

## GILBERT NEWTON LEWIS E A REVOLUÇÃO DOS PARES ELETRÔNICOS\*

Celso Ulysses Davanzo e Aécio Pereira Chagas

Instituto de Química - Unicamp - C. Postal 6154; 13081-970 - Campinas - SP

Recebido em 14/4/92; cópia revisada em 16/9/92

It is attempt to show some historical aspects of development of Molecular Theory at ends of XIX century and beginning of XX century. The importance of Lewis' works about the eletronic pair and chemical bonding is detached. A short biography of Lewis is also presented.

Keywords: G. N. Lewis; eletronic pairs; History of Chemistry.

## 1. INTRODUÇÃO

Parte significativa dos livros textos de Química, e também dos professores, veiculam a idéia, e passam aos alunos, que é necessário primeiro conhecer a Mecânica Quântica, para depois se poder conhecer a estrutura molecular e cristalina. Dão a impressão que esta última é "deduzida" da primeira. Esta atitude não tem origem em causa única, porém uma delas é o quase desconhecimento do fato de que a estrutura molecular e cristalina foi estabelecida antes da Mecânica Quântica. Mesmo hoje, o conhecimento desta última é necessário, em grande parte, devido às "ferramentas" utilizadas pelos químicos, como as várias técnicas espectroscópicas.

Uma outra causa para este problema é a pouca História transmitida nos livros textos, que dão a impressão que o conhecimento da estrutura molecular foi devido apenas a uns poucos físicos, não mostram a participação dos químicos e nem os problemas que as teorias tiveram que enfrentar para se estabelecerem.

Com o intuito de minimizar estes problemas, o que vai ser aqui relatado é um breve apanhado histórico do trabalho de um dos mais importantes químicos deste século e relativamente pouco conhecido: Gilbert Newton Lewis. Vamos fazer, de forma sumária, uma descrição da situação da Teoria Molecular na Química, na passagem do século XIX para o XX, no que se refere ao problema da ligação química, depois uma descrição do trabalho que Lewis publicou em 1916 sobre o "par eletrônico" e seu desenvolvimento subsequente e, finalmente, um apanhado biográfico.

## 2. A TEORIA MOLECULAR NO INÍCIO DO SÉC. XX

Praticamente, nesta época as substâncias conhecidas podiam ser agrupadas em três classes<sup>1</sup>:

**I) Compostos Inorgânicos**, em sua maioria eletrólitos, que satisfaziam a teoria de Berzelius estabelecida por volta de 1810, a qual considerava que os átomos se atraíam por forças eletrostáticas, formando as moléculas. A carga era inerente ao tipo de átomo ou de elemento. As moléculas poderiam também ter cargas residuais e se uniriam formando espécies mais complicadas. Por exemplo, H<sub>2</sub>O com SO<sub>3</sub> formava H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**II) Compostos Orgânicos**, em que o carbono era o constituinte principal, não eletrólitos em sua maioria e não obedeciam a teoria de Berzelius. Por outro lado havia toda uma outra teoria de natureza diferente, que tratava da estrutura desses com-

postos, associada aos nomes de Kekulé, Couper, Van't Hoff e Le Bell. Em poucas palavras, por este modelo a estrutura e a reatividade das substâncias eram explicadas a partir de um átomo de carbono que teria suas valências dirigidas para os vértices de um tetraedro e as ligações simples, dupla ou tripla se davam pela união dos tetraedros através dos vértices, arestas ou faces, respectivamente.

**III) Compostos Complexos ou Moleculares**, muitas vezes formados pela associação de compostos dos dois outros grupos. Sua estrutura era tratada pela Teoria da Coordenação de Werner, extensão da teoria estrutural da Química Orgânica, porém às vezes estes compostos pareciam seguir também a teoria de Berzelius.

Apesar da Natureza mostrar uma continuidade entre os compostos conhecidos, a existência dessas classes agrupadas em torno de teorias completamente diferentes em sua natureza, realmente incomensuráveis, era uma situação bastante desconcertante. A crença de que as ligações químicas deveriam ser de mesma natureza e devida a forças elétricas era compartilhada por muitos químicos, porém era apenas uma crença não escrita<sup>2,3</sup>.

