

Existem átomos? (abordando Jean Perrin)

Aécio Pereira Chagas

O panorama científico com relação à realidade molecular volta-se definitivamente em favor da mesma a partir da publicação do livro *Les Atomes*, ¹ de Jean Perrin (1870-1942) em 1913.

Vamos mostrar, de forma sumária, o desenvolvimento da Teoria Atômico-molecular a partir do início do século XIX até os anos que antecedem a publicação do livro de Perrin, sobre o qual iremos nos deter com mais atenção².

Inicialmente é interessante considerarmos o que se entende por uma "boa teoria". Uma "boa teoria", dentre outras características, precisa explicar os fenômenos de seu âmbito, ser funcional (apresentando inclusive coerência interna) e propor problemas, como, por exemplo, a previsão de novos fenômenos. Ao longo do texto faremos referências sobre essas características de uma "boa teoria".

A crença na existência de átomos, partículas últimas da matéria, existiu desde Antiguidade. Durante a Idade Média europeia ela esteve meio esquecida, voltando depois com o Renascimento. Com R. Descartes (1596-1650), R. Boyle (1697-1691), I. Newton (1642-1727) e outros foi retomada novamente, recebendo inclusive certos refinamentos como na abordagem de R. Boscovich (1711-1787). Podemos dizer que estas visões não eram "boas teorias" por não proporem problemas que pudessem ser resolvidos com o auxílio da mesma.

No início do século XIX, J. Dalton (1766-1844) apresenta novas ideias sobre os átomos, dentre outras a do "peso atômico", ou seja, os

² M. C. M. Oki, "Controvérsias sobre o atomismo no século XIX," *Química Nova* 32 (2009): 1072 ; e B. Bensaude-Vincent & I. Stengers, *História da Química* (Lisboa: Instituto Piaget, 1996).

O workshop "Existem átomos? Abordando Jean Perrin" foi apresentado na *II Jornada de História da Ciência e Ensino*, realizado de 23 a 25 de julho de 2009.

¹ J. Perrin, Les Atomes (Paris: Flammarion, 1991).

³ A. P. Chagas, "Os históricos e filosóficos da Química e as teorias ácido-base do século XX," *Química Nova* 23 (2000): 126.

átomos dos diferentes elementos possuem um peso característico e a relação destes pode ser obtida através da análise química. Pouco depois, (1779-1848),J. Berzelius apoiando-se também na nascente Eletroquímica, propõe uma teoria da ligação química. Em 1811, A. Avogadro (1776-1856), na Itália, e A. Ampère (1775-1836), na França, tentando conciliar as ideias de Dalton e as chamadas "leis volumétricas" de J. Gay-Lussac (1778-1850), apresentam a hoje conhecida por "hipótese de Avogadro-Ampere" (um dado volume de qualquer gás, nas mesmas condições de pressão e temperatura, apresenta o mesmo número de moléculas), que levava à suposição da existência de moléculas diatômicas formadas pela união de átomos iguais, contradizendo Berzélius. Esse debate tem seu ápice em 1860.

Em 1860 realizou-se em Karlsruhe, na Alemanha, um congresso internacional de Química para debater a questão dos pesos atômicos. O congresso em si não chegou a um consenso, porém permitiu que S. Canizzaro (1826-1910) apresentasse sua proposta, baseada na hipótese de Avogadro-Ampere, dando uma nova "força" à teoria molecular. Uma parte da comunidade científica foi assimilando as novas idias, dando base e desenvolvendo a Química orgânica, a Classificação Periódica (1869), o carbono tetraédrico (1874), o "átomo de eletricidade" (o que veio a ser depois denominado *elétron*), a teoria das soluções (1883), a teoria da dissociação eletrolítica (1885) etc.

Apesar de todo esse sucesso os señoes à teoria atômica ainda persistiam. Vários eram os fatores que animavam esta postura. Um deles foi o Positivismo de A. Comte (1798-1857). Uma das premissas deste sistema filosófico era que "Somente é digno de ser estudado aquilo que é perceptível pelos sentidos." E a doutrina de Comte teve muita influência na Europa neste período⁴. Muitos cientistas tinham uma postura difícil hoje de se entender. Por exemplo, F. A. Kekule (1829-1896), que

⁴ J. A. Giannotti, *Auguste Comte*. Col. Os Pensadores (São Paulo: Nova Cultural, 1996).

postulou a tetravalência do carbono, as cadeias carbônicas, a formula do benzeno etc, dizia⁵:

A questão se os átomos existem ou não tem pouco significado do ponto de vista químico; esta discussão, até certo ponto, pertence à Metafísica. Em Química temos somente que decidir se a assunção dos átomos é uma hipótese adotada para a explanação dos fenômenos químicos... De um ponto de vista filosófico não acredito na existência real de átomos, tomando a palavra no seu significado literal de partículas indivisíveis da matéria. Tenho a expectativa de que possamos algum dia encontrar o porque chamamos de átomos a uma explanação matemático-mecânica que traz uma justificativa do peso atômico, da atomicidade [valência] e de numerosos outras propriedades dos então chamados átomos.

