

A Teoria Atômica de John Dalton e suas Implicações para o Ensino de Química.

Hélio Elael Bonini Viana (PG)*, Paulo Alves Porto (PQ).

*hviana@iq.usp.br

Palavras Chave: John Dalton, teoria atômica, ensino de química.

Introdução

O trabalho de John Dalton (1766 – 1844) tem sido citado em livros didáticos e mesmo na formação de químicos de forma superficial – alunos e professores conhecem algumas de suas idéias, mas aspectos essenciais não estão sendo incorporados por muitos. Levantamento recente feito por Cheloni, Leme e Porto¹ (2006) com professores de química em formação inicial mostrou que, embora o nome de Dalton seja facilmente associado a uma teoria atômica, ou modelo atômico, o ponto mais inovador dessa teoria – as massas atômicas relativas – sequer foi lembrado pelos professores pesquisados.

Tendo em vista uma possível consolidação de conceitos e o desenvolvimento de visões não ingênuas sobre a natureza da ciência, este trabalho foi concebido de modo a constituir-se em estudo de caso sobre a teoria atômica de Dalton, visando caracterizar aspectos importantes para o ensino desse tópico (como recomendam os PCNEM e a nova historiografia da ciência). Não temos o intuito aqui de fazermos um levantamento de todos os assuntos contemplados por Dalton em suas pesquisas: estamos sim interessados em descrever, a partir da utilização de fontes primárias e secundárias confiáveis, o processo de construção da teoria atômica de Dalton, tendo em vista a possibilidade de utilização didática desse estudo de caso.

Propor um processo construtivo para teoria daltoniana não é algo simples. Primeiramente, é preciso considerar que grande parte dos originais de Dalton foi destruída durante a Segunda Guerra Mundial. Além disso, são várias as hipóteses para a origem do atomismo daltoniano: dedutivas (a partir dos equivalentes de Jeremias Richter; da primeira teoria das misturas gasosas; ou da segunda teoria das misturas gasosas) e indutivas (a partir das composições de hidrocarbonetos e dos óxidos de nitrogênio), conforme será visto mais adiante.

Entretanto, não devemos nos esquecer da distância de dois séculos que separam os dias atuais do início do século XIX. Essa distância torna necessárias algumas ressalvas: não adianta analisarmos os dados à luz dos conhecimentos de nossa época, apesar desta influência ser inerente – somos indivíduos que vivemos no início do século XXI. Temos que procurar nos envolver com o processo construtivo dessa teoria e com seu desenvolvimento

Unicamp, Campinas, SP, de 24 a 27 de Julho de 2006

epistemológico para que possamos evitar abordagens anacrônicas e carregadas de valores da ciência dos tempos atuais. Desse modo, conseguiremos fazer história da ciência de forma mais fidedigna, e de maneira mais enriquecedora para os propósitos do ensino de ciências.

Resultados e Discussão

Dalton nasceu em Eaglesville (Inglaterra) e foi educado como membro da *Sociedade dos Amigos* (*quakers*), tendo contato desde cedo com a matemática e com a física. Seu grande interesse pela meteorologia pode ter sido despertado por Elihu Robinson, estudioso dessa área do conhecimento, bem como da filosofia natural em geral.

Os debates sobre questões ligadas à atmosfera tiveram um papel de destaque nos trabalhos de Dalton. Além disso, a leitura de livros populares destinados à divulgação do newtonianismo (com os quais Dalton provavelmente teve contato no início do seu aprendizado científico) teria fornecido a Dalton uma “estrutura de referência imediata, com a filosofia do senso comum (incluindo a sua fé religiosa) como seu suporte ontológico”. (Thackray, 1966)².

No ano de 1793, Dalton lançou o seu primeiro livro, *Meteorological observations and essays*, o qual tratava de suas pesquisas sobre a atmosfera. Algumas conclusões essenciais para o futuro desenvolvimento de sua teoria atômica – como, por exemplo, o fato de o vapor de água não estar combinado quimicamente como os outros gases da atmosfera – também datam desse ano. Sobre a umidade do ar, Dalton escreveu:

O vapor de água (e provavelmente os outros líquidos) existe em todos os lugares da atmosfera e é capaz de levar qualquer proporção de frio sem uma total condensação; e o vapor existente na atmosfera é a mesma coisa que o vapor obtido a 212°F ou acima dessa temperatura.

Se nós adotarmos a opinião, a qual para mim parece a mais provável, de que a água evaporada não está combinada quimicamente com os fluidos aéreos, mas existe como um peculiar fluido difuso dentre os outros, os fenômenos da chuva e da evaporação podem ser facilmente explicados. (Dalton, *Meteorological observations and essays*, citado por Partington, *A History of Chemistry*, v. 3, p. 762.)³.

Dessa maneira, era de conhecimento de Dalton que no tempo de Newton (final do século XVII / início do século XVIII) supunha-se a existência de um único fluido gasoso, o ar comum, o qual era encarado como sendo um elemento – pois, sendo homogêneo, as suas partículas seriam do mesmo tipo. O próprio Newton acreditava que os gases eram constituídos por partículas, as quais só teriam mais dificuldade de permanecer juntas, quando forçadas a ocupar um volume menor. Assim, Newton propôs uma hipótese explicativa para esse comportamento: a força (repulsiva) entre as partículas variaria inversamente com a distância. Dalton interpretou de maneira muito peculiar essa sugestão de Newton, como se se tratasse de uma realidade física:

Newton tinha demonstrado claramente, na Questão 23 do livro *Principia*, que um fluido elástico é constituído de pequenas partículas ou átomos de matéria, as quais se repelem através de uma força que aumenta na proporção que a distância diminui. (Dalton, *Observations on Dr. Bostock's review of the atomic principles of chemistry*, 1811, citado por Fleming, 1974, p. 561)⁴.

