

Ligações químicas: As primeiras teorias

Adriano da Silva Bezerra e Roberto Ribeiro da Silva¹

Abstract. Chemical bonds: The first theories

The development of the first electrical batteries and the decomposition of several chemical compounds by electrical current established, in the beginning of the XIX century, that chemical bonds had an electrical nature.

The first electrical theories of the chemical bond accounted for the majority of the known inorganic compounds. These same theories showed to be inadequate, when applied to organic compounds. A successful solution to this problem came only in 1916, when the theory of the shared electron pair bond was proposed. This theory remains valid up to now as one of the foundations of modern chemical bond theory.

A grande maioria dos livros textos de Química transmite a idéia de que o importante é apresentar para os alunos a teoria mais recente como, por exemplo, sobre a estrutura atômica ou sobre as ligações químicas. Para que se estudar teorias anteriores a esta se elas estavam erradas? Esta é a colocação freqüente de alunos e de professores. A transitoriedade das teorias é negligenciada e a teoria apresentada é dita como “verdadeira” ou “correta”.

Uma possível causa para esta postura dogmática reside na ausência dos aspectos históricos envolvidos na construção do conhecimento que é apresentado nos livros-textos. A impressão que é transmitida aos alunos é a de que as explicações (teorias) foram construídas alheias a um contexto da época. Um outro aspecto também transmitido é o de que os modelos atuais estão prontos e acabados, criando no estudante a idéia de que tudo o que havia para ser descoberto sobre aquele assunto já o foi, deixando-o numa situação de desânimo em continuar estudando ciências. Ou seja, não existem mais desafios na produção de novos conhecimentos.

Esta questão tem sido amplamente discutida nas disciplinas da área de ensino de Química dos cursos de licenciatura da Universidade de Brasília (diurno e noturno). A utilização, pelos licenciandos, dos aspectos históricos nas aulas de Química tem propiciado um espaço de discussão interdisciplinar, promovendo um aumento do interesse dos alunos pelo tema.

Com o objetivo de auxiliar o professor no desenvolvimento do tema “ligações químicas” e de mostrar o caráter

transitório das idéias científicas, este texto apresenta alguns dos passos observados na evolução das teorias sobre a ligação química na passagem entre os séculos XIX e XX.

As idéias iniciais

Os conceitos de átomo e molécula, introduzidos por John Dalton (1766-1844) em 1808 e Amadeo Avogadro (1776-1856) em 1811, marcam o início do desenvolvimento da química no século XIX. No entanto, essas idéias não foram facilmente compreendidas pelos químicos da época. Tanto que, em 1860, na cidade de Karlsruhe, na Alemanha, foi realizado o primeiro Congresso Mundial de Química, onde esses temas fizeram parte da pauta principal do encontro.

Também nessa época, o pensamento científico era dominado pelas idéias de Isaac Newton: todos os sistemas no mundo, no final, poderiam ser descritos por fórmulas matemáticas; a lei de gravitação, as leis do movimento e as forças de atração e de repulsão descreveriam o movimento dos objetos. Na química brilhava o nome de Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794), que realizou um extenso e minucioso trabalho, em que podemos destacar: a teoria da combustão, a lei da conservação da matéria, as bases científicas da nomenclatura química e os estudos sobre a fermentação e a respiração.

Além das descobertas de Lavoisier, Dalton também conhecia os trabalhos de Joseph Priestley (1733-1804) e de Henry Cavendish (1731-1810) sobre os gases; assim como as primeiras idéias sobre a combinação química, propostas por Joseph Proust (1754-1826) em sua lei das proporções definidas e os equivalentes de ácidos e de bases que se combinam em reações de neutralização determinados por Jeremias Richter (1762-1807).

Dalton, em sua teoria atômica, postulava que os compostos químicos formavam-se pela combinação de dois ou mais elementos, em um “átomo composto”. Tal como Richter, Dalton acreditava nas relações ponderais de combinação e adotava uma regra de simplicidade: quando dois elementos formam um único composto, este é binário e combina o átomo de um com o do outro. Quando formam dois compostos, um é binário, com um átomo de cada espécie, enquanto que o outro é ternário, com dois átomos de um e um átomo do outro, e assim sucessivamente. Portanto, dentro dessa concepção, a água seria descrita como um composto binário de hidrogênio com oxigênio e os pesos relativos dos dois átomos seriam de cerca de 1 e 7, respectivamente. O amoníaco seria um composto binário de hidro-

¹ Instituto de Química, Universidade de Brasília, Caixa Postal 4478, 70.919-970 Brasília, DF, Brasil.

