

## TÓPICOS EM LIGAÇÃO QUÍMICA II – SOBRE O MÉRITO DA REGRA DO OCTETO

Natarajan Subramanian, Antonio V.M. Filho e  
Teresa C.B. Saldanha

*Departamento de Química – Universidade Federal da Paraíba  
Cidade Universitária; CEP 58000 – João Pessoa (PB)*

Recebido em 30/03/88; cópia revisada em 06/06/89

### ABSTRACT

There is a running debate in the literature about the validity of the octet rule and its use in the writing of Lewis structures of chemical species. This article reviews the so-called exceptions to the rule. It is shown that most of these exceptions are in fact apparent and not real. Accordingly, it is recommended that students be told of cases of real exceptions but otherwise taught to confide in the rare gas rule and to write Lewis structures in compliance with it for compounds of the non-transitional elements.

### INTRODUÇÃO

Por mais que se tente não é possível exagerar a importância das estruturas de Lewis das espécies químicas. Sem dúvida, elas constituem o ponto de partida para a compreensão da Química em todos os níveis, seja para iniciantes seja para especialistas. Dominar a técnica (e porque não dizer a arte) de escrever estruturas de Lewis representa um patrimônio valioso, para qualquer aluno de Química. É lamentável que nossos alunos não sejam suficientemente alertados para este ponto, nem nos cursos de segundo grau nem nas disciplinas iniciais de Química na Universidade. Dedicam-se muito menos tempo que o necessário para treiná-los a escrever, rapidamente e com confiança, as estruturas de Lewis para dadas fórmulas moleculares e para calcular as cargas formais dos átomos. Enquanto isso, concentram-se muitos esforços para fazê-los “engolir” conceitos difíceis, tais como orbitais atômicos e moleculares, ligações  $\sigma$  e  $\pi$ , hibridização etc. Como resultado, encontramos alunos que falam muito superficialmente sobre hibridização  $sp$  e  $d^2sp^3$ , mas que têm dificuldade em escrever as estruturas corretas de sistemas simples tais como  $\text{HN}_3$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Na verdade, escrever estruturas de Lewis não é tão fácil como parece, especialmente para principiantes. Mesmo alunos com experiência deverão encontrar algum problema ao escrever, por exemplo, a estrutura de 3-piridona (FM:  $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$ ). Para auxiliar os alunos quanto a essa questão, vários procedimentos têm sido apresentados em livros-textos

e em artigos. Como foi mencionado no primeiro artigo desta série<sup>1</sup>, alguns desses procedimentos se baseiam na rigorosa obediência à regra do octeto, enquanto outros nem a consideram. Assim o professor se depara com o dilema de ter que escolher entre os dois pontos de vista. Sua decisão dependerá das respostas a questões tais como: (i) A regra do octeto é puramente empírica ou existe alguma base teórica para justificar seu uso? (ii) Qual é a validade geral da regra dos gases raros? (iii) Ela deve ser obedecida a todo custo ou, em outras palavras, quão rigorosas são as restrições impostas por ela?

### A REGRA DO OCTETO – HISTÓRICO

Como tem sido apropriadamente apontado por Jensen<sup>2</sup>, G.N. Lewis não foi o pai da regra do octeto. Ao contrário, ela surgiu dos trabalhos de Newlands, Mendeleev, Abegg e Thomson. A importância do número mágico 8 em Química foi primeiramente reconhecida por Newlands, o qual propôs sua “lei das oitavas”<sup>3</sup>, como resultado de seu trabalho sobre a periodicidade dos elementos. Pouco mais tarde, os estudos de Mendeleev sobre o comportamento periódico da valência levaram-no a postular que (i) nenhum elemento da tabela periódica pode exibir uma valência superior a oito; e (ii) a soma das valências de um elemento em seu hidreto e em seu óxido jamais pode exceder a oito<sup>4</sup>.

A semente da teoria eletrônica de valência começou a ser plantada imediatamente após a descoberta do elétron por J.J. Thomson em 1897. De acordo com Abegg, todos os elementos possuem dois tipos de valência – uma valência máxima positiva (igual ao número do grupo a que pertence,  $N$ ) e uma valência máxima negativa (igual a  $8-N$ ), de tal forma que a soma das duas é sempre oito<sup>5</sup>. O próprio Thomson, posteriormente, contribuiu para a nossa compreensão de valência ao reconhecer que: (i) a periodicidade das valências é uma consequência da repetição periódica das configurações eletrônicas das camadas externas; (ii) os átomos dos gases raros devem sua estabilidade ao completo preenchimento da camada mais externa, e (iii) as valências observadas dos outros átomos e assim a regra dos oito podem ser interpretadas em termos de suas ten-

dências para atingir a estrutura do gás raro através da transferência de elétrons<sup>6</sup>. Todavia, foi Kossel que aplicou sistematicamente o modelo da transferência de elétron a diversas moléculas polares (inorgânicas) e desse modo originou-se o conceito de "ligação iônica (ou eletrostática)"<sup>7</sup>.