Com a identificação, ao longo do século XVIII, de diferentes gases na constituição da atmosfera, surgiu a necessidade de se buscar modelos mais elaborados para a atmosfera. Em meados do século XVIII, filósofos naturais como Buffon, Boscovich e Robinson, seguindo os passos de Newton, tinham o seu interesse restrito ao cálculo das forças entre partículas (Thackray, 1970)⁵. Assim como os filósofos naturais citados, o atomismo newtoniano fez parte da teoria atômica de Bryan Higgins, conforme observou Dalton:

Newton disse que as partículas de um fluido elástico repelem umas às outras; então a densidade é proporcional à pressão (lei de Boyle), os centros de força das partículas são inversamente proporcionais às distâncias entre os centros e vice-versa. Bryan Higgins fez uso dessas idéias de Newton. (Dalton, *Nicholson Journal*, 1804, citado por Partington, 1962, p. 767)⁶.

O principal trabalho pré-daltoniano sobre o atomismo teria sido feito segundo Thomas Thomson, o primeiro a publicar uma explicação dos fundamentos da teoria daltoniana – por William Higgins¹. Neste trabalho já estaria expressa a idéia de que cada elemento químico possui um tipo de átomo, além de que essas partículas difeririam em massa. É importante observar que as idéias atomistas estavam bastante difundidas entre os químicos do século XVIII. O próprio Antoine Lavoisier, ao defender sua definição operacional de elemento químico, ressaltou que “se pelo termo *elemento* queremos expressar os átomos simples e indivisíveis pelos quais a matéria é composta, é extremamente provável que não conheçamos nada sobre eles.”

(Lavoisier, 1790, p. xxiv)⁷. A partir desses antecedentes, Dalton irá elaborando sua própria versão da teoria atômica.

No começo do século XIX, Dalton constatou que, em uma mistura gasosa, os gases atuavam como sendo entidades independentes (o que resultou na chamada lei de Dalton das pressões parciais). Além disso, um outro problema que incomodava Dalton era o fato de a atmosfera ser constituída por vários gases, de diferentes densidades, e ainda assim ser homogênea. A saída encontrada por Dalton para esse dilema foi por meio de sua peculiar interpretação do modelo newtoniano: cada gás se comportaria como um fluido elástico newtoniano atuando como se o outro gás não estivesse lá. Nas palavras de Dalton:

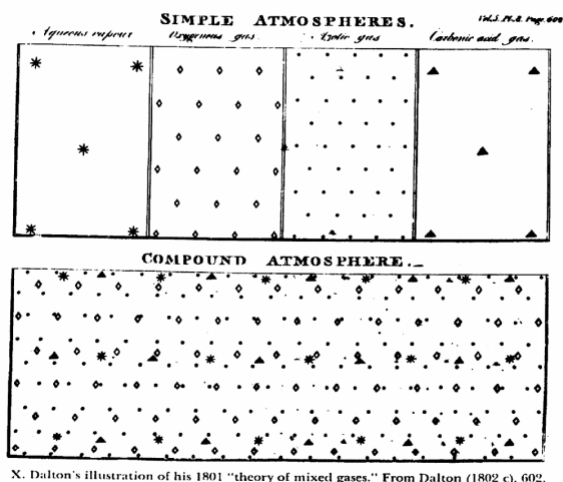
Quando dois fluidos elásticos, denotados por A e B, são misturados, não existe repulsão mútua entre suas partículas; isto é, as partículas de A não repelem as partículas de B, como se repelem entre si. (Dalton, *Observations on Dr. Bostock's review of the atomic principles of chemistry*, 1811, citado por Fleming, 1974, p. 563).

A tentativa de Dalton de estabelecer relações com o sistema newtoniano fica bem clara na citação que se segue:

Esta dedução irá perdurar enquanto as leis dos fluidos elásticos continuarem a ser como são. É uma pena que nem todos os que tentam racionalizar ou teorizar a respeito da constituição dos fluidos elásticos estejam completamente familiarizados com esta lei imutável, e nem a mantenham constantemente sob suas vistas toda vez que iniciam um novo projeto! (Dalton, 1964, p. 131)⁸.

A figura 1, retirada de Thackray (1970), nos dá uma clara noção da concepção atomística de Dalton subjacente a sua lei das pressões parciais. Cada um dos gases que compõem uma atmosfera composta (isto é, uma mistura gasosa) apresentaria uma pressão parcial idêntica àquela que apresentaria se estivesse em uma atmosfera simples. Para explicar a maneira como os gases estariam dispostos na atmosfera composta, seria necessária a utilização da primeira teoria das misturas gasosas para explicar, por exemplo, a distância existente entre átomos iguais. Uma outra consequência do modelo, ainda relacionada à figura 1, é o fato de volumes aparentemente iguais de gases apresentarem quantidades diferentes de partículas. Assim, o nitrogênio (“azotic gas”), gás majoritário na atmosfera terrestre, apresentaria uma maior quantidade de átomos em um determinado volume do que o gás carbônico, por exemplo (“carbonic acid gas”).

¹ William Higgins era sobrinho de Bryan Higgins.



X. Dalton's illustration of his 1801 "theory of mixed gases." From Dalton (1802 c), 602.

Figura 1- Representação atomística de Dalton para a atmosfera terrestre (Thackray, 1970, p. 260.)

Dessa forma, esse modelo não prevê combinação química entre as partículas: partículas de gases diferentes não seriam antagônicas, nem tampouco haveria atração entre elas; enquanto as forças repulsivas existiriam somente entre as partículas de um mesmo tipo.

Após a elaboração de sua primeira teoria das misturas gasosas, uma alternativa encontrada por Dalton para explicar o fato de a atmosfera não ser formada por estratos de gases, separados de acordo com suas respectivas densidades, foi recorrer às afinidade químicas:

A mesma dificuldade ocorreu para o Dr. Priestley, que descobriu a natureza composta da atmosfera. Ele não podia conceber porque o gás oxigênio, sendo especificamente mais pesado, não forma um *stratum* distinto de ar na parte inferior da atmosfera, e o gás azótico um outro no topo da atmosfera. Alguns químicos do Continente, acredito que os franceses, encontraram uma solução para esta dificuldade..., a afinidade química. (Dalton, citado por Nash, 1950, p. 223.)⁹

Segundo o historiador da ciência Leonard Nash, estudiosos franceses do início do século XIX, como Claude Berthollet, Joseph Gay-Lussac e Joseph Proust, concebiam a afinidade química como sendo uma atração, uma tendência que se acreditava causar a combinação, a reação química ou a formação de soluções. Esses químicos, influenciados pelos trabalhos de Lavoisier, estavam bastante comprometidos com análises experimentais. Logo, a afinidade química para um cientista francês possuía uma estreita ligação com o universo empírico.