Note a hesitação de suas palavras. Mais contundentes foram as de M. Berthelot (1827-1907): ⁶

O sistema [atômico] está inteiramente fundamentado em três hipóteses: igualdade do número de moléculas dos gases em um mesmo volume; constituição diatômica das moléculas dos gases simples; enfim, formação de todas as combinações químicas por substituição do elemento nas moléculas diatômicas. Se elas não são verificadas (e os fatos expostos parecem contradizê-las), não resta mais que um romance engenhoso e sutil e de novas convenções de linguagem.

e de W. Ostwald (1853-1932): "Átomos e moléculas não existem como tais. São meros esquemas para facilitar o raciocínio e logo estarão esquecidos na poeira das bibliotecas".

⁵ M. J. Nye, *Molecular Reality: A perspective on the scientific work of Jean Perrin* (London: Macdonald; Amsterdam: Elsevier, 1972).

⁶ Ibid; e J. Jaques, Berthelot 1827-1907 (Autopsie d'un Mythe) (Paris: Belin, 1987).

⁷ Nye, Molecular Reality; e The Question of the Atom (From the Karlsruhe Congress to the First Solvay Conference, 1860-1911) (Los Angeles: Tomash Publishers, 1986).

Lembre-se que Berthelot sempre foi um anti-atomista convicto, porém Ostwald foi um grande defensor das ideias de Arrhenius (1859-1927) sobre os íons em solução.

Entre os físicos a situação não era diferente, com relação à teoria cinética, a contraparte física da teoria atômica. Um dos argumentos antiatômicos era que a natureza era bem descrita por equações diferenciais envolvendo funções contínuas e, portanto, não havia sentido em falar em átomos e moléculas.

Dentre outros anti-atomistas célebres destacam-se ainda: E. Mach (1838-1916), P. Duhem (1861-1936) e H. Le Chatelier (1850-1936).⁸

O debate foi algo complexo, envolvendo argumentos científicos, filosóficos, ideológicos, políticos etc. Nye descreve bem o episódio em seus trabalhos. 9

Entretanto um fenômeno "menor" causava perplexidade a alguns pesquisadores: o *movimento browniano*. Descrito pelo botânico Robert Brown (1773-1858) em 1827, que observou no microscópio grãos de pólen, suspensos na água, movendo-se incessantemente. Inicialmente atribui-se o movimento ao fato do pólen ser vivo, porém o mesmo fenômeno foi também observado com partículas de materiais não vivos como argila, ouro etc., importando mais seu tamanho (cerca de 1 micrômetro de diâmetro).

Tentou-se explicar por causas macroscópicas, como gradientes de temperatura na gota da suspensão, correntes de convecção etc., porém nenhuma delas suportava um controle experimental mais rigoroso. O movimento browniano repousava nas gavetas como um fenômeno interessante e desconcertante. Alguns pesquisadores opinavam que o movimento browniano não seguia as leis da Termodinâmica, ou seja, era um moto contínuo.

Em 1885, Leon Gouy publica na Revue Générale des Sciences o artigo Le mouvement brownien et les mouvements moléculaires, em que

⁸ Nye, *Molecular Reality*.

⁹ Ibid; e *The Question*.

faz uma revisão geral do fenômeno e sua explicações, concluindo que o movimento browniano era causado pelas colisões das moléculas com as partículas em suspensão. É interessante observar que no mesmo ano e na mesma revista Wilhelm Ostwald publica o artigo *La Déroute de l'Atomisme contemporain*.

No período de 1905 a 1910, vários cientistas, principalmente jovens, procuraram resolver o problema do movimento browniano, destacando-se teóricos como P. Langevin (1872-1946), M. Smolochowski (1872-1917), A. Einstein (1879-1955) e experimentais como T. Svedberg (1884-1971) e J. Perrin¹⁰.

Os teóricos procuraram resolver o problema através de uma abordagem estatística: se o movimento da partícula suspensa é devido às colisões das moléculas, observando-se um parâmetro conveniente do movimento das partículas, pode-se inferir alguma característica das colisões moleculares, ou seja, procura-se conhecer a causa pelo efeito. Entretanto, os modelos desenvolvidos ficaram aguardando confirmação experimental.