Este problema foi sendo resolvido passo a passo, através de várias e diferentes abordagens. Um breve apanhado do desenvolvimento da teoria molecular pode ser encontrado na ref. 4. O fio cronológico que se segue, sem entrar em detalhes, traz alguns desses passos mais importantes<sup>1,5,6</sup>:

**1871** - D.I. Mendeleef apresenta suas "regras de valência", decorrentes da própria Classificação Periódica. Vide tab. I.

**1874** - G.J. Stoney propõe o "átomo de eletricidade", a partir de considerações eletroquímicas.

**1881** - H. Helmholtz também faz a mesma proposta, porém mais desenvolvida.

**1884** - S. Arrhenius apresenta sua revolucionária teoria da dissociação eletrolítica.

**1894** - G.J. Stoney introduz o termo "elétron" para designar o átomo de eletricidade.

**1897** - J.J. Thomson realiza uma série de trabalhos sobre o elétron, determinando a relação massa/carga, e conclui que o mesmo é um "constituente universal da matéria".

**1902** - R. Abegg apresenta a "regra das valências normais e contravalências", ou "regra dos oito", como ficou conhecida. Vide tab. II.

**1904 - 1907** - J.J. Thomson procura interpretar a Tabela Periódica com seu modelo atômico (o chamado modelo do "pudim de ameixas").

**1904 - 1913** - Neste período os modelos e os experimentos nas linhas de problemas "físicos" são desenvolvidos, destacando-se:

\* Parcialmente apresentado no 6º Colóquio de História da Ciência, CLE-Unicamp, Campinas (SP), agosto de 1990.

1904 - Modelo de H. Nagaoka (elétrons negativos gravitando em torno de um núcleo positivo).

1911 - E. Rutherford, após seus experimentos, utiliza um modelo como acima.

1913 - O átomo de N. Bohr.

Neste período desenvolve-se também a teoria quântica ("a velha teoria quântica").

1913 - No número de outubro deste ano o Journal of the American Chemical Society publica dois artigos com o mesmo nome: "Valence and tautomerism", o primeiro de autoria de G. Bray e W. Branch<sup>7</sup> e o segundo de G. N. Lewis<sup>8</sup>. Os artigos foram frutos de discussão desenvolvida na instituição em que os três trabalhavam: "Chemical Laboratory of the University of California" (Berkeley).

1915 - A. L. Parson, também colega de Lewis, publica um artigo sobre o magnetismo dos elétrons, tentando explicar o magnetismo das substâncias através de propriedades dos elétrons<sup>9</sup>.

1916 - é publicado o artigo de Lewis "The atom and the molecule", também no Journal of the American Chemical Society<sup>10</sup>, o qual será comentado.

### 3. O ARTIGO DE LEWIS

No texto de Lewis<sup>10</sup> essencialmente encontram-se:

- A classificação das substâncias em **polares e não polares**, que já havia no artigo de 1913. As substâncias estão agrupadas nestas duas categorias, conforme suas propriedades, como pode ser visto na tab. III.

- O modelo do **átomo cúbico**, desenvolvido mas não publicado em 1902. Neste modelo os elétrons estão em repouso, estáticos, quiescentes, e dispostos em camadas (não em órbitas). Explica a Tabela Periódica em função dos gases nobres, com camadas de oito elétrons, bem como o caráter eletronegativo ou eletropositivo dos elementos (veja fig. I).

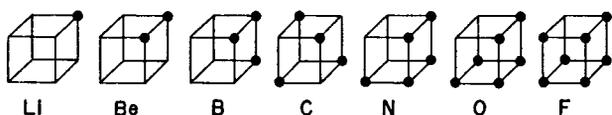


Figura I. O MODELO DO ÁTOMO CÚBICO<sup>10</sup>. Os elétrons estão dispostos nos vértices de um cubo. Note a posição relativa dos elétrons em cada caso, já procurando satisfazer à estereoquímica.

- Os átomos se unem para formar as moléculas, emparelhando seus elétrons de magnetismo opostos. Isto faz diminuir o paramagnetismo dos átomos ou radicais e os resultados são compostos diamagnéticos, a menos que hajam elétrons não emparelhados nas camadas internas.