Segundo o historiador R. Fleming, Dalton não concebia a existência de combinações fracas entre as espécies químicas (as substâncias ou estariam combinadas ou não), procurando descrever a

afinidade como uma consequência das forças de repulsão newtonianas:

Para cada força de atração, a qual está presente em todos os corpos, nós podemos encontrar uma força que é sabidamente universal... a força de repulsão... (Dalton, 1964, p. 114.)

Dessa maneira, Dalton podia explicar o porquê de uma reação ocorrer do mesmo modo que Berthollet: as reações ocorreriam porque as partículas são atraídas umas pelas outras, ou seja, quando as forças atrativas tornam-se operativas, em condições em que mascarem as repulsivas. Em novembro de 1802, ao discorrer sobre sua primeira teoria das misturas gasosas, Dalton propôs modelos de afinidade entre gases misturados: "Duas ou mais partículas heterogêneas podem se unir e tornar-se um novo centro pra o calórico se aderir..." (Dalton, *Manchester Memoirs*, citado por Fleming, 1974, p. 565.) Essa citação nos dá uma clara idéia de que as combinações ocorrem quando duas ou mais partículas se unem formando um novo centro repulsivo. Assim, os compostos seriam unidades distintas, porque eles teriam um novo centro de calórico. Já a afinidade química, responsável pelas combinações, seria contrabalançada pela repulsão pelo calor:

Não se deve entender que eu nego a existência de uma afinidade energética entre oxigênio e hidrogênio, &c. em uma mistura; mas que a afinidade é mais do que contrabalançada pela repulsão do calor, exceto em circunstâncias que não é necessário considerar no momento. (Dalton, citado por Fleming, 1974, p. 566.)

Notamos também nesse ponto que a primeira teoria das misturas gasosas começa a sofrer algumas alterações. Com o intuito de justificá-la, Dalton passou a utilizar elementos que até então não faziam parte de sua teoria original – dentre os quais destaca-se o calor. Segundo Nash, a influência do trabalho de Lavoisier, o qual destaca o calor em vários pontos, foi essencial para as primeiras modificações da teoria daltoniana. Para exemplificar a combinação química entre dois gases, Dalton costumava recorrer ao hidrogênio e ao oxigênio. Assim, nessa mistura gasosa, cada hidrogênio deve ter um átomo de oxigênio² na sua vizinhança:

Vamos supor uma mistura, por exemplo, de gás hidrogênio e oxigênio, tal que exista o mesmo número de átomos de cada gás; como os gases estão uniformemente difusos, cada átomo de hidrogênio deve ter um átomo de oxigênio imediatamente em sua vizinhança. (Dalton, "Observations on Dr. Bostock's review of the atomic principles of chemistry", citado por Fleming, 1974, p. 566.)

² Não se deve esquecer que Dalton considerava o gás oxigênio e o gás hidrogênio como sendo "monoatômicos", pois átomos iguais deveriam se repelir.

Essas partículas, segundo Dalton, estariam arranjadas em grupos de somente dois átomos, de modo que esses dois átomos não seriam iguais:

Os átomos de hidrogênio são todos repulsivos entre si; da mesma forma os de oxigênio; os átomos de hidrogênio atraem todos igualmente os átomos de oxigênio, e a atração aumenta – por uma taxa desconhecida – conforme a distância diminui. (Dalton, “Observations on Dr. Bostock’s review of the atomic principles of chemistry”, citado por Fleming, 1974, p. 567.)

Apesar de tentar conciliar as combinações químicas com a primeira teoria das misturas gasosas, os esforços de Dalton não conseguiam explicar a atração entre átomos diferentes sem violar os fundamentos de sua primeira teoria. Assim, Dalton se depara com algumas limitações de sua primeira teoria das misturas gasosas. Supondo que na mistura entre oxigênio e hidrogênio, o primeiro estivesse em excesso, não haveria suficientes átomos de hidrogênio próximos aos átomos de oxigênio. Numa situação como essa, as forças repulsivas entre os átomos de oxigênio seriam muito mais frequentes do que as forças repulsivas entre os átomos de hidrogênio. Esse desequilíbrio gerado pelas forças repulsivas entre os átomos de oxigênio permitiria a aproximação e a conseqüente combinação dos átomos de oxigênio e hidrogênio. Assim, a combinação química entre os átomos de hidrogênio e oxigênio somente seria possível em uma situação de desequilíbrio:

O calor, ou alguma outra força, impede a união dos dois elementos, até que – por meio de uma faísca elétrica, ou algum outro estímulo – o equilíbrio seja perturbado; assim se permite que a força de afinidade supere os obstáculos a sua eficiência, e resulta uma união química das partículas elementares do hidrogênio e do oxigênio. (Dalton, “Observations on Dr. Bostock’s review of the atomic principles of chemistry”, citado por Fleming, 1974, p. 567.)

Após a combinação entre oxigênio e hidrogênio, teríamos uma mistura formada por vapor de água e oxigênio; de acordo com a hipótese da não interferência, os átomos de água e de oxigênio podem agora se agrupar em pares. Caso fosse possível, o processo continuaria e um “átomo de água”³ se uniria com um átomo de oxigênio. Assim, as interações continuariam a acontecer na proporção de um para um. Seguindo este raciocínio passaríamos a ter vários tipos de combinações, denominadas por Dalton de lei das proporções múltiplas:

1 átomo de A e 1 átomo de B = 1 átomo de C
binário

1 átomo de A + 2 átomos de B = 1 átomo de D
ternário

2 átomos de A + 1 átomo de B = 1 átomo de E,
ternário

1 átomo de A + 3 átomos de B = 1 átomo de F,
quaternário

3 átomos de A + 1 átomo de B = 1 átomo de G,
quaternário

etc, etc (...)