E-mail: bobsilva@unb.br

Recibido: 7 de diciembre de 2000; aceptado: 7 de febrero de 2001.

gênio e nitrogênio, cujos pesos relativos seriam aproximadamente de 1 e 5, respectivamente.

As primeiras noções de que as ligações químicas eram de natureza elétrica foram resultado dos experimentos de William Nicholson (1753-1815) e Anthony Carlisle (1768-1840), os quais conseguiram efetuar a decomposição da água em hidrogênio e oxigênio, por meio de uma corrente elétrica (eletrólise). Jöns Jakob Berzelius (1779-1848), em 1811, desenvolveu uma teoria elétrica de atração muito elaborada. Ele imaginou que cada átomo consistia de um ou mais pólos elétricos. As cargas elétricas positivas e negativas localizavam-se em partes opostas do átomo, tal qual os pólos de um imã; a atração entre os átomos resultaria na neutralização das cargas elétricas opostas nos pólos.

A descoberta da eletricidade: a teoria dualística

A construção da primeira “pilha” ou “bateria” elétrica e a descoberta da eletricidade pelo italiano Alessandro Volta (1745-1827), em 1800, estabeleceu que uma reação química entre espécies diferentes de átomos produziria uma corrente elétrica. O dispositivo descoberto por Volta recebeu este nome porque era constituído por discos de cobre e ferro empilhados (como numa pilha de moedas).

William Nicholson e Anthony Carlisle, em Londres, demonstrariam quase imediatamente que uma corrente elétrica poderia separar um composto em seus átomos constituintes. Eles descobriram que o composto água consistia de dois gases: hidrogênio e oxigênio. Depois, outros investigadores, especialmente Humphry Davy (1778-1829), em Londres, e J. J. Berzelius, na Suécia, conseguiram decompor numerosos compostos químicos utilizando-se de uma corrente elétrica. Dessa forma, foram isolados os metais sódio, cálcio, potássio, magnésio e bário, todos pela eletrólise de sais fundidos. Nesses experimentos observou-se que os metais (bem como o hidrogênio) apareciam no pólo negativo da pilha. Conseqüentemente, os metais e o hidrogênio foram classificados como positivamente carregados, porque eram atraídos pelo eletrodo negativo.

Com base nestas idéias, Berzelius, em 1818, desenvolveu uma outra teoria, denominada de teoria eletroquímica da ligação (ou teoria dualística). Segundo essa teoria, todos os átomos eram positiva ou negativamente carregados. Os positivos repeliam os positivos. Os negativos repeliam os negativos. A combinação somente ocorreria entre átomos positivos e negativos.

Esta primeira teoria da ligação química foi inicialmente aceita por físicos e químicos. Ela se ajustava perfeitamente aos compostos da química mineral. Os adeptos da teoria de Berzelius, no entanto, não podiam admitir a existência de moléculas diatômicas, conforme o que foi proposto por Avogadro. Os átomos de oxigênio e cloro, sendo negativa-

mente carregados, se repeliriam e não seriam capazes de formar moléculas diatômicas de oxigênio e cloro, respectivamente. O mesmo raciocínio aplicaria-se ao hidrogênio, isto é, dois átomos de hidrogênio também não poderiam formar uma molécula diatômica.

A descoberta do elétron: surge a teoria positivo-negativa

Perto da metade do século XIX, as teorias que sustentavam a atração elétrica entre os átomos diminuíram em popularidade entre os químicos. As razões para esta queda foram muitas, contudo o surgimento de um novo ramo da química (a química dos compostos de carbono ou química orgânica) foi a principal. Os químicos intensificaram os estudos sobre substâncias de origem animal ou vegetal, os quais continham somente a análise do número, tipo e arranjo dos átomos daquelas substâncias, normalmente compostas de carbono, hidrogênio e oxigênio, não prestando atenção na força que os mantinha unidos. O surgimento da indústria química, particularmente na Alemanha, na metade do século XIX, fez que a química orgânica adquirisse grande proeminência. Químicos alemães efetuaram análises e sínteses de corantes, drogas e produtos petroquímicos (todas substâncias orgânicas) sem levar em consideração nenhuma teoria elétrica de atração. Uma simples linha representava a ligação entre os átomos nesses compostos. Neste sentido, os químicos orgânicos revelavam uma fraqueza fundamental da teoria elétrica de atração, mostrando que, em compostos orgânicos, o que mais prevalecia era a ligação entre dois átomos de carbono. Como os átomos de carbono são todos semelhantes, não haveria as cargas opostas requeridas para atraírem-se e ligarem-se uns aos outros.