Lewis prestou uma grande contribuição para o desenvolvimento da teoria eletrônica de valência ao propor que um par de elétrons poderia ser compartilhado ao mesmo tempo por dois átomos<sup>8</sup>. Este seu *modelo do par de elétrons compartilhado* foi o primeiro a explicar, de maneira satisfatória, as ligações em moléculas não polares (principalmente orgânicas). Segundo Lewis, o grupo de oito elétrons necessário para a configuração do gás raro é visto como quatro pares de elétrons compartilhados. No caso especial do átomo de H, apenas um par é suficiente ('regra dos dois'). Os termos 'octeto' e 'ligação covalente' foram introduzidos por Langmuir que popularizou não somente a idéia dos elétrons compartilhados como também a própria 'regra do octeto'<sup>9</sup>. De fato, Langmuir acreditou ser a regra do octeto mais fundamental que o par de elétrons compartilhado. Sidgwick estendeu aos elementos de transição o princípio envolvido nas regras do dueto e do octeto, formulando o seu 'número atômico efetivo' (NAE) ou regra dos dezoito elétrons<sup>10</sup>.

A breve revisão acima mostra que as regras dos 2, 8 e 18 elétrons conjuntamente formam a pedra angular da teoria clássica de valência. Desde sua aceitação, durante a segunda e terceira décadas deste século, têm havido explosivos avanços tanto na química experimental quanto teórica, cujas conseqüências importantes a respeito da teoria de valência são: (i) síntese de uma infinidade de novos compostos, incluindo complexos e outras espécies químicas exóticas; (ii) surgimento de técnicas rápidas e confiáveis além de instrumentação para determinação da estrutura molecular; e (iii) aplicação da teoria quântica à estrutura eletrônica dos átomos e à ligação química e dos resultados dos cálculos de mecânica quântica mesmo para moléculas relativamente grandes, usando computadores de última geração. Portanto, é bastante oportuno e recomendado examinar a validade corrente da regra dos gases raros à luz desses desenvolvimentos, e decidir sobre a conveniência de seu uso na prática e no ensino.

## EXCEÇÕES À REGRA DOS GASES RAROS

A maioria dos livros-textos de Química Geral apresenta a regra do octeto através de poucos exemplos de ligações iônicas (LiF, NaCl, etc) e covalentes (H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> etc). Alguns chamam atenção para umas poucas exceções, limitando-se meramente a citá-las. De modo geral, eles dão a entender que átomos de elementos do segundo período não podem ter mais que oito elétrons em sua camada de valência, enquanto que aqueles de períodos posteriores podem ultrapassar esse valor. Talvez devido a considerações de espaço não se faz nenhum exame crítico dos casos que obedecem ou não à regra.

É bem conhecido que, entre os elementos do segundo período, C, N, O e F obedecem rigorosamente à regra do octeto em todas as espécies em que ocorrem. As espécies exóticas recentemente detectadas, como CLi<sub>5</sub>, ONa<sub>4</sub> etc, que aparentemente contradizem o que foi dito acima serão tratadas mais adiante, neste artigo. No momento, nosso principal interesse está voltado para as chamadas exceções à regra. Portanto, convém classificá-las antes de proceder à discussão de cada uma delas.

(A) Moléculas contendo átomo(s) com menos de um octeto de elétrons.

Quando átomos dos Grupos 1, 2 e 13 estão envolvidos em ligações covalentes, não são capazes de adquirir o total desejado de oito elétrons.

Exs: Li<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>, BeCl<sub>2</sub>, BF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, etc.

(B) Moléculas e íons contendo átomo(s) com mais de oito elétrons.

Alguns átomos do bloco p pertencentes ao terceiro período ou a períodos posteriores formam moléculas onde o compartilhamento de elétrons aparentemente excede oito, atingindo, às vezes, até quatorze elétrons.

Exs: PCl<sub>5</sub>, SF<sub>6</sub>, BrF<sub>3</sub>, I<sub>3</sub><sup>-</sup>, TeF<sub>5</sub><sup>-</sup>, IF<sub>7</sub> etc.

(C) Sistemas que envolvem ligação de H

A ligação de H pode ser inter ou intra-molecular e o sistema contém a unidade estrutural A-H-B, onde A e B são átomos de eletronegatividade relativamente alta (O, N, F e Cl). O átomo de H parece compartilhar mais de um par de elétrons.

Exs.: O-H-O, N-H-O, (F-H-F)<sup>-</sup> etc.

(D) Compostos de gases raros

Os átomos de gases raros já possuem oito elétrons em suas camadas de valência. Consequentemente, ao formar compostos, dão origem a "moléculas ricas em elétrons"<sup>11</sup>. Como é de se esperar, nessas moléculas os átomos de gases raros possuem mais que um octeto de elétrons.

Exs: XeF<sub>n</sub> (n = 2, 4 e 6), XeCl<sub>2</sub>, XeO<sub>3</sub>, KrCl<sub>2</sub>, XeOF<sub>4</sub> etc.