1º Quando somente uma combinação de dois corpos pode ser obtida, deve-se presumir que seja binária, a menos que alguma causa aponte para o contrário.

2º Quando duas combinações são observadas, deve-se presumir que sejam uma binária e uma ternária.

3º Quando três combinações são obtidas, podemos esperar que uma seja binária e as outras duas sejam ternárias.

4º Quando quatro combinações são observadas, devemos esperar uma binária, duas ternárias e uma quaternária, etc.

5º Um composto binário deve ser sempre especificamente mais pesado do que a simples mistura de seus dois ingredientes.

6º Um composto ternário deve ser especificamente mais pesado do que a mistura de um binário e um simples, os quais, se combinados, o constituem.

7º As regras e observações acima igualmente se aplicam quando dois corpos, como C e D, D e E, etc., são combinados. (Dalton, 1964, pp. 163 e 167.)

A combinação preferencial 1:1 foi chamada por Dalton de regra da máxima simplicidade. Para o historiador da ciência Allan Rocke (2005)¹⁰, o fato de Dalton não ser um químico permitiu a ele fazer o que os químicos não tinham tentado: a partir de considerações teóricas, desenvolver um modelo de combinação, o qual tornava possível a previsão de fórmulas.

Segundo o historiador da química James Partington (1962), a lei das proporções múltiplas foi proposta a partir das análises do óxido de nitrogênio. Para o autor, em 1800, Dalton já dispunha dos valores das análises de Davy para três óxidos de nitrogênio (tabela 1). Dessa forma, o composto que possui a maior relação em massa entre nitrogênio e oxigênio é o óxido nítrico (fórmula atual NO), a menor relação ocorre no então chamado “ácido nítrico” (fórmula atual NO_2), e a relação mais próxima de 1 corresponde ao gás nitroso (fórmula atual NO). Assim, o gás nitroso obedeceria à regra da máxima simplicidade, enquanto os outros óxidos seriam formados de acordo com a lei das proporções múltiplas.

	nitrogênio	oxigênio
óxido nítrico	63,3	36,7

³ Para Dalton as partículas formadas por mais de um átomo eram chamadas de átomos compostos. Inclui-se neste caso a água.

gás nitroso	44,05	55,95
"ácido nítrico"	29,5	70,5

Tabela 1 – Proporções em massa determinadas por Davy para os óxidos de nitrogênio.

De acordo com diversos historiadores da ciência (Meldrum, Partington, Nash, Thackray e Fleming), Dalton obteve suas fórmulas atômicas utilizando a regra da máxima simplicidade da combinação atômica, a qual era derivada de sua primeira teoria das misturas gasosas. Segundo outro autor, Cole (1978)¹¹, a lei das proporções múltiplas poderia ser entendida da seguinte forma:

como os átomos do gás B são mutuamente repulsivos, a combinação de um átomo de B com um átomo de A é mais provável do que a combinação de dois átomos de B com um de A, e esta é mais provável do que a combinação de três átomos de B com um de A, etc. Logo, a água, sendo a única combinação conhecida de hidrogênio e oxigênio, tem a fórmula HO; amônia, a partir de considerações similares, tem a fórmula HN, e assim por diante. (p. 119)

A quantidade de átomos combinados implicaria em vários tipos de geometria, nas quais os ligantes estariam dispostos para minimizar as forças repulsivas:

Quando um elemento A tem afinidade por outro B, não vejo nenhuma razão mecânica pela qual ele não deva tomar tantos átomos de B quantos lhe são apresentados, e com os quais possa entrar em contato... – exceto que a repulsão dos átomos de B entre si pode superar a atração de um átomo de A...

Esta repulsão se inicia com 2 átomos de B para 1 de A, em cujo caso os 2 átomos de B estão diametralmente opostos; a repulsão aumenta com 3 átomos de B para 1 de A, em cujo caso os átomos de B estarão afastados por apenas 120°; com 4 átomos de B a repulsão é ainda maior, pois a distância é de apenas 90°... (Dalton, "Observations on Dr. Bostock's review of the atomic principles of chemistry", citado por Fleming, 1974, p. 570).

Dessa maneira, pode-se perceber que a primeira teoria das misturas gasosas, por meio da qual não era possível inicialmente explicar as combinações químicas, foi remodelada e usada para tal. Ao tentar explicar as combinações, ainda que dentro de um ponto de vista físico e teórico, Dalton foi reestruturando suas concepções iniciais e construindo a sua teoria atômica.

A primeira teoria das misturas gasosas, criada para explicar a lei das pressões parciais, passou, a partir de 1803, a explicar a solubilidade dos diferentes gases em água. Durante os anos de 1802 e 1803, William Henry e Dalton estiveram ocupados com experimentos sobre a solubilidade dos gases em água: enquanto o primeiro estava preocupado com a produção de água gaseificada, o segundo buscava

investigar as solubilidades dos gases tendo em mente a sua primeira teoria das misturas gasosas. Nesse tempo, Henry mantinha com Dalton uma relação próxima, trocando freqüentemente diversos conhecimentos.

Como bom químico industrial, Henry começou sua pesquisa medindo os valores da solubilidade do gás carbônico com o aumento da pressão. Henry verificou que esses valores aumentavam de acordo com o aumento da pressão. Henry pretendia também observar a variação das solubilidades de outros gases com a pressão. Porém, a dificuldade de preparação de gases puros forçou Henry a considerar a solubilidade das misturas gasosas. Este é o ponto em que os trabalhos de Henry e de Dalton começam a caminhar juntos: para Henry foi necessário utilizar a lei das pressões parciais de Dalton para o cálculo das pressões envolvidas; já para Dalton, que sabidamente não era um exímio experimentador, seria necessário valer-se do conhecimento prático de Henry para o desenvolvimento de suas hipóteses (Farrar, Farrar e Scott, 1974)¹².