Em 1881, Hermann von Helmholtz (1821-1894) convocava os químicos da época para um retorno às idéias iniciais de Berzelius, que sugeriam uma identidade entre as forças de atração e eletricidade. O químico sueco Svante Arrhenius (1859-1927), afirmava que suas experiências eletrolíticas com soluções aquosas também indicavam que as forças atrativas entre os átomos eram de natureza elétrica. Entretanto, apesar dos argumentos razoáveis de Arrhenius e Helmholtz, evidências conclusivas sobre o papel desempenhado pelas cargas elétricas na união dos átomos eram escassas.

Em 1891, Alfred Werner (1866-1919) desenvolveu uma teoria conhecida como “teoria da coordenação”, com a qual explicou o comportamento e a estrutura daquilo que ele chamava de compostos moleculares ou complexos. Essa teoria introduziu dentro da Química os conceitos de valência primária e secundária, número de coordenação, compostos de adição e compostos de intercalação. É importante frisar que, para propor sua teoria, Werner utilizou os resultados das experiências eletrolíticas de Arrhenius e as características

que os compostos moleculares tinham que os identificavam também com os compostos orgânicos (a atividade ótica, por exemplo).

No ano de 1897, Joseph John Thomson (1856-1940), físico que dirigiu o laboratório Cavendish na Universidade de Cambridge, na Inglaterra, demonstrou em sua pesquisa a existência de partículas negativas nos átomos - os elétrons. J.J. Thomson propôs uma teoria, apontando o elétron como o responsável pela atração elétrica entre os átomos. Ele dizia que uma atração entre dois átomos resultava sempre que um dos átomos doava um elétron para um segundo átomo. Assim, o que recebeu o elétron ficaria negativamente carregado, enquanto que o átomo que perdeu o elétron ficaria com uma carga resultante positiva. Dessa forma os dois átomos teriam cargas opostas, atraindo-se. Em 1903, Johannes Stark (1874-1957) sugeriu que a união química resultava do compartilhamento de um elétron por um par de átomos em uma molécula. Stark representou o compartilhamento com linhas de força elétrica, que iam do elétron para cada um dos átomos ligados. O elétron era ligado, com um grande número de linhas, ao átomo mais eletronegativo; e com um número menor ao átomo mais eletropositivo.

Na Alemanha, o químico Richard Abegg (1869-1910) desenvolveu, em 1904, uma teoria eletrostática para a ligação química, que era idêntica à de Thomson. Entretanto, sua “regra do octeto” fornecia alguma indicação do número máximo de elétrons envolvidos em uma união atômica. Abegg observou que o mesmo átomo em diferentes compostos tinha carga positiva ou carga negativa e que o somatório do módulo destas cargas freqüentemente era oito. Por exemplo, o cloro tem uma carga -1 no cloreto de sódio (NaCl) e uma carga +7 no ácido perclórico (HClO₄); o somatório do módulo das cargas é igual a oito. A regra de Abegg obteve grande popularidade entre os físico-químicos.

Os oponentes da nova química teórica (ou físico-química) constituíam uma minoria, da qual, porém, faziam parte algumas pessoas de grande valor para a Química. William Thomson (1824-1907), mais conhecido como Lord Kelvin, por exemplo, recusava-se a aceitar que as interações entre os átomos eram de natureza elétrica. Kelvin, concordando com a lei da força de Boscovitchian, proposta por Roger Joseph Boscovitch (1711-1787), acreditava que os átomos eram na realidade pontos (ou centros idênticos) que se comportavam de acordo com uma lei oscilatória, segundo a qual a força entre os átomos variava com a distância, oscilando entre ora atrativa ora repulsiva.

Nos Estados Unidos, Edgar Fahs Smith (1856-1928), um químico da Universidade da Pensilvânia, e Louis Kahlenberg (1870-1941), da Universidade de Wisconsin, também mostravam-se céticos em relação às teorias eletrônicas.