(E) Moléculas deficientes em elétrons

Elementos dos grupos 2 e 13, por exemplo, Be, B, Al e Ga formam uma classe de moléculas em que não há elétrons de valência suficientes para que todos os átomos vizinhos sejam ligados através de *pares* de elétrons. Nesses casos, nenhuma estrutura de Lewis convencional que satisfaça as regras do octeto ou do dueto pode ser escrita.

Exs: B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (e outros hidretos de boro), Al<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, Be(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> etc.

(F) Moléculas com número ímpar de elétrons

Moléculas com um número ímpar de elétrons de valência obviamente não podem ter todos os seus elétrons emparelhados. São os chamados "radicais livres" e novamente, para estes também não existe estrutura convencional de Lewis que obedeça à regra do octeto.

Exs: NO, NO<sub>2</sub> e ClO<sub>2</sub>

(G) Cátions de alguns elementos de pós-transição

Em compostos iônicos de alguns poucos elementos de pós-transição, o cátion metálico possui uma camada externa com configuração diferente daquela dos gases raros.

Exs: (i)  $ZnF_2$ ,  $CdSO_4$  (config. do cátion  $s^2 p^6 d^{10}$ )

(ii)  $TiOH$ ,  $GeF_2$ ,  $SnCl_2$ ,  $Pb(NO_3)_2$  (config. do cátion  $d^{10} s^2$ ).

(H) Íons de metais de transição

Exceto em raros casos de espécies iônicas como  $ScF_3$ ,  $La(NO_3)_3$  etc, e covalentes como  $TiX_4$ ,  $ZrX_4$  ( $X =$  halogênio), os metais de transição formam numerosos compostos nos quais eles apresentam valências variáveis e nem sempre obedecem à regra do octeto.

Exs:  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  etc.

## DISCUSSÃO

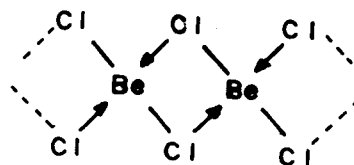
Pelo visto na seção anterior, pode parecer que a regra dos gases raros tem muitas exceções para ser considerada de validade geral. Mesmo assim, discutiremos detalhadamente cada um dos itens contidos na lista acima.

(A) Para começar, os elementos dos Grupos 1 e 2 existem na fase agregada — são todos sólidos em condições normais de temperatura e pressão. Moléculas diatômicas covalentes discretas desses elementos existem apenas em quantidades muito pequenas (menos que 1%) na fase de vapor a temperatura acima de 1500 K<sup>12</sup>. Ora, a entropia da fase agregada é mais baixa que a da fase gasosa do mesmo material e a preferência pela primeira só pode significar que ela é energeticamente favorável. O orbital de valência do tipo  $s$  não tem caráter direcional e é capaz de se envolver (“overlap”) com vários vizinhos simultaneamente. Como resultado, esses elementos formam sólidos metálicos com número de coordenação (NC) alto (acima de 12) e cujas ligações são completamente deslocalizadas. Os íons centrais  $M^+$  e  $M^{2+}$  imersos num “mar de elétrons” têm todos a configuração de gás raro.

É também válido notar que a química desses elementos é predominantemente iônica, com exceção do Be e, em menor extensão, do Mg. Mesmo nos casos raros de compostos covalentes como  $CH_3Li$  ou  $C_2H_5Li$  sabe-se que os cristais contêm tetraedros formados por quatro átomos de Li circundados por grupos alquila. A ligação é do tipo deslocalizado com os orbitais  $2s$  e  $2p$  do lítio participando da formação de quatro orbitais moleculares (OM) contendo oito elétrons.<sup>12</sup> Cálculos de OM mostram que a ligação covalente em  $BeO$  não é simplesmente  $Be = O$ , mas  $Be \equiv O$ , de tal modo que o Be compartilha mais que quatro elétrons.

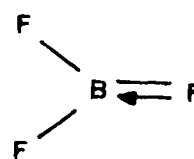
Continuando, é bem conhecido que os elementos dos grupos 2, 13 e 14 usualmente apresentam valências 2, 3 e 4 respectivamente e não 0, 1 e 2, como esperado de suas configurações do estado fundamental. Assim, eles tendem a usar tantos orbitais de mais baixa energia quanto possível na formação de ligações e aumentar a sua quota de elétrons. Existe uma evidência adicional para esta tendên-

cia de aumentar o número de coordenação. As moléculas formadas por esses elementos exibem uma atividade residual e o átomo central atinge o octeto de valência através de (i) dimerização ou polimerização, (ii) formação de aduto ou (iii) formação de complexo. Por exemplo, é de conhecimento geral que  $BH_3$  não existe. O monômero  $BeCl_2$  existe somente acima de 1000K. A temperaturas mais baixas,  $BeCl_2$  bem como  $BeH_2$ ,  $MgH_2$  e  $Be(Me)_2$  (sólidos) são polímeros, ex.:



( I )

$Be(Me)_2$  na fase de vapor é um dímero, como também  $Al(Me)_3$  e os trihaletos de Al, Ga e In.  $BF_3$  presumivelmente não dimeriza porque o monômero é estabilizado pela dupla ligação B-F como na estrutura onde o B tem



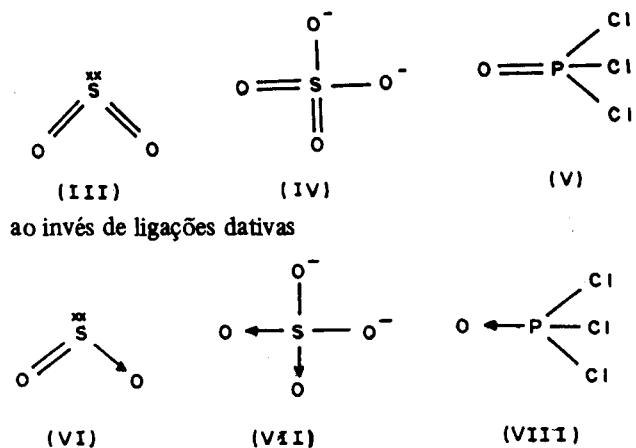
( II )

um octeto. Também  $B(Me)_3$  não dimeriza, mais provavelmente devido ao fator estérico. O B sendo pequeno não é capaz de se coordenar fortemente com quatro grupos volumosos. Mas  $Be(Me)_3$ , e outros compostos  $BX_3$  são ácidos de Lewis bem conhecidos, capazes de reagir com várias bases de Lewis formando adutos nos quais o NC do B é quatro.

(B) Nas espécies chamadas por Musher<sup>13</sup> de “hipervalentes” diz-se que ocorre “expansão do octeto”. O átomo central pertence ao terceiro período ou a períodos posteriores e tem orbitais ‘d’ vazios na camada de valência, disponíveis para participar da formação de ligações. Esquemas de hibridização tais como  $sp^3 d$  e  $sp^3 d^2$  são propostos para explicar a ligação e a geometria de  $PF_5$  e  $SF_6$ , por exemplo. Diversos argumentos teóricos e experimentais têm sido empregados como evidência da participação dos orbitais ‘d’.<sup>14,15</sup> Um destes é que enquanto  $PCl_5$ ,  $SF_4$ ,  $SF_6$  e  $ClO_4^-$  existem,  $NCl_5$ ,  $OF_4$ ,  $OF_6$  e  $FO_4^-$  nunca foram encontrados. Mas, atualmente sabe-se que outros fatores não relacionados com orbitais d podem ser responsáveis por esse fato, quais sejam, maior eletronegatividade,

menor tamanho e relativamente maior diferença de energia entre 2s-2p no caso de N, O e F.

Alguns autores consideram mais correto escrever as estruturas de Lewis de  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{POCl}_3$  etc, com duplas ligações  $d_{\pi} - p_{\pi}$ .

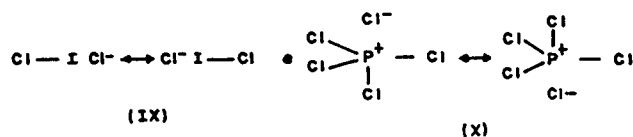


e oferecem como justificativa os comprimentos de ligação de S-O e P-O menores que o esperado e as menores cargas formais dos átomos de acordo com o princípio de eletro-neutralidade de Pauling<sup>16,17,18,19</sup>. Todavia, são muitos os fatores que afetam os comprimentos de ligação e portanto, o encurtamento das ligações nos exemplos acima pode ter outras explicações razoáveis. Por exemplo, a própria formação da ligação dativa pode causar decréscimo no comprimento da ligação já que: (i) o par de elétrons está originalmente mais próximo do átomo doador, de modo que o receptor deve se aproximar tanto quanto possível para compartilhá-lo efetivamente, e (ii) há uma necessidade de minimizar a energia coulômbica necessária para manter cargas opostas em átomos adjacentes. Além disso, o encurtamento da ligação também é observado em  $\text{NOF}_3$ , onde a ligação N-O tipo  $d_{\pi} - p_{\pi}$  é impossível.<sup>20</sup>

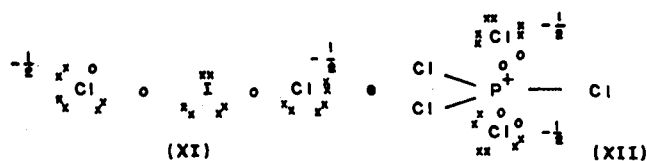
Foi acumulada uma grande quantidade de dados experimentais, alguns dos quais descartam completamente a participação do orbital d, enquanto outros podem ser interpretados com ou sem orbitais d<sup>14</sup>. Cálculos quanto-mecânicos *ab initio* mais recentes também têm provado que orbitais d não são importantes na formação de ligação em compostos de elementos do bloco p<sup>2,21,22</sup> §. É bem verdade que a adição de orbital d ao conjunto base mínimo diminui o valor da energia da molécula calculado por SCF, "self-consistent field", ou seja, campo auto-ajustado. Mas essa diminuição é muito pequena e além disso, resulta como uma consequência do teorema de variação. Dados teóricos e experimentais atualmente disponíveis têm levado a maioria dos químicos a um consenso a favor das estruturas de Lewis obedecendo à regra do octeto, para compostos de elementos de não transição<sup>23</sup>. Essas estruturas podem estar baseadas em um ou outro método quanto-mecânico de aproximação —