No começo de 1803, Henry divulgou sua descoberta conhecida como a lei de Henry: em uma dada temperatura, a massa de gás dissolvido é diretamente proporcional à pressão desse gás em contato com o líquido. A solubilidade do vapor de água nos outros gases podia ser explicada em termos mecânicos; daí, Dalton imaginou que a solubilidade dos gases em água poderia ser explicada nos mesmos termos. Segundo Nash (1956), Dalton rapidamente reconheceu a importância do trabalho de Henry, pois estava investigando as solubilidades gasosas no final de 1802 e no início de 1803. Assim, dispondo de valores experimentais sobre as solubilidades dos gases, Dalton concebeu uma engenhosa relação matemática:

Se uma quantidade de água for confinada com uma quantidade de qualquer gás, não quimicamente unido com a água, a massa de ar será absorvida em partes que variam de acordo com as frações, 1/8, 1/27, 1/64, 1/125, &c., sendo estes valores o cubo dos recíprocos números naturais, 1, 2 e 3, respectivamente, ou 1, 1/2³, 1/3³, 1/4³, &c. O mesmo gás sempre será absorvido nas mesmas proporções... (Dalton, "On the absorption of gases by water and other liquids", 1805)¹³.

Para Nash (1956)¹⁴, as frações de solubilidade certamente já estavam na mente de Dalton na primavera de 1803. Sua conclusão foi que a relação entre a distância dos centros das partículas na fase vapor e na fase da solução seria um pequeno número inteiro. A hipótese de que essa relação seria constante para um determinado gás em uma determinada temperatura forneceu uma explicação imediata para a lei de Henry.

Ainda segundo Nash, Dalton procurou compreender o fenômeno da solubilidade dos gases em água a partir da justaposição de partículas esféricas repelindo outras de seu próprio tipo, mas não outras de tipos diferentes (ou seja, a partir da primeira teoria das misturas gasosas). Quanto a isso, Dalton se questionou:

A maior dificuldade para contemplar um sistema mecânico é compreender por que os diferentes gases apresentam diferentes solubilidades em água. (Dalton, "On the absorption of gases by water and other liquids", 1805)

Em setembro de 1803, Dalton já havia feito muitos esforços para harmonizar o fenômeno da solubilidade dos gases em água com um sistema mecânico, baseado na teoria atomista física com a qual Dalton ainda estava comprometido. A tabela 2 mostra as várias solubilidades dos gases em água.

Bulk absorbed, the bulk of water being unity.	
$1/1^3 = 1$	carbonic acid gas, sulphuretted hydrogen, nitrous oxide.
$1/2^3 = 1/8$	Olefiant gas, of the Dutch chemists.
$1/3^3 = 1/27$	Oxygenous gas, nitrous gas, carburetted hydrogen gas, from stagnant water.
$1/4^3 = 1/64$	Azotic gas, hydrogenous gas, carbonic oxide.
$1/5^3 = 1/125$	None discovered.

Tabela 2 – Solubilidades de diferentes gases em água.

Assim, Dalton teria concluído indutivamente que gases menos densos (gás hidrogênio, gás nitrogênio) apresentariam menor solubilidade em água, enquanto os gases mais densos apresentariam maior solubilidade. Vale a ressalva de que alguns dos gases citados na tabela 2, como por exemplo os hidrocarbonetos gasosos, nunca foram observados nos apontamentos de Dalton antes de 1804 (Partington, 1962). Cole foi mais cético em relação à conclusão de Nash, destacando que gases como o nitrogênio, o oxigênio e os óxidos de nitrogênio faziam parte das análises recentes de Dalton. Assim, deveria ser do conhecimento de Dalton que o gás nitrogênio, o gás oxigênio e o gás nitroso teriam virtualmente a mesma massa específica (0,966, 1,102 e 1,127, respectivamente), o que tornaria incoerentes certos resultados:

- o nitrogênio estar situado na classe de solubilidade $1/4^3$ (1 volume de nitrogênio para 64 volumes de água), enquanto os outros dois gases estão na classe $1/3^3$;
- o gás carbônico é 1,3 vezes mais denso do que o gás oxigênio, estando na classe de solubilidade 1 (vinte e sete vezes mais solúvel do que o oxigênio);
- o gás nitrogênio é 12 vezes mais denso do que o gás hidrogênio, mas estão na mesma classe de solubilidade;
- o gás nitroso e o gás oxigênio estão na mesma classe de solubilidade, ainda que o gás nitroso seja mais complexo do que o gás

oxigênio (segundo Dalton, o gás nitroso é constituído por um átomo de nitrogênio e um átomo de oxigênio, enquanto o gás oxigênio é formado apenas por um átomo de oxigênio).

Em setembro de 1803, Dalton propôs sua primeira tabela de massas atômicas (tabela 3), a qual foi elaborada a partir de proporções em massa envolvidas em reações já conhecidas por Dalton, e foi apresentada diante da *Literary and Philosophical Society* de Manchester em outubro do mesmo ano, sem quaisquer explicações sobre a origem desses valores. Desse modo, a determinação das massas atômicas relativas, feito que viria a diferenciar a teoria atômica daltoniana de outras existentes anteriormente e a pautar os debates científicos ao longo do século XIX, pelo menos de início não mereceu a devida atenção de Dalton. Uma hipótese para a falta de uma explicação para a tabela de massas atômicas relativas não seria a falta de um mecanismo para explicá-la, e sim uma desconsideração, nesse momento, da importância dessas valores.

	Massa atômica
Hidrogênio	1
Oxigênio	5,66
Nitrogênio	4
Carbono	4,5
Água	6,66
Amônia	5
Gás nitroso	9,66
Óxido nitroso	13,66
"Ácido nítrico"	15,32
Enxofre	17
"Ácido sulfuroso"	22,66
"Ácido sulfúrico"	28,32
"Ácido carbônico"	15,8
Óxido de carbono	10,2

Tabela 3 – Valores contidos na primeira tabela de massas atômicas (Thackray, 1970).

