(1)

2023-56-006

INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
ÁREA: QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA

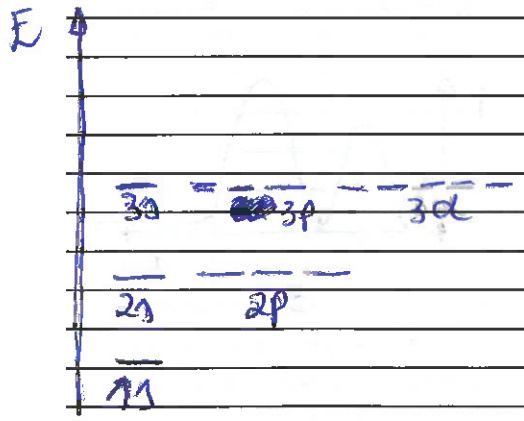
Configuração eletrônica

A configuração eletrônica diz respeito à "arrumação" dos elétrons dentro da estrutura atômica.

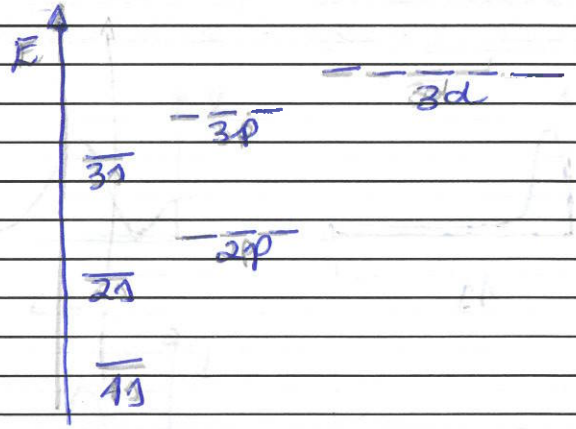
Um átomo pode se encontrar no estado fundamental ou no estado excitado. No primeiro estado os elétrons ocupam os orbitais de menores energias possíveis. Já no estado excitado um ou mais orbitais de mais baixa energia ficam vazios ou semipreenchidos, enquanto orbitais mais energéticos ficam ocupados. A configuração eletrônica do estado fundamental é a de maior interesse na Química.

Para falar a respeito das regras que regem esse tema, antes é necessário discutir a respeito das energias dos orbitais e dos fatores que as influenciam.

Energia dos orbitais de átomo com 1e apenas



Energia dos orbitais de átomos polieletrônicos



Os diagramas acima mostram as energias dos orbitais atômicos para átomos com um único elétron e para átomos com mais de um elétron. Como pode ser visto, no primeiro caso orbitais com mesmo nº quântico principal (n) apresentam mesma quantidade de energia. Já no segundo caso observa-se esses orbitais com mesmo valor de "n" apresentam energias diferentes. Para explicar essa tendência é necessário falar a respeito de carga nuclear efetiva.

Carga nuclear efetiva (Zef)

Elementos cujo o átomo tem um único elétron, apresentam apenas forças de atração (próton-elétron). Mas com mais de um elétron tem-se forças de atração e forças de repulsão.