§ Deve-se mencionar que nos casos de  $\text{BaF}_2$  e em fosfonitrilas a participação de orbitais d parece necessária.<sup>11</sup>

Ligação de Valência (LV) ou Orbital Molecular (OM). Por exemplo, de acordo com o modelo LV,  $\text{ICl}_2$  e  $\text{PCl}_5$  podem ser representados por estruturas de ressonância iônicas de Pauling.<sup>16</sup>



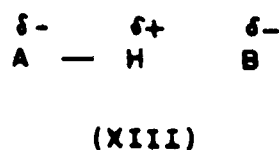
No modelo OM, o orbital p do átomo central se envolve com os dois ligantes *trans* formando um orbital molecular de ligação, um de não ligação e um de anti-ligação. Os dois primeiros são ocupados cada um por um par de elétrons, enquanto o último permanece vazio. Esta descrição é conhecida como o modelo 3c-4e<sup>24</sup>. O aspecto essencial deste modelo é que o par de elétrons do orbital de ligação é compartilhado por três átomos enquanto que o do orbital de não ligação pertence exclusivamente aos ligantes. Assim, as estruturas para os dois exemplos acima são:



(Os quatro elétrons em questão são representados por círculos em XI e XII).

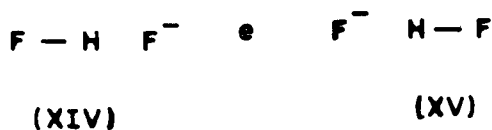
Em moléculas onde o átomo central tem o mais alto NC, seu orbital s de valência também participa da ligação levando à geometria mais simétrica possível.<sup>21</sup> Qualitativamente falando, ambos os modelos dão estruturas essencialmente equivalentes e que são coerentes com a química (natureza da ligação, geometria, reatividade, etc) das espécies desta classe. Essas estruturas, que são similares a IX-XII, envolvem apenas orbitais np (e algumas vezes ns) e não violam a regra do octeto. Para finalizar, Pople *et al* têm mostrado que em espécies incomuns como  $\text{CLi}_5$ ,  $\text{CLi}_6$ ,  $\text{OLi}_3$ ,  $\text{OLi}_4$ ,  $\text{ONa}_4$  etc, o átomo central tem apenas um octeto de elétrons, enquanto os elétrons extras são envolvidos nas ligações metal-metal<sup>25,26</sup>.

(C) Experiências demonstram que na maioria dos sistemas com ligação de H, a interação entre as unidades ligadas é fraca e de caráter eletrostático. Neste caso, podemos representar o sistema como

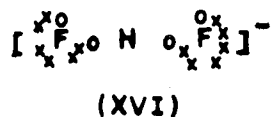


sem violar a regra do dueto. Entretanto, existem alguns sistemas em que um certo caráter covalente está envolvido, sendo o exemplo extremo do íon  $\text{HF}_2^-$ . Isto não representa

nenhum problema, visto que, como na classe (B) acima, podemos aplicar o método LV ou OM para tratá-los. Segundo LV, as estruturas canônicas importantes seriam

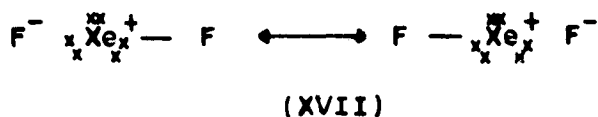


Na linguagem OM, este é exatamente um outro caso de ligação 3c-4e linear,

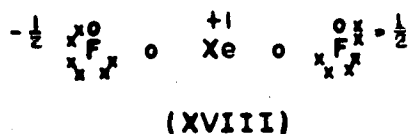


onde o H obedece à regra do dueto.