Foi com base nas análises de Lavoisier para a água (85% de oxigênio e 15% de hidrogênio); nos experimentos do mesmo químico francês acerca da liberação e captação de óxidos de carbono; na análise de Austin para a amônia (80% de nitrogênio e 20% de nitrogênio); e na análise de Chenevix para o "ácido sulfúrico"⁴ (61,2% em massa de enxofre), que Dalton passou a dispor de uma série de valores que indicavam as proporções entre os elementos envolvidos em cada uma dessas reações (Nash, 1956). Dispondo desses valores, Dalton

⁴ Chamavam-se na época de "ácidos" aquelas substâncias que hoje consideramos "anidridos de ácidos". Por exemplo, o "ácido sulfúrico" de então corresponde ao nosso SO_3 .

estabeleceu entre estes e as massas atômicas, sugeridas por ele anteriormente como a razão para as diferentes solubilidades dos gases em água, uma relação intermediada pela regra da máxima da simplicidade. Pela regra da máxima simplicidade, um átomo de oxigênio se combinaria com um átomo de hidrogênio para formar um átomo de água. Como o hidrogênio, nas reações em que estava presente, participava sempre com uma massa menor do que os outros elementos com o qual se combinava, ele foi assumido por Dalton como sendo o padrão. Ao hidrogênio Dalton atribuiu a massa atômica igual a um (1). Dessa forma, um átomo de oxigênio deveria ter uma massa atômica relativa igual a 5,66 (ou seja, sua massa seria 5,66 vezes maior que a massa de um átomo de hidrogênio).

Neste ponto, não podemos nos esquecer de mencionar os equivalentes de Richter, os quais foram divulgados pelo trabalho de Ernst Fischer (tabela 4). Caso Dalton conhecesse esses equivalentes (relações entre as quantidades de substâncias que reagem umas com as outras em reações ácido-base), ele provavelmente teria um suporte empírico direto para as suas massas atômicas relativas. Esta possibilidade é defendida por historiadores da ciência como Henry Guerlac¹⁵, Robert Siegfried¹⁶ e William Smeaton¹⁷. Entretanto, pesa contra esta hipótese os fatos de o trabalho de Richter ser praticamente desconhecido na própria Alemanha, sua terra natal, até 1802, e de as guerras napoleônicas ocorridas entre 1799 e 1815 haverem isolado a Grã-Bretanha do continente europeu. Deve-se considerar, ainda, o fato de Dalton mencionar o trabalho de Richter somente em 1807.

FISCHER'S TABLE OF EQUIVALENTS			
Bases		Acids	
Alumina	525	Fluoric	427
Magnesia	615	Carbonic	577
		Sebacic	706
Ammonia	672	Muriatic	712
Lime	793	Oxalic	755
Soda	859	Phosphoric	979
		Formic	988
Strontia	1329	Sulphuric	1000
		Succinic	1209
Potash	1605	Nitric	1405
Baryta	2222	Acetic	1480
		Citric	1683
		Tartaric	1694

Tabela 4 – Tabela dos equivalentes em massa de Fischer.

Na primeira metade de 1804, Dalton estava realizando pesquisas para a determinação das solubilidades e das composições de substâncias orgânicas tais como álcoois, éteres e hidrocarbonetos (Thackray, 1970). Em agosto desse mesmo ano, Dalton conseguiu estabelecer uma relação entre as composições do metano e do acetileno. No mesmo ano Dalton conheceu Thomas Thomson (encontro intermediado por Henry) em Manchester. Em seu diário, Thomson escreveu:

26 de Agosto. Domingo. Chamado por Mr. Henry fui encontrá-lo. Jantei com seu pai e tomei chá em companhia de Mr. Henry e Mr. Dalton. Mr. Dalton estava ocupado ultimamente com experimentos sobre hidrocarbonetos. Ele encontrou três compostos:

1. Gás olefiante, composto de um átomo de hidrogênio e um átomo de carbono;
2. Gás de hidrogênio carburado, composto de dois átomos de hidrogênio e um de carbono;
3. Óxido carbônico, composto de um átomo de carbono e um átomo de oxigênio.

Ele sugeriu um método engenhoso para a determinação dos constituintes. (Thomson, citado por Partington, 1962, v. 3, p.794.)

Esse método engenhoso a que Thomson se referia era a lei das proporções múltiplas. De acordo com essa lei, o óxido carbônico e o gás olefiante seriam formados de acordo com a regra da máxima simplicidade (um átomo de carbono se combinando com um átomo de oxigênio ou hidrogênio, respectivamente).

Como consequência do encontro entre Henry, Thomson e Dalton, este último teria elaborado, em setembro de 1804, sua segunda teoria das misturas gasosas. Em 1810, Dalton teria se referido ao verão de 1804 como a data em que a teoria atômica foi criada, deixando de considerar os eventos que ocorreram antes dessa data – mais especificamente, que a primeira tabela de massas atômicas aparece em suas anotações em setembro de 1803 (Nash, 1956). Entretanto, os historiadores da ciência Fleming e Arnold Thackray acreditam que a segunda teoria das misturas gasosas tenha sido proposta em 1805, pois é este o ano que consta nos trabalhos de Dalton como sendo o de sua criação.

No momento em que a segunda teoria das misturas gasosas foi desenvolvida por Dalton, existia uma série de experimentos incoerentes com sua primeira teoria, como, por exemplo, a difusão de gases, que deveria ser um processo instantâneo (caso um gás se comportasse como um vácuo em relação ao outro), mas que se mostrava um processo vagaroso:

Nós teríamos que supor tantos tipos distintos de forças repulsivas quantos são os gases; e, além disso, supor que o calor não seria a força repulsiva em nenhum dos casos; posições que certamente não são muito prováveis. Além disso, encontrei a partir de... experimentos,... que a difusão de gases uns através dos outros era um processo vagaroso, e parecia ser um trabalho de considerável esforço. (Dalton, citado por Fleming, 1974, p. 564.)

Apesar de explicar algumas observações de caráter físico, a segunda teoria das misturas gasosas tinha como principal objetivo explicar as combinações químicas, como sugere a citação a seguir:

Para uma medida de gás nitrogênio e uma outra de gás oxigênio, se quimicamente unidos, deveriam resultar em aproximadamente

duas medidas de gás nitroso, e estas duas medidas não poderiam ter mais de gás nitroso do que teria uma medida de oxigênio ou nitrogênio. Logo a sugestão de que todos os gases possuem átomos de diferentes tamanhos; e nós chegamos à conclusão de que a força repulsiva era em virtude do calor. (Roscoe e Harden, citados por Thackray, 1966, p. 46.)¹⁸.

