto de aceptar la hipótesis de Avogadro. No hace falta decir que la historia de la ciencia tiene muchos ejemplos de la trampa de Duhem. Además, la comprobación de teorías está plagada de muchas dificultades, de las cuales, la Trampa es solo una. Pero en contraste con la facilidad de la hipótesis de Avogadro, la trampa de Duhem se manifestó como una serie de obstáculos obstinados en la confirmación de la hipótesis.

Fuente

Causey, R.L. (1971). Avogadro's hypothesis and the Duhemian pitfall. *Journal of Chemical Education*, 48(6), 365-367.
<https://doi.org/10.1021/ed048p365>

Fuentes

1. Avogadro, A., *J. de Phys.*, 73, 58 (1811) (trans. 1890). In Boorse; Henry A., and Motz, Lloyd (eds.), "The World of the Atom," Basic Books, New York, 1966, pp. 175-80.
2. Nash, Leonard K.t "The Atomic-Molecular Theory" (Harvard Case Histories in Experimental Science, Case 4), Harvard University Press, Cambridge, 1956, pp. 86-109.
3. Knight, David M., "Atoms and Elements," Hutchinson & Co. Ltd., London, 1967, pp. 89-94.
4. Duhem, Pierre, "The Aim and Structure of Physical Theory" (Translator: Wiener, P. P.), Atheneum, New York, 1962, p. 187.
5. Roscoe, Henry E., "John Dalton and the Rise of Modern Chemistry," Cassell and Co., London, 1895, p. 159.
6. Nash, op. cit., pp. 58—69.
7. Ihde, Aaron J., "The Development of Modern Chemistry," Harper & Row, New York, 1964, p. 121.
8. Ampère, A. M., *Ann. chim. phys.*, 90, 45 (1914).
9. Mauskopf, S. H., *Isis*, 60, 61 (1969).
10. Mauskopf, op. cit., p. 64.
11. Partington, J. R., "A History of Chemistry," vol. 4, Macmillan & Co., London, 1964, pp. 218-9.
12. Gaudin, M. A. A., *Ann. chim. phys.*, ser. 2, 52, 113 (1833).
13. de Milt, C., *J. Chem. Educ.*, 28, 421 (1951). In Ihde, Aaron J., and Kteffer, William F. (Editors), "Selected Readings in the History of Chemistry," American Chemical Society, Easton, Pa., 1965, pp. 37-40.
14. Waterston, J. J., *Philos. Trans.*, 183, 1 (1892) (written 1845). In Boorse and Motz, op. cit., p. 234.
15. Clausius, R., *Phil. Mag.*, ser. 4, 14, 108 (1857).
16. Clausius, op. cit., p. 119.
17. Nash, op. cit., pp. 108-9.