(D) Segundo o dogma da 'teoria do octeto', o simples fato de átomos de gases raros, considerados inertes, formarem moléculas é um verdadeiro sacrilégio! Porém, já sabemos que essas moléculas (assim como aquelas das classes (B) e (C)) são apenas exemplos específicos de 'moléculas hipervalentes'. Mais uma vez, elas podem ser descritas, pelo menos a nível qualitativo, ou pela teoria LV ou pela OM. Usando LV, XeF<sub>2</sub>, por exemplo, pode ser representado como

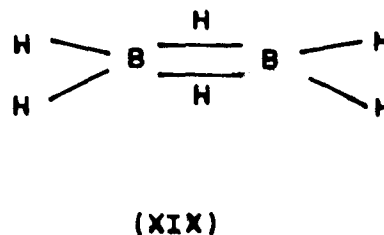


Estruturas de ressonâncias iônicas semelhantes, obedecendo à regra do octeto podem ser escritas para XeF<sub>4</sub>, XeF<sub>6</sub>, KrF<sub>2</sub>, XeCl<sub>2</sub>, XeO<sub>3</sub> etc<sup>11</sup>. Conforme o modelo OM 3c-4e, XeF<sub>2</sub> que é isoeletrônico de ICl<sub>2</sub> (XI) é escrito como



novamente, de acordo com a regra do octeto. Em ambos os modelos, o leitor deve notar que o átomo central carrega uma carga positiva, enquanto os ligantes carregam cargas fracionárias negativas. O fato observado de que os gases raros formam compostos somente com átomos eletronegativos como F, O e Cl e que não são conhecidos compostos de Ar, Ne, ou He (com suas energias de ionização caracteristicamente altas) ratificam as estruturas acima.

(E) A explicação mais satisfatória da ligação nessas moléculas é fornecida pela teoria OM<sup>11</sup>. No diborano, por exemplo, o orbital 1s do H da ponte e os dois orbitais atômicos, um em cada B, se envolvem para formar três orbitais moleculares — um de ligação, um de não ligação e um de anti-ligação. Os dois elétrons disponíveis ocupam o orbital molecular de ligação, contribuindo para a estabilidade da molécula. Em outras palavras, novamente, um par de elétrons é compartilhado por três átomos. Assim sendo, podemos escrever B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> como



onde cada átomo de B possui um octeto e cada H da ponte um dueto de elétrons. Este tipo de ligação 3c-2e pode ser invocado para se entender as estruturas eletrônicas de outros hidretos de boro, alquilas de Be e Al, etc. Os sistemas desta classe são ditos 'deficientes em elétrons' ou 'ricos em orbital' em contraste com as espécies 'ricas em elétrons' (hipervalentes) ou 'deficientes em orbital' das classes (B), (C) e (D). É também importante distinguir entre 'ligação de H' e 'ponte de H'; a primeira (se covalente) é uma ligação 3c-4e enquanto a segunda é do tipo 3c-2e.

(F) À primeira vista pode parecer que nenhuma estrutura de Lewis que satisfaça à regra do octeto pode ser escrita para estes casos, desde que o número total de elétrons é ímpar. Mas Linnett<sup>27,28</sup> conseguiu o impossível através de sua nova aproximação da estrutura eletrônica de moléculas.

Utilizando o modelo de Linnett, que se chama 'Teoria do Duplo Quarteto', é possível escrever estruturas obedecendo a regra do octeto para as espécies incluídas neste item. O leitor interessado em maiores detalhes deve procurar as referências citadas.

(G) (i) As configurações eletrônicas dos íons Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup> etc, são de fato diferentes das dos átomos Kr e Xe, que podem ser representadas por (n-1) d<sup>10</sup> ns<sup>2</sup> np<sup>6</sup>. Os íons de pós-transição que têm a configuração geral ns<sup>2</sup> np<sup>6</sup> nd<sup>10</sup> são chamados de íons de pseudo-gases raros. Embora as duas configurações sejam diferentes, as razões básicas para a formação de ambas são as mesmas: perda dos elétrons externos fracamente ligados e estabilidade de camadas ou sub-camadas completas. Partindo deste ponto de vista, os íons de transição não violam o espírito da regra do octeto. Além do mais, ao contrário dos átomos que dão íons de gases raros verdadeiros, aqueles que produzem íons de pseudo-raros (Zn, Cd, Ga) exibem uma tendência marcante para a formação de complexos que permite aumentar o seu NC.

(ii) Os íons  $Tl^+$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  são do tipo  $[n-1]ns^2$ , onde  $[n-1]$  indica a penúltima camada completa. A existência desses íons significa que essa configuração é, de algum modo, estável. De fato, o par de elétrons  $ns$  é normalmente conhecido como "par inerte". Entretanto, o mesmo não é rigorosamente inerte, uma vez que há compostos covalentes onde Tl tem número de oxidação III e Ge, Sn e Pb têm número de oxidação IV. Acredita-se que  $Tl^+$ ,  $Ge^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  devam sua existência a fatores tais como forte ligação metal-ligante e tamanho iônico<sup>12,29</sup>, que são apenas dois entre tantos fatores que influenciam a ligação química.