Havia, ainda, diversos cientistas que não aceitavam a

idéia de átomo proposta por Dalton. O mais famoso deles talvez tenha sido Wilhelm Ostwald (1853-1932), que chegou a publicar um manual de química que não continha a teoria atômica.

Lewis e a teoria do par eletrônico

Ao final da primeira década do século XX, graças aos esforços de J. J. Thomson, na Inglaterra; de Richard Abegg, na Alemanha; e de um grupo de destacados físico-químicos do Instituto de Tecnologia de Massachusetts, que incluía Gilbert Newton Lewis (1875-1946), químicos e físicos chegaram à seguinte descrição para todos os corpos:

São formados por átomos que contêm partículas menores. Os átomos podem, portanto, serem divididos;

Todos os átomos contêm um ou mais elétrons. O elétron é uma partícula quase sem peso, negativamente carregada;

Todo átomo contêm uma segunda espécie de partícula, consideravelmente mais pesada que o elétron, que responde pela maior parte da massa do átomo e tem carga positiva suficiente para contrabalançar a carga negativa dos elétrons;

A transferência de elétrons produz a força atrativa necessária para manter os átomos juntos.

O modelo “planetário” para o átomo, proposto por Niels Bohr (1885-1962), em 1913, levava em conta estes fatos e proporcionou grandes debates entre físicos e químicos: como explicar o espectro atômico? Como a estabilidade do átomo era determinada em um átomo dinâmico?

O maior objetivo dos químicos, que era o de explicar a união dos átomos, recebeu em 1916 uma hábil e conveniente solução, que não questionava a estrutura do átomo e, por conseguinte, a estrutura final da ligação química. Nesta época, J.J. Thomson já havia apresentado a sua teoria de que uma ligação entre dois átomos ocorria quando um dos átomos doava um elétron ao outro. Diversos químicos concordaram com essa idéia. A teoria, freqüentemente chamada de teoria positivo-negativa (pois como resultado da combinação, cada um dos átomos no composto passava a conter uma carga positiva, ou uma negativa), funcionava excepcionalmente bem para a maioria dos compostos inorgânicos ou polares, como aqueles resultantes da combinação de um metal com um não-metal. Por meio da eletrólise (com compostos iônicos), os químicos demonstraram experimentalmente a existência de átomos com carga positiva, e outros com carga negativa. Assim, o postulado fundamental da teoria parecia verificado.

No entanto, a aplicação da teoria positivo-negativa para compostos orgânicos, ou para compostos apolares, conduzia a sérias dificuldades (figura 1). Átomos com cargas positivas e negativas deveriam existir nesses compostos, entretanto todas as tentativas para estabelecer essa presença foram falhas.

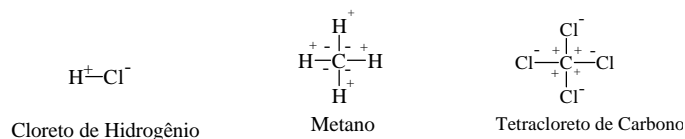


Figura 1. Exemplos de estruturas eletrônicas de acordo com a teoria positivo-negativa.

William Albert Noyes (1857-1941) tentou por 20 anos isolar esses átomos, antes de abandonar a pesquisa em 1921. Harry Fry sugeriu novos tipos de compostos elétricos, chamados eletrômeros (cujos átomos tinham o mesmo arranjo estrutural, mas cargas elétricas opostas, figura 2), a partir dos quais Fry afirmava provar a existência de átomos carregados em compostos orgânicos, ou apolares.

Julius Stieglitz dizia que os átomos carregados dos compostos orgânicos eram diferentes daqueles dos compostos inorgânicos e que não podiam ser isolados. As evidências eram, contudo, muito fortes contra a teoria positivo-negativa, quando aplicada aos compostos orgânicos (e mesmo a certos compostos inorgânicos, que os químicos e físicos tinham demonstrado não consistir de átomos carregados).

Stuart Bates (1887-1961) Roger Brunel (1881-1924) e Gilbert Newton Lewis resumiram essas evidências em suas publicações sobre a ligação química. Eles mostraram que compostos polares, geralmente, liberavam seus átomos carregados em solução e eram eletrólitos, enquanto que os compostos apolares não eram. Compostos polares, quando comparados com os apolares, tinham altas constantes dielétricas, grandes momentos de dipolo e capacidades indutivas específicas elevadas. Afirmavam que as diferenças entre as duas classes de compostos eram tão significativas nos comportamentos físicos e químicos que não se poderia possivelmente requerer qualquer similaridade em suas estruturas elétricas.