Os experimentais procuraram abordar a questão estudando a sedimentação das partículas suspensas, contrapondo o movimento causado pelas moléculas com a gravidade.

Em 1909, Jean Perrin publica o artigo *Mouvement brownien et réalité moléculaire*. ¹¹ Texto fundamental em que introduz a *constante de Avogadro* e apresenta seu trabalho sobre a sedimentação da goma-guta. Vejamos resumidamente o raciocínio de Perrin:

Avogadro, em 1811 afirmou que: 'Volumes iguais de dois gases quaisquer, colocados nas mesmas condições de temperatura e pressão, contém o mesmo número de moléculas.

A molécula-grama [hoje seria 1 mol] de uma substância é a massa desta substância que, no estado gasoso, ocupa o mesmo volume

_

¹⁰ Nye, *Molecular Reality*.

¹¹ J. Perrin, "Mouvement brownien et réalité moléculaire," *Annales de Chimie et Physique*, 18 (1909): 1-114.

que 2 g de hidrogênio, mantidas à mesma temperatura e à mesma pressão.

Duas moléculas-gramas quaisquer contêm o mesmo número de moléculas. Este número invariável *N* é uma constante universal que parece justo chamá-la de constante de Avogadro.

O peso da molécula de água, por exemplo, é 18/N, da molécula de oxigênio é 32/N e do átomo de oxigênio, 16/N.

A constante de Avogadro (Perrin depois começa a chamar de número de Avogadro) é uma grandeza que traduz a teoria atômica dos químicos e a teoria cinética dos físicos. Se sua determinação por mais de um método mostrar concordante, não se poderá mais negar a nenhuma das duas teorias. No mesmo artigo Perrin apresenta a relação de *N* com diversas outras constantes físicas, bem como sua determinação através de observação ao microscópio da sedimentação de partículas de goma-guta (diâmetro de ~500 nm), uma resina natural amarela suspensa em água. Uma suspensão da resina foi colocada numa cela de vidro vertical, frente à objetiva de um microscópio e após certo tempo contava-se o número de grãos de goma-guta a diversas alturas da cela, obtendo-se uma tabela de dados com o número de grãos (*n*) em função da altura (*h*). Perrin combina a equação barométrica de Laplace com a equação de Stokes, resultando uma expressão onde todas as grandezas são mensuráveis, exceto a constante *N*.

$$\ln n = \ln n_o - \frac{(4/3) \prod r^3 (D - d) N}{RT} (h - h_0)$$

 $^{^{12}}$ "Gomme-gutta" em francês, "gamboge" em inglês. De acordo com "The Merck Index" (Rahway: Merck & Co, 1976) é uma resina obtida do latex da planta *Garcinia hanburyi* Hook, nativa do sudeste da Ásia. Além da resina, o latex contém também ácido gambógico, $C_{38}H_{44}O_8$. É utilizada como purgativo.

sendo n o número de grãos na altura h (índice 0 é a altura de referência), r é o raio da partícula, medido no microscópio, D e d são respectivamente as densidades da goma-guta e do solvente (água), R a constante dos gases e T a temperatura. Um gráfico de ($\ln n - \ln n_0$) em função de ($h - h_0$) mostrou-se linear e de seu coeficiente angular calculou-se a constante N.

A Tabela 1 apresenta os dados de uma determinação de Perrin , obtendo-se $N = 7,03 \times 10^{23}$ partículas (em unidades SI: mol⁻¹).

Tabela 1

Altura /µm	Número de grãos	
5	100	
35	47	
65	22,6	
95	12	

O sucesso de Perrin foi devido à técnica que ele desenvolveu (centrifugação fracionada) para preparar suspensões de goma-guta com partículas de mesmo tamanho. Com este mesmo sistema Perrin testou depois o modelo de Einstein para o deslocamento e rotação de partículas suspensas em um líquido, obtendo praticamente os mesmos resultados que na sedimentação.

Em 1913 vem a lume a primeira edição de *Les Atomes*. O livro é uma resposta aos descrentes da realidade molecular, mostrando que um grande número de fenômenos aparentemente desconectados poderia ser explicado pela teoria molecular renovada pelos recentes avanços. No prefácio, datado de dezembro de 1912, Perrin discute o problema geral da continuidade e da descontinuidade da matéria, as leis da termodinâmica e menciona os dois tipos de abordagens intelectuais nas ciências físicas: a analogia e a explanação de complexidades visíveis em termos de simplicidades invisíveis.