- O compartilhamento do par eletrônico entre os átomos é uma função da eletronegatividade dos mesmos e poder-se-ia ter uma variação contínua de um compartilhamento equitativo, como no I<sub>2</sub> ou no Cl<sub>2</sub> (:Cl:Cl:), à posse exclusiva, como no Na<sup>+</sup>:Cl<sup>-</sup> (veja fig. II). Note que estas representações que acabamos de escrever estão presentes no artigo de Lewis que estamos comentando.

- Lewis já propõe uma alteração do modelo cúbico para outra geometria igualmente simétrica: o tetraedro, a fim de explicar a tripla ligação (veja fig. III).

- Finalizando, um esboço qualitativo de uma teoria da cor das substâncias: a vibração dos caroços atômicos (núcleos mais elétrons não periféricos) corresponderia à absorção ou emissão de radiação infravermelho e a vibração dos elétrons, à radiação ultra-violeta e visível.

#### 3.1. Alguns comentários

Diferentemente da teoria de Bohr, que enfatizava as órbitas, a de Lewis enfatizava as camadas eletrônicas. Com isto dava

conta da estereoquímica, da estrutura, o que não acontecia com o modelo de Bohr. Daí a preferência pelos modelos estáticos por parte de Lewis e também por Thomson, que tentou primeiramente explicar a Tabela Periódica. A teoria de Bohr se destinava a explicar os espectros dos átomos. O modelo de Kossel utilizava o átomo de Bohr (órbitas), mas só considerava compostos polares.

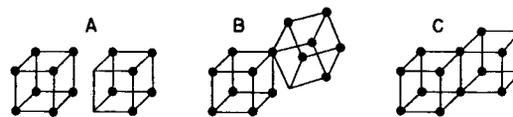


Figura II. FORMAS DA MOLÉCULA DE IODO<sup>10</sup>. Em A tem-se a molécula completamente ionizada, o que acontece parcialmente no estado líquido. Em B, apenas um elétron de um dos átomos se ajusta à camada externa do outro, sendo que então somente uma camada está completa. Em C há as duas camadas completadas com oito elétrons e esta estrutura é característica dos halogênios.

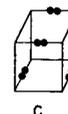


Figura III. A CAMADA ELETRÔNICA EXTERNA DO ÁTOMO DE CARBONO COMBINADO<sup>10</sup>. Os pares eletrônicos estão dispostos num tetraedro, para satisfazer à formação da tripla ligação e as demais exigências estereoquímicas. Compare com o esquema da fig. I.

Há ainda uma característica comum e essencial nos modelos atômicos de Lewis e Bohr: ambos não se ajustavam às leis estabelecidas da Física de então. Bohr impunha apenas alguns tipos de órbitas aos elétrons de seu modelo e Lewis impunha que os elétrons emparelhados não se repeliam como previsto pela lei de Coulomb. Em ambos os casos, tratava-se de expor idéias, no mínimo ousadas, para não dizer revolucionárias.

A grande novidade da teoria de Lewis era o par eletrônico.

Lewis acreditava que o "fenômeno fundamental"<sup>11</sup> numa ligação química era o emparelhamento de elétrons e isto se manifestava pelo número par de elétrons na camada de valência da maioria dos compostos conhecidos (por exemplo: H<sub>2</sub>, 2 elétrons; H<sub>2</sub>O, 8 elétrons; CO<sub>2</sub>, 14 elétrons; etc.). Deste modo, a teoria dos oito de Abegg era uma consequência do emparelhamento de elétrons.

Esta visão de Lewis foi de extrema importância na Química em geral, principalmente na Orgânica, onde tornou possível uma melhor explicação das "valências parciais", ou "afinidades residuais", da fórmula do benzeno e abriu uma nova visão para o estudo das reações orgânicas. Também possibilitou a criação de um novo e revolucionário conceito de ácido e base<sup>1,20,21</sup>.

Além de tudo isto, o espírito crítico de Lewis permitia que ele admitisse substâncias com elétrons desemparelhados, o que possibilitava a explicação do magnetismo do oxigênio.

Outro ponto interessante a destacar é que Lewis tinha uma interessante concepção de Ciência, a qual expõe de uma maneira poética no prefácio de seu livro de Termodinâmica Química<sup>12</sup> (uma tradução deste trecho pode ser encontrada na ref. 13). Compara ele a elaboração da Ciência à construção de uma catedral. Para erigir as paredes desta são necessários andaimes, que são depois removidos e esquecidos. Seu modelo do átomo cúbico tem as mesmas características de um andaime: serviu de suporte para a construção da teoria do par eletrônico e depois foi abandonado.