(H) Devido a sua sub-camada  $d$  incompleta, os elementos de transição não podem obedecer e nem obedecem a regra do octeto. A questão é se o seu comportamento é contrário ao espírito desta regra. A resposta é um enfático "não". Os átomos dos metais de transição possuem cinco orbitais  $d$ , além de um  $s$  e de três  $p$ . Como não conseguem preencher todos esses orbitais formando compostos simples, eles se valem de sua conhecida capacidade de formar complexos, na tentativa de atingir o número total de elétrons do gás raro mais próximo. Isso é o que significa, essencialmente, a regra dos 18 elétrons ou regra do NAE de Sidgwick. Um grande número de complexos de metais de transição (especialmente com baixo estado de oxidação) segue essa regra. Como exemplos podemos citar as carbonilas ( $Ni(CO)_4$ ,  $Fe(CO)_5$  ...) e alguns de seus derivados ( $Mn(CO)_5Cl$ ,  $Fe(CO)_2(NO)_2$  ...), os organometálicos ( $Cr(C_6H_6)_2$ ,  $Fe(C_5H_5)_2$  ...) e compostos envolvendo outros ligantes ( $CO(H_2O)_6^{3+}$ ,  $Ag(NH_3)_4^+$ ,  $PtCl_6^{2-}$  ...). A regra dos 18 elétrons vem sendo aplicada, recentemente, a uma série de compostos denominados, "clusters" (cachos) metálicos poliédricos, que são compostos com mais de três átomos de metais com ligação metal-metal<sup>23</sup>. É evidente que há várias exceções à regra dos 18 elétrons, como  $Cr(NH_3)_6^{3+}$ ,  $CoCl_4^{2-}$ ,  $Mn(CN)_6^{3-}$  etc. Entretanto, mesmo na maior parte dessas exceções, os complexos têm um número total de elétrons de valência sempre inferior e próximo a 18. Mitchell e Parish<sup>30</sup> têm analisado essas exceções com base no tratamento qualitativo OM da ligação metal-ligante. É óbvio que fatores como a natureza e a energia da ligação metal-ligante (iônica ou covalente,  $\sigma$  ou  $\pi$ ) atuam, além da restrição imposta pela regra dos 18 elétrons. Assim, quanto maior o número de orbitais ocupados envolvidos na ligação, maior o número de fatores que complicam aquelas exceções.

## CONCLUSÃO

Com base nas considerações acima, poderão ser apresentadas as respostas às questões levantadas na introdução deste artigo.

(i) Justificativa teórica: A regra do octeto deve ser mantida não somente porque funciona para um grande número de espécies químicas, mas também porque possui fundamentação teórica; a mecânica quântica, realmente, tem contribuído para o restabelecimento de sua validade.

Cálculos mais recentes, em diferentes graus de sofisticação (incluindo o método SCF) têm fornecido uma base sólida para a regra. Em linguagem quanto-mecânica, a regra dos gases raros surge do fato de que os átomos tendem a usar todos os seus orbitais de baixa-energia disponíveis para formar OM's com a máxima deslocalização possível e tentam preencher todos os OM's de ligação da camada de valência com elétrons, de modo que as espécies formadas atinjam a máxima estabilidade possível.

(ii) Validade geral: Nossa discussão mostra que as exceções citadas são, em última análise, apenas aparentes. Isto significa que as regras do dueto e do octeto podem ser consideradas de aplicabilidade geral para a maioria das espécies formadas por elementos de não transição. Mesmo os elementos de transição, particularmente em seus baixos estados de oxidação, comportam-se dentro do espírito da regra, formando numerosos complexos de acordo com a regra do NAE.

(iii) Exceções reais: Quanto à questão de se a regra dos gases raros deve ser obedecida em todas as circunstâncias, é evidente que a resposta é "não". Ela é simplesmente uma regra e não uma lei e como para qualquer regra, existem exceções reais: compostos simples de elementos de transição, íons de alguns elementos de pós-transição, compostos covalentes de Hg (ex.:  $HgCl_2$ ,  $Hg(CH_3)_2$ ) e vários compostos de coordenação. A ligação química é muito complicada para ser controlada apenas por uma regra simples e até certo ponto, empírica; o que há, na verdade, é uma inter-relação de inúmeros efeitos. Isto é o que torna o assunto tão rico, difícil e fascinante ao mesmo tempo. A regra dos gases raros é somente uma restrição entre tantas outras que governam a formação de ligações entre os átomos. Entretanto, está bem claro que quando os outros fatores permitem, os átomos tendem a seguir aquela regra.

Em resumo, os alunos devem ser orientados para entender claramente o princípio que está por trás da regra dos gases raros. Em primeiro lugar, devem ser treinados a escrever estruturas de Lewis, estritamente de acordo com a regra, para casos simples e diretos. Após adquirirem prática suficiente, devem aplicar a regra aos casos que conhecemos agora como exceções aparentes. Ao tentar encontrar as estruturas de Lewis para esses casos, eles terão oportunidade de apreciar o poder de previsão da regra, no que diz respeito a fenômenos tais como dimerização, polimerização, reação ácido-base de Lewis etc. É também o momento certo para eles aceitarem que, além das ligações iônicas e covalente ( $2c-2e$ ) convencionais, outros tipos como  $3c-4e$ ,  $3c-2e$  e "ligação nula" (no bond) podem ocorrer nas estruturas das moléculas. Por fim, eles devem estar cientes de que existem exceções reais e que estas são devidas a uma combinação de diversos efeitos que atuam em conjunto. Concluindo, essas poucas exceções não chegam a provocar o descrédito da regra que é tão valiosa no ensino, na aprendizagem, e porque não, na pesquisa.