Os oito capítulos do livro tratam de: Cap. I, A teoria atômica e a Química (moléculas, átomos, hipótese de Avogadro, estrutura das moléculas, as soluções, limite superior das grandezas moleculares); Cap. II, A agitação molecular (velocidade das moléculas, rotação ou vibração

das moléculas, livre percurso médio molecular); Cap. III, Movimento browniano – Emulsões (histórico e características gerais, o equilíbrio estático das emulsões); Cap. IV, Leis do movimento browniano (teoria de Einstein, controle experimental); Cap. V, Flutuações; Cap. VI, A luz e os quanta (o corpo negro, extensão da teoria dos quanta); Cap. VII, O átomo de eletricidade (ionização dos gases, estrutura atômica da eletricidade); Cap. VIII, Gênese e destruição dos átomos (transmutações, contagens dos átomos, a realidade dos átomos, estrutura do átomo) e finalizando uma lista dos elementos químicos com uma tabela de Mendeleiev. No último capítulo, Conclusions, Perrin apresenta uma tabela com os valores da constante de Avogadro determinada por vários métodos. Esta convergência de números é o ponto alto da obra. São 13 equações relativas a diferentes tipos de fenômenos que têm em comum a realidade molecular e o invariante N. Nas palavras de Perrin: "Estou atônito de admiração diante do milagre da concordância tão precisa a partir de fenômenos tão diferentes". 13

A Tabela 2 foi organizada a partir das tabelas da 1ª edição (1913) e da 9ª edição (1924) de *Les Atomes*. A primeira coluna, Fenômeno Observado, indica o fenômeno utilizado, ou o método, para se determinar a constante de Avogadro. A segunda coluna, indicada por "1ª ed.", apresenta os valores da primeira edição do livro, de 1913, e a coluna "9ª ed.", os da nona edição, de 1924, revista e ampliada. Note que nesta última edição há três determinações a mais. Na 1ª ed., o valor médio de *N*/10²² é 66, na 9ª ed., 63 e o valor atual, 60,2. Note também que o valor médio da 9ª ed. está mais próximo do valor atual, refletindo o progresso neste campo em 11 anos.

Na 9^a edição há a indicação de que esta completa 16 mil exemplares impressos, em francês. Nye menciona que *Les Atomes* foi traduzido para inglês, alemão, polonês, russo, sérvio e japonês.¹⁴

¹³ Perrin, Les Atomes.

¹⁴ Nye, Molecular Reality.

Tabela 2

	"1ª ed."	
Fenômeno Observado*		"9 ^a ed."
	$N/10^{22}$	$N/10^{22}$
Viscosidade de gases (teoria cinética, eq. Van der Waals)		62(?)
Repartição vertical de grãos (emulsão diluída)		68
Idem concentrada		60
Movimento browniano:		
Deslocamentos		64
Rotações		65
Difusão		69
Flutuação de densidade em emulsões concentradas		60
Opalescência crítica		75
Azul do céu	60(?)	65
Difusão da luz no argônio		69
Espectro do corpo negro		61
Carga de partículas microscópicas	68	61
Radioatividade:		
Cargas projetadas	62,5	62
Hélio produzido	64	66
Rádio decomposto	71	64
Energia irradiada		60

^{*} Os itálicos referem-se aos métodos em que se poderá esperar, no futuro, uma determinação de grande precisão [Nota de Perrin na 9ª edição].

Uma conclusão a que podemos chegar é a seguinte: não há nenhuma prova ou experimento *crucial* com relação à realidade molecular. O que há é um conjunto enorme de fatos que só podem ser explicados em seu conjunto pela teoria atômico-molecular.

Como ficaram os anti-atomistas?

Alguns reconheceram a realidade molecular e mudaram seu ponto de vista com Ostwald. Outros, até o fim da vida nunca reconheceram, como Mach e Duhem. Outros simplesmente não quiseram mais falar no assunto, como Le Chatelier.

Alguns dados biográficos de Perrin: Jean Perrin nasceu em 1870 em Lille (França). Estudou na *École Normale Supérieur* de Paris, doutorandose em 1897. Tornou-se professor de Físico-química na *Faculté de Sciences (Sorbonne)*. Trabalhou em diversas áreas da Físico-química: descargas elétricas em gases, movimento browniano, fotoquímica, mecanismos de reações etc. Recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1926. Atuou bastante

no governo criando instituições para desenvolvimento e divulgação da Ciência. Membro do Gabinete Socialista, refugiou-se dos nazistas em 1941, vindo a falecer em 1942 em New York (USA).

SOBRE O AUTOR:

Aécio Pereira Chagas

Pesquisador Colaborador Voluntário da Universidade Estadual de Campinas. (e-mail: aecio@iqm.unicamp.br)