#### 4. CONTINUANDO A HISTÓRIA

Em 1917, durante a 1ª Guerra Mundial, Lewis foi à França como consultor científico do Governo Americano e por lá ficou cerca de dois anos. Neste interim Irving Langmuir, um eminente químico do laboratório de pesquisas da General Electric (Prêmio Nobel de Química de 1932), divulgou a teoria de Lewis nos Estados Unidos<sup>5</sup>. Langmuir, além de brilhante orador e expositor, era um entusiasta da teoria, talvez até em excesso, e acabou cometendo algumas distorções. Por exemplo, a “regra dos oito” foi rebatizada de “regra do octeto” (nome que vem até nossos dias) e, ao contrário de Lewis, Langmuir praticamente desconhecia exceções. Este último ainda considerava que a “ligação eletrovalente” e a “ligação covalente” eram de natureza diferente, também de forma contrária a de Lewis<sup>1</sup>. Em vista das circunstâncias, Lewis publicou em 1923 o livro “Valence and the structure of atoms and molecules”<sup>11</sup>. É necessário fazer alguns comentários sobre esta publicação. Em primeiro lugar, sobre a forma em que é escrita. Num estilo bastante reflexivo e indagativo, o autor discorre sobre o raciocínio com o qual construiu suas idéias. Em segundo lugar, Lewis adota o átomo dinâmico e discorre sobre o modelo atômico de Bohr. No entanto, acha que é possível conciliá-lo com o seu modelo estático ao admitir que a posição média de um elétron em órbita pode corresponder ao elétron estaticamente localizado. Finalmente, é importante ressaltar que neste livro Lewis considera o par eletrônico algo muito mais fundamental do que ele supusera em seu artigo de 1916. Propõe que os pares ocorram nos próprios átomos onde os elétrons emparelhados devem, por exemplo, se movimentar em órbitas iguais mas em sentido opostos, para que os momentos magnéticos criados pelas órbitas se anulem, explicando assim o diamagnetismo de um grande número de átomos. Neste sentido, vale ressaltar que Lewis toma os resultados de Stern e Gerlach como corroboradores de suas idéias. Atribui, erradamente, o magnetismo observado nos átomos de prata como devido ao momento orbital do elétron desemparelhado.

Ainda em 1923, Lewis foi à Inglaterra e num simpósio organizado para discutir a teoria do par eletrônico, esclareceu e entusiasmou os ingleses, e aí a teoria “pegou”<sup>3,14</sup>. Na Química Orgânica com Lowry, Robinson, Ingold e Lapworth e na Química de Coordenação com Sidwick (regra do “número atômico efetivo”, que hoje resultou na regra “dos 18 elétrons”, muito usada em organometálicos). A propósito desta nova postura dos químicos ingleses, transcrevemos em tradução livre, um trecho de uma recente conferência do Prof. Laidler, “A century of solution Chemistry”<sup>15</sup>: “No início da década de vinte o Professor de Química em Oxford, W.H. Perkin, Jr. - o filho do mais famoso Perkin da célebre anilina - era partidário da afirmação que “Físico-Química está tudo muito bem, mais, é claro, não se aplica aos compostos orgânicos.” Ele foi um dos últimos teimosos (“diehards” no original) e seu sucessor, Sir Robert Robinson, tinha uma abordagem bem diferente. Lembro-me vivamente das aulas de Química Orgânica de Robinson, em 1935. Ele começava com uma muito lúcida apresentação de suas teorias eletrônicas da reatividade orgânica e então aplicava-as em suas próprias pesquisas sobre a estrutura da morfina, da estriquinina e das antocianinas”.

Com o advento da Mecânica Quântica em 1925 e o trabalho de London (1927) sobre a molécula de hidrogênio, o qual justificava” então as concepções de Lewis, a teoria do par eletrônico estabeleceu-se dentro da Química de uma forma tal que ninguém pensa que ela um dia teve início. O termo “justificava” está entre aspas, pois o que se procurava fazer era isto mesmo. Porém se não tivesse sido possível justificar, a então nascente Mecânica Quântica, possivelmente não teria

crescido e seria esquecida por não ter funcionado. No entanto, é preciso notar que as justificativas para o emparelhamento são diferentes nos dois enfoques. Isto porém não invalida a nossa observação.

