

## Considerações sobre ligações químicas

A **lei da paridade**, que afirma em sua essência que, “a soma dos números atômicos de todos os átomos constituintes de uma molécula é número par”, é algumas vezes violada, pois, existem poucas moléculas constituídas por elementos representativos que não a obedecem. Entre elas alguns óxidos de nitrogênio e cloro, podem exemplificar a exceção a essa regra. Entretanto, entre os compostos de transição é mais freqüente encontrarmos compostos com número ímpar de elétrons, em função da distribuição característica desses elementos.

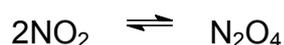
A violação da regra do octeto ocorre também em inúmeros compostos cujas ligações se completam com menos de 8 elétrons na camada de valência, ou com mais de 8 elétrons, o que caracteriza a camada expandida de valência. É bom lembrar que só os átomos do terceiro período ou maior, tem a possibilidade de expandir seus octetos, pois são eles que exibem, por exemplo, orbitais “d” vazios.

A afirmação contrária à regra do octeto não tem por objetivo torná-la inútil para a química, pois são muitas as moléculas que obedecem a essa regra. Entretanto, alguns fenômenos magnéticos, tais como o paramagnetismo, encontra sua explicação no desemparelhamento de elétrons. Voltando a regra do octeto, sabemos que as moléculas de  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{BF}_3$  e  $\text{AlCl}_3$ , por exemplo, completa a sua camada de valência com menos de 8 elétrons, enquanto que em moléculas como  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{XeF}_2$  e  $\text{XeF}_4$ , com mais de 8 elétrons. Existem algumas poucas moléculas nas quais a camada de valência é completada com número ímpar de elétrons. Essas moléculas, chamadas de radicais livres, são paramagnéticas, isto é, atraídas por campo magnético. Exemplos  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  e  $\text{HO}_2$ .

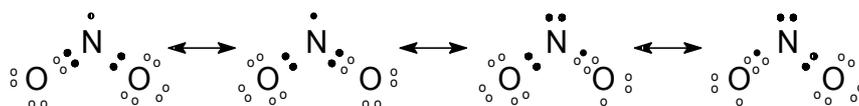
A molécula do  $\text{NO}$  (óxido nítrico), é formada pela redução do ácido nítrico diluído com diversos redutores, ou pela oxidação catalítica do  $\text{NH}_3$ , entre outros processos inorgânicos de obtenção. A estrutura eletrônica dessa molécula é explicada pela ressonância entre as duas estruturas contribuintes abaixo



É uma molécula paramagnética, tem um ponto de ebulição de  $-151,74^\circ\text{C}$ , e é muito estável. Reage facilmente com o oxigênio formando o  $\text{NO}_2$ . O  $\text{NO}$  apresenta tendência a dimerizar no estado líquido. Quando no estado sólido é formado inteiramente por dímeros ( $\text{N}_2\text{O}_2$ ). O  $\text{NO}_2$  é um gás castanho, formado pela oxidação do  $\text{NO}$ . Pode ser obtido também pela redução do  $\text{HNO}_3$  concentrado ou pela decomposição térmica de nitratos. ( $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ ). Essa molécula tem uma tendência maior de se dimerizar do que o  $\text{NO}$ .



O  $\text{NO}_2$  exemplifica uma molécula ímpar, cuja estrutura eletrônica é representada pelas seguintes formas contribuintes do híbrido de ressonância.

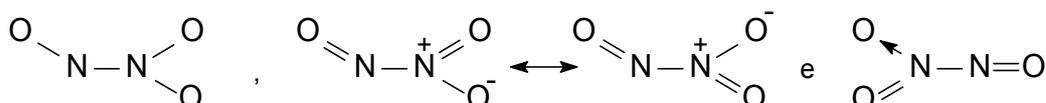


Essa molécula é angular, com ângulo O - N - O de 134°. É uma molécula paramagnética.

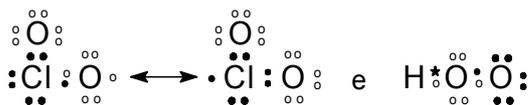
O trióxido de denitrogênio, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, é obtido como líquido azul quando uma mistura equimolar de NO e NO<sub>2</sub> é condensada a - 20°C. A molécula do N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, resulta do emparelhamento de dois elétrons não-emparelhados, um de cada molécula, para formar a ligação N - N. À temperatura ambiente e acima, o N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se decompõe rapidamente para formar uma mistura gasosa de NO e NO<sub>2</sub>.



A estrutura do N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é representada pelas seguintes formas:



Como exemplos ainda de moléculas ímpares, teremos: ClO<sub>2</sub> e HO<sub>2</sub>. Observe abaixo as estruturas de Lewis para as moléculas:



A molécula do ClO<sub>2</sub> é angular, com três pares eletrônicos e o elétron isolado ocupando uma posição tetraédrica ao redor do cloro. O ângulo de ligação para a molécula é 116°, maior portanto que o da água e também maior que o ângulo tetraédrico. O ClO<sub>2</sub> desproporciona formando os íons ClO<sub>3</sub><sup>1-</sup> e ClO<sub>2</sub><sup>1-</sup>.



Para exemplificar a importância do desemparelhamento de elétrons, veja-se o exemplo do Ag<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> que é atraído por um campo magnético, enquanto que o AgMnO<sub>4</sub> não o é. Uma análise na distribuição eletrônica do Mn em ambos os compostos esclarece essa diferença. O Mn no Ag<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> apresenta um elétron desemparelhado, é portanto paramagnético o composto, o que não ocorre com o AgMnO<sub>4</sub> que não apresenta elétrons desemparelhados no Mn. É mister também esclarecer que a molécula do O<sub>2</sub> é paramagnética, apesar de não ser uma molécula ímpar. A explicação para tal fato é baseada na teoria dos orbitais moleculares, assunto portanto, não trabalhado no ensino médio. Esse fato apenas serve para chamar atenção dos educandos, para que não sejam adeptos de inferências generalistas, pois, há muita pedra no caminho da ciência que precisa ser removida para que a nossa caminhada esteja livre de topadas.