Contudo, Lewis, em 1916, propôs a primeira teoria alternativa bem sucedida, sobre a função dos elétrons na formação de uma ligação apolar. Na sua teoria sobre a ligação química, Lewis assumiu que em vez do elétron ser

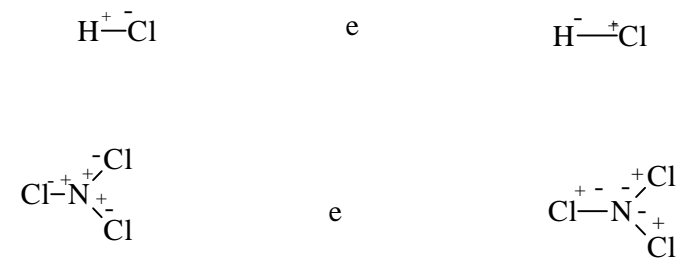


Figura 2. Eletrômeros de cloreto de hidrogênio (HCl) e de tricloreto de nitrogênio (NCl₃).



Figura 3. Estruturas eletrônicas de acordo com a teoria positivo-negativa (a) e de acordo com a teoria de Lewis (b).

transferido completamente, como predizia a teoria positivo-negativa, ocorria apenas uma transferência parcial, incompleta. Assim, os átomos compartilhariam um par de elétrons entre si. Esta teoria era mais ampla que a teoria positivo-negativa, uma vez que podia aplicar-se eficientemente a compostos apolares, para os quais não havia nenhuma indicação de formação de cargas nos átomos. Lewis afirmava que sua teoria também poderia ser aplicada para explicar a formação de ligações em compostos polares, nos quais existe uma certa carga residual. Nesta situação, para cada ligação formada, o par de elétrons ficaria mais próximo do átomo que possui maior força de atração. Dessa forma, este átomo ficaria aparentemente negativo, enquanto que o outro pareceria positivo. A teoria positivo-negativa seria, então, soente um caso especial da teoria de Lewis, que seria mais geral (figura 3).

A razão de, segundo a teoria de Lewis, serem necessários dois elétrons para formar uma ligação química era consequência direta do modelo atômico estático adotado por Lewis. Em 1916, os químicos reconheceram que muitos compostos possuíam um número par de elétrons externos, isto é, de valência. Veja o quadro abaixo.

Lewis mostrou que poderia aplicar suas estruturas se os átomos combinantes compartilhassem dois elétrons, formando uma ligação química. A grande novidade nesta teoria era o par eletrônico. Assim, o fenômeno fundamental em uma ligação química era o emparelhamento dos elétrons. Isso era possível, porque os elétrons emparelhados não se repeliriam, conforme o previsto pela lei de Coulomb.

Um outro aspecto importante da teoria de Lewis era que

Número de elétrons de valência em um átomo	Número de elétrons de valência na molécula
N = 5 ; H = 1	NH ₃ = 8
C = 4 ; H = 1	CH ₄ = 8
C = 4 ; O = 6	CO ₂ = 16
S = 6 ; O = 6	SO ₃ = 24
C = 4 ; Cl = 7	CCl ₄ = 32

ela enfatizava as camadas eletrônicas, diferentemente da teoria de Bohr, que dava ênfase às órbitas. Este fato permitiu explicar a estrutura e a estereoquímica dos compostos, o que não era possível com o modelo de Bohr.

Sua teoria forneceu uma idéia satisfatória sobre o arranjo eletrônico em numerosos compostos. A teoria de Lewis resolveu muitos outros problemas estruturais, como aquele do cloreto de amônio e dos oxi-ácidos, além de predizer corretamente as estruturas de uma, então recente, classe de compostos, os hidretos metálicos. Também possibilitou a criação de um novo e revolucionário conceito para ácidos e bases. A teoria de Lewis admitia a existência de substâncias com elétrons desemparelhados, o que permitiu a explicação do paramagnetismo do gás oxigênio.