## REFERÊNCIAS

- 1 Subramanian, N. e Saldanha, T.C.B.; Química Nova (aceito para publicação).

- 2 Jensen, W.B.; *J. Chem. Educ.*, (1984), 61, 191.
- 3 Newlands, J.A.R.; *Chemical News*, (1865), 12, 83.
- 4 Mendeleev, D.; "The Principles of Chemistry", 6<sup>th</sup> ed., Longmans, London, Vol. 2, Chap. 15, 1897.
- 5 Abegg, R.; *Z. Anorg. Chem.*, (1904), 39, 330.
- 6 Thomson, J.J.; "The Corpuscular Theory of Matter", Constable, London, Chap. 6, 1907; *Phil. Mag.*, (1904), 7, 237.
- 7 Kossel, W.; *Ann. Physik.*, (1916), 49, 229.
- 8 Lewis, G.N.; *J. Amer. Chem. Soc.*, (1916), 38, 762.
- 9 Langmuir, I.; *J. Amer. Chem. Soc.*, (1919), 41, 868.
- 10 Sidgwick, N.V.; "The Electronic Theory of Valency", Clarendon Press, Oxford, Chap. 10, 1927.
- 11 McWeeny, R.; "Coulson's Valence", 3<sup>rd</sup> ed., Oxford University Press, 1979.
- 12 Cotton, F.A. e Wilkinson, G.; "Advanced Inorganic Chemistry", 3<sup>rd</sup> ed., Interscience Publishers, 1972.
- 13 Musher, J.I.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, (1969), 8, 54.
- 14 Brill, T.B.; *J. Chem. Educ.*, (1973), 50, 392.
- 15 Coulson, C.A.; *Nature*, (1969), 221, 1106.
- 16 Pauling, L.; *Nature of the Chemical Bond*, 3<sup>th</sup> ed, Cornell Univ. Press, 1960.
- 17 Carrol, J.A.; *J. Chem. Educ.*, (1986), 63, 28.
- 18 Gillespie, R.J.; "Molecular Geometry", Van Nostrand, Reinhold, London, 1972.
- 19 Eberlin, D. e Monroe, M.; *J. Chem. Educ.* (1982), 59, 285.
- 20 Bartell, L.S.; Su, L.S. e Yow, H.; *Inorg. Chem.*, (1970), 9, 1903.
- 21 Kuznetsov, V.I.; Editor, "Theory of Valency in Progress", Chap. 10, Mir Publishers, Moscow, 1980.
- 22 Hay, P.J.; *J. Amer. Chem. Soc.*, (1977), 99, 1003.
- 23 Jolly, W.L.; "The Principles of Inorganic Chemistry", McGraw-Hill, 1976.
- 24 Carpenter, G.B.; *J. Chem. Educ.*, (1963), 40, 385.
- 25 Schleyer, P.V.R.; Wurthwein, E-U. e Pople, J.A.; *J. Amer. Chem. Soc.*, (1982), 104, 5839.
- 26 Schleyer, P.V.R. et al.; *J. Amer. Chem. Soc.*, (1983), 105, 5930.
- 27 Linnett, J.W.; *J. Amer. Chem. Soc.*, (1961), 83, 2643.
- 28 Linnett, J.W.; "The Electronic Structure of Molecules. A New Approach", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1964.
- 29 Huheey, J.E.; "Inorganic Chemistry", 2<sup>nd</sup> ed., Harper and Row, New York, 1978.
- 30 Mitchell, P.R. e Parish, R.V.; *J. Chem. Educ.*, (1969), 46, 811.

## EDUCAÇÃO

### QUÍMICA AMBIENTAL: PROPOSTA DE EMENTA PARA UM CURSO A NÍVEL DE GRADUAÇÃO

Wilson de F. Jardim

*Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas; C. Postal 6154; 13081 – Campinas (SP)*

Recebido em 14/12/88

#### ABSTRACT

An Environmental Chemistry programme for undergraduate students coursing their 6th semester is proposed. The major aim of this 30 h theoretical course is to supply brazilian students with adequate bibliography, since suitable material dealing with environmental problems in tropical countries is scarce.

*"Neither directly nor indirectly, in fact, can we touch nature by our laws without beginning a new chain of causes, the end of which we cannot foresee".<sup>1</sup>*

#### INTRODUÇÃO

O Brasil recentemente promulgou a sua 8ª Constituição. Nela, um dos pontos importantes é o capítulo destinado ao meio ambiente, o qual coloca o Brasil, pelo menos a nível constitucional, à frente da maioria das nações ditas do primeiro mundo.

De acordo com o capítulo VI da Ordem Social, cabe ao Poder Público, dentre outras atividades relacionadas à preservação do meio ambiente, "promover a educação ambiental em todos os níveis de ensino e a conscientização pública para a preservação do meio ambiente".