O ponto principal da segunda teoria das misturas gasosas reside na diferença de tamanhos entre as partículas. Cada átomo, fosse ele simples ou composto, possuiria uma determinada "atmosfera", ou invólucro, de calor (figura 2). O agente da repulsão entre as partículas seria o calórico, sendo que forças repulsivas existiriam entre quaisquer duas partículas em uma mistura gasosa. Logo, nenhum equilíbrio poderia ser estabelecido entre dois gases.

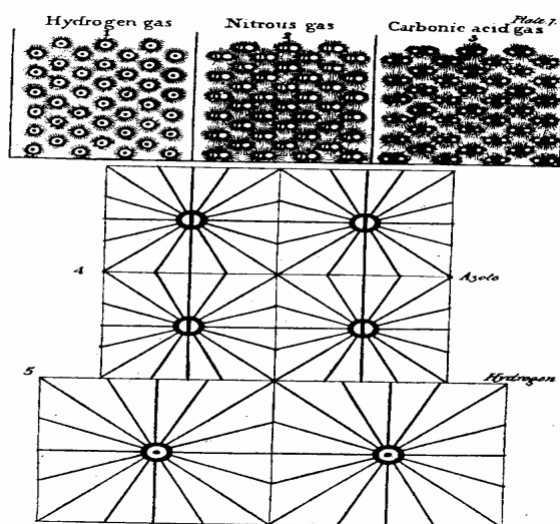


Figura 2 – Repulsão entre as atmosferas de calor das partículas dos gases (Partington, 1962).

Segundo Nash, Dalton, em busca de determinar e explicar os valores dos "pesos atômicos" obtidos, lançou mão do trabalho de Lavoisier, na forma de um estudo detalhado sobre as relações em massa nas transformações químicas. Assim, Dalton modificou o seu atomismo puramente físico, atribuindo a ele aspectos intrínsecos à química de Lavoisier: concedeu aos seus átomos uma atmosfera de calor. As concepções de Dalton sobre o calor podem ser vistas na citação a seguir:

A mais provável opinião a respeito da natureza do calórico é que, sendo um fluido elástico de grande sutileza, suas partículas repelem umas às outras, mas são atraídas por todos os outros corpos.

Quando todos os corpos numa vizinhança estão em uma mesma temperatura, então o calor ligado a eles está em um estado imóvel; as quantidades absolutas de calor em quaisquer dois corpos nesse caso não são

iguais, quer consideremos corpos de iguais massas ou de iguais volumes. Cada tipo de matéria tem sua peculiar afinidade pelo calor, pela qual ele requer uma certa porção desse fluido, a fim de ficar em equilíbrio com outros corpos em uma certa temperatura. Caso as quantidades totais de calor nos corpos de igual massa ou volume, ou mesmo as quantitativas relativas, fossem exatamente determinadas, para quaisquer temperaturas, os números que expressam essas quantidades constituiriam uma tabela de calores específicos...e seriam uma importante aquisição para a ciência. Tentativas desse tipo têm sido feitas com um considerável sucesso. (Dalton, 1964, pp. 1 - 2.)

Sendo assim, a segunda teoria das misturas gasosas forneceu informações como tamanho, complexidade e massa, as quais foram importantíssimas para a compreensão da teoria química das combinações. Thackray também reforça que os diferentes tamanhos das partículas permitiram a Dalton um mecanismo mais satisfatório para o cálculo das massas atômicas; afinal, era mais fácil vincular partículas com tamanhos diferentes a diferentes massas:

Essa idéia ocorreu-me em 1805... Os diferentes tamanhos das partículas dos fluidos elásticos, como consequência da estabilização da temperatura e da pressão, podem tornar-se um objeto para a determinação dos tamanhos e massas relativos, juntamente com o número relativo de átomos em um dado volume. Essa determinação pode conduzir o caminho para a combinação dos gases, assim como o número de átomos presentes na combinação... Outros corpos, além dos fluidos elásticos, a saber, sólidos e líquidos, foram assunto para investigação, como consequência da combinação com os fluidos elásticos. Logo, séries de experiências foram elaboradas para a determinação do número e massa de todos os princípios químicos elementares os quais podem se combinar com qualquer outro. (Dalton, citado por Thackray, 1966, p. 46.)

A partir de 1804, diversos valores de massas atômicas relativas foram recalculados (tabela 5). Por exemplo, em 1805, Dalton mudou a massa relativa do nitrogênio de 4 para 5, devido às análises de Davy para os óxidos de nitrogênio e para a amônia. Esse valor viria a ser alterado novamente em 1807 (massa atômica relativa igual a 4,2) após as análises de Berthollet para a amônia.

Segundo Thackray, até 1807 a tabela de massas atômicas não despertava o interesse dos químicos da época. Para os interessados em atomismo, o foco de atenção residia ainda na quantificação das forças de afinidade entre as partículas. Esse panorama só começou a mudar quando apareceram aplicações para a lei das proporções múltiplas. Dentre elas, podemos destacar a lei das proporções definidas de

Proust, e a própria lei dos equivalentes já citada anteriormente. As reações de neutralização parciais descritas por Thomsom e Wollaston também forneceram evidências experimentais favoráveis à lei das proporções múltiplas.

Assim, a partir de 1808, com a divulgação da primeira parte de *A New System of Chemical Philosophy*, de Dalton, a determinação das massas atômicas passou a ser um dos principais assuntos discutidos pelos cientistas ao longo do século XIX.