Lewis propôs um novo simbolismo eletrônico para representar as estruturas dos compostos, as conhecidas fórmulas de Lewis. Na Inglaterra, Nevil Sidgwick (1873-1952) aplicou a teoria de Lewis, com sucesso, para explicar a estrutura dos compostos químicos chamados de compostos de coordenação. O grande expoente da teoria de Lewis foi, contudo, Irving Langmuir (1881-1967), pesquisador da Companhia General Electric, que disseminou exaustivamente, por meio de inúmeras publicações, as idéias de Lewis. Por isso, a teoria de Lewis algumas vezes é chamada de teoria de Langmuir. As idéias fundamentais de Lewis são consideradas como ponto de referência obrigatório para os químicos, até os dias de hoje.

Os próximos passos: o modelo quântico

Até 1920, a teoria de Lewis para a ligação química baseada no par eletrônico teve seus fundamentos qualitativos bem estabelecidos. Faltava a ela uma base teórica que lhe desse maior sustentação.

A base dessa sustentação iniciou-se com o princípio da exclusão de Pauli (Wolfgang Pauli, 1900-1958), anunciado em 1925. De acordo com este princípio, dois elétrons em um átomo não podem ter valores idênticos para os quatro números quânticos. Este princípio estava em concordância com a proposta anteriormente feita por Lewis, segundo a qual a ligação covalente consistia no emparelhamento de dois elétrons em idênticos estados de energia, exceto para os spins, que seriam opostos ou emparelhados.

O segundo e definitivo passo surgiu em 1927 com o tratamento mecânico-quântico desenvolvido por Erwin Schrödinger (1877-1961). Walther Heitler (1904-1981) e Fritz London (1900-1954) aplicaram esse tratamento com sucesso para a molécula de hidrogênio. Esse modelo estabeleceu definitivamente as bases das ligações químicas por pares de elétrons.

A aplicação da mecânica quântica para o estudo das

ligações em diversos tipos de compostos covalentes foi feita com grande sucesso por Linus Pauling (1901-1994). As contribuições de Pauling para a compreensão da natureza das ligações químicas permeiam nossos livros didáticos. Dentre elas podemos destacar os conceitos de eletronegatividade, teoria da ligação de valência e a teoria dos orbitais híbridos.

Uma discussão mais aprofundada sobre a abordagem quântica da ligação química pode ser encontrada em *Química Nova na Escola*, nº 6, novembro de 1997.

Conclusões

Na passagem dos séculos XIX e XX, as substâncias conhecidas eram agrupadas em três classes:

1) substâncias inorgânicas, em sua maioria eletrólitos que obedeciam à teoria de Berzelius;

2) compostos orgânicos, nos quais o átomo de carbono era um constituinte sempre presente, não eram eletrólitos e não obedeciam a lei de Berzelius. Estes compostos obedeciam a uma outra teoria, em que a estrutura era explicada a partir de um átomo de carbono que teria suas valências dirigidas para os vértices de um tetraedro e as ligações simples e duplas, ou triplas davam-se pela união dos tetraedros por meio dos vértices, arestas e faces, respectivamente;

3) compostos complexos, formados pela associação de substâncias inorgânicas e orgânicas, cujas estruturas eram explicadas pela teoria da coordenação de Werner.

O processo evolutivo das idéias sobre as ligações químicas nestas substâncias permitiu que Lewis, em 1916, propusesse uma teoria que colocava numa mesma base aquilo que parecia inconciliável: todas as ligações químicas, em todas as classes de substâncias, como sendo de mesma natureza e resultantes de forças elétricas. ▀

Referências Bibliográficas

- Bensaude-vincent, Bernadette e Stengers, Isabelle. *História da Química*. Trad. Raquel Gouveia. Lisboa: Instituto Piaget, 1992.
- Chagas, Aécio Pereira e Davanzo, Celso Ulysses. Gilbert Lewis e a Revolução dos Pares Eletrônicos. *Química Nova*, **16**, 2, p. 152-154, 1993.
- Cruz-Garriz, Diana; Chamizo, Jose A. e Garriz, Andoni. *Estrutura atômica: un enfoque químico*. Delaware, USA: Addison-Wesley Iberoamericana, 1987.
- Segré, E. G. *Dos Raios-X aos Quarks*. Brasília, Brasil: Editora Universidade de Brasília, 1980.
- Stranges, Anthony N. Reflections on the Electron Theory of the Chemical Bond: 1900-1925. *The Physics Teacher*, p. 583-588, dez. 1981.
- Toma, Henrique E. Ligação química: abordagem clássica ou quântica? *Química Nova na Escola*, **6**, p. 8-12, nov. 1997.