#### 5. TRAÇOS BIOGRÁFICOS

Lewis nasceu em Massachussets em 25 de outubro de 1875, tendo sido criado em Lincoln, Nebraska (no meio-oeste americano)<sup>16,17</sup>. Estudou inicialmente na Universidade de Nebraska e depois em Harvard, obtendo seu bacharelado (B.A.) em 1896. Lecionou um ano fora da universidade, voltando para Harvard a fim de obter seu doutorado (Ph.D.), o que o fez em 1899. Seu orientador foi T. Richard, o primeiro americano a receber o Prêmio Nobel de Química (1914). Lewis tornou-se assistente em Harvard e a seguir viajou para a Alemanha, onde permaneceu um ano trabalhando com Ostwald e Nernst (1900 a 1901). Em 1904 Lewis afastou-se de Harvard, indo trabalhar nas Filipinas como Superintendente de Pesos e Medidas. Em 1905 ingressou no Massachussets Institute of Technology (MIT) onde permaneceu até 1912. Neste ano mudou-se para Berkeley, California para dirigir o Departamento de Química, posto em que permaneceu até 1941. Continuou porém trabalhando até 23 de março de 1946, quando faleceu dentro do laboratório.

Além da teoria dos pares eletrônicos, Lewis influenciou profundamente a Termodinâmica Química (os conceitos de fugacidade e atividade foram por ele criados)<sup>12,22</sup> e outros ramos, como a Química dos isótopos<sup>18</sup>, a Espectroscopia Eletrônica (o estado tripleto, a palavra “fóton”)<sup>19</sup>, etc. Foi um extraordinário professor, desenvolvendo um dos mais importantes departamentos de Química do mundo. Dentro do seu grande número de discípulos e colaboradores diretos, cinco foram agraciados com o Prêmio Nobel de Química.

#### REFERÊNCIAS

1. Jensen, W. B.; “*The Lewis acid-base concepts*”, J. Wiley & Sons, N. York (1980).
2. Stranges, A. N.; *J. Chem. Educ.* (1984) **61**, 185.
3. Saltzman, M. D.; *J. Chem. Educ.* (1984) **61**, 119.
4. Mackle, H.; *J. Chem. Educ.* (1954) **31**, 618.
5. Jensen, W. B.; *J. Chem. Educ.* (1984) **61**, 191.
6. Spring, R. J.; *Educ. Chem.* (1982) **15**, 15.
7. Bray, W. C.; Branch, G. E. K.; *J. Amer. Chem. Soc.* (1913) **35**, 1440.
8. Lewis, G. N.; *J. Amer. Chem. Soc.* (1913) **35**, 1448.
9. Parson, A. L.; “A magneton theory of the structure of the atom”, *Smithsonians Inst. Publ.* (1915) **65**, no. 11.
10. Lewis, G. N.; *J. Amer. Chem. Soc.* (1916) **38**, 762.
11. Lewis, G. N.; Valence and the structure of atoms and molecules”, *Chemical Catalog Co.*, New York (1923).
12. Lewis, G. N.; Randall, M.; “*Thermodynamics and the free energy of chemical substances*”, McGraw-Hill Book Co., New York (1923).
13. Chagas, A. P.; *Quím. Nova* (1992) **15**, 269.
14. Calvin, M.; *J. Chem. Educ.* (1984) **61**, 14.
15. Laidler, K. J.; *Pure & Appl. Chem.* (1990) **62**, 2221.
16. Lewis, R. N.; *J. Chem. Educ.* (1984) **61**, 3.
17. Servos, J. W.; *J. Chem. Educ.* (1984) **61**, 5.
18. Bigeleisen, J.; *J. Chem. Educ.* (1984) **61**, 108.
19. Kasha, M.; *J. Chem. Educ.* (1984) **61**, 204.
20. Seaborg, G. T.; *J. Chem. Educ.* (1984) **61**, 93.
21. Brewer, L.; *J. Chem. Educ.* (1984) **61**, 101.
22. Pitzer, K. S.; *J. Chem. Educ.* (1984) **61**, 104