Conclusões

A construção da teoria atômica de Dalton, conforme vimos, foi um processo complexo que se estendeu no tempo, sendo caracterizada por constantes diálogos entre o macroscópico e o microscópico. Dalton utilizou conhecimentos sobre o atomismo mecanicista newtoniano para interpretar diversos fenômenos atmosféricos. Partindo de um modelo a princípio eminentemente físico, Dalton propôs a primeira teoria das misturas gasosas – a qual modificava importantes pontos dos postulados newtonianos, para explicar a sua lei das pressões parciais. Segundo Rocke, o fato de Dalton não ter uma formação inicial em química tornou possível a elaboração de sua lei das proporções múltiplas – pois evitou que Dalton fosse influenciado por pré-concepções correntes entre os químicos da época, e permitiu que ele abordasse a questão da combinação entre os átomos por um ponto de vista inovador. A lei das proporções múltiplas foi um dos principais focos de críticas à teoria daltoniana, por estar baseada em combinação preferencial 1:1 (conforme a regra da máxima simplicidade); entretanto, conseguiu despertar o interesse dos químicos da época para o problema da determinação das fórmulas químicas.

A versão proposta por Thomson em seu *History of Chemistry* (1831) para a origem da teoria atômica daltoniana – a qual supõe que a teoria teria sido desenvolvida indutivamente a partir da observação das proporções múltiplas na composição de hidrocarbonetos – parece ser pouco provável, tendo em vista o fato do próprio Thomson ter se posicionado, mesmo que tardiamente, a favor da versão de que a origem teria sido indutiva, mas a partir da observação de proporções múltiplas nos óxidos de nitrogênio. Com relação a outras versões propostas por historiadores da ciência, procuramos analisá-las de modo a encontrar um eixo plausível para o desenvolvimento epistemológico da teoria atômica daltoniana. Dessa forma – sem descartar as versões que propõem o desenvolvimento dedutivo a partir dos equivalentes de Richter, ou da segunda teoria das misturas gasosas – foi conferido um enfoque especial para a versão que contempla aspectos indutivos a partir dos óxidos de nitrogênio, e dedutivos a partir da primeira teoria das misturas gasosas, pois seriam estes aspectos que melhor contemplariam a questão da solubilidade dos gases em água (1802-1803).

É importante ressaltar que a teoria atômica de Dalton é repleta de episódios que podem ser trabalhados com estudantes de licenciatura ou mesmo do ensino médio. Dentre esses episódios, podemos destacar os intercâmbios entre Dalton e Henry para o estudo da solubilidade dos gases; a relação entre a regra da máxima simplicidade e a lei das múltiplas proporções; as motivações para o desenvolvimento, e as aplicações da teoria atômica; e, principalmente, a determinação das massas atômicas relativas. Assim, por exemplo, caso o estudante de química tenha contato com o processo de determinação das massas atômicas relativas, estes passariam a conhecer o processo epistemológico envolvido na sua determinação: Dalton não foi o primeiro a pensar em massas atômicas, mas foi o primeiro a desenvolver um arcabouço conceitual e metodológico para efetivamente determiná-las. Motivado inicialmente talvez para explicar as diferentes solubilidades dos gases, Dalton conseguiu interpolar valores de proporções reacionais em massa, determinados por outros pesquisadores (Lavoisier, Davy) com um mecanismo para a determinação das fórmulas químicas (lei das proporções múltiplas). Dalton conseguiria assim quantificar sua teoria atômica, publicando a pioneira tabela de massas atômicas relativas. É curioso notar como Dalton logo abandonou sua hipótese de que haveria uma relação entre a solubilidade dos gases e os valores de suas massas atômicas relativas. Entretanto, o químico inglês também rapidamente deu-se conta de que havia desenvolvido uma teoria que haveria de ser bastante frutífera para o desenvolvimento da química, um desdobramento que ia muito além de seus objetivos imediatos iniciais.

Discutindo com os estudantes o processo de determinação das massas atômicas relativas, algumas de suas concepções alternativas sobre a natureza da ciência poderiam ser questionadas. A construção do conceito de massa atômica relativa ilustra bem como a ciência é construída coletivamente, não sendo constituída por verdades absolutas nem tampouco por um processo linear, cumulativo e descontextualizado.

¹ Cheloni, F., M. A. A. Leme e P. A. Porto, trabalho apresentado na 29ª. *Reunião Anual da SBQ*, Águas de Lindóia, SP, 2006.

² Thackray, A.. *Isis*.1966, 57(1), 35-55.

³ Dalton, J. *Meteorological Observations and Essays*. 1798.

- ³ Partington, J.R. *A History of Chemistry*. **1962**, v.3.
- ⁴ Dalton, J. *Nicholson's Journal*, **1811**, 29: 143-151.
- ⁵ Dalton, J. *Memoirs of the Literary and Philosophical society of Manchester*. **1805**, 2(1), 271-87.
- ⁵ Thackray, A. *Atoms and Powers*. **1970**.
- ⁶ Dalton, J. *Nicholson's Journal*, **1804**, IX, 274.
- ⁶ *Ibid.*, 3.
- ⁷ Lavoisier, A.L. *Elements of Chemistry*. **1790**.
(Reimpressão: Dover, New York, 1965.).
- ⁸ Dalton, J. *New system of chemical Philosophy*. **1964**, v.1 (parte 1).
- ⁹ Nash, L.K. *Harvard Case Histories in Experimental Science*. (case 4), 1950.
- ¹⁰ Rocke, A.J. *Social Research*. **2005**, spring, 72, 125-158.
- ¹¹ Cole Jr, T. *AMBIX*. **1978**, 25(II), 117-130.
- ¹² Farrah, W.V. ;Farrah, K.R. e Scott, E.L. *Ambix*. **1974**, 21 (2-3). 208-228.
- ¹³ Dalton, J. *Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester*. **1805**, 1, 122-58.
- ¹⁴ Nash, L.K.. *Isis*. **1956**, jun., 47(2): 101-116.
- ¹⁵ Guerlac, H. Some Daltonian Doubts. *Isis*. **1961**, 52(4), 544-554.
- ¹⁶ Siegfried, R. Further Daltonian Doubts. *Isis*. **1963**, 54(4), 480-481.
- ¹⁷ Smeaton, W. *AMBIX*. **1977**, nov., 24(3), 149-158.
- ¹⁸ Roscoe, H.E.; Harden, A. *New View of the Origin of Dalton's Atomic Theory*. **1896**.
- ¹⁹ Thomson, T. *History of Chemistry*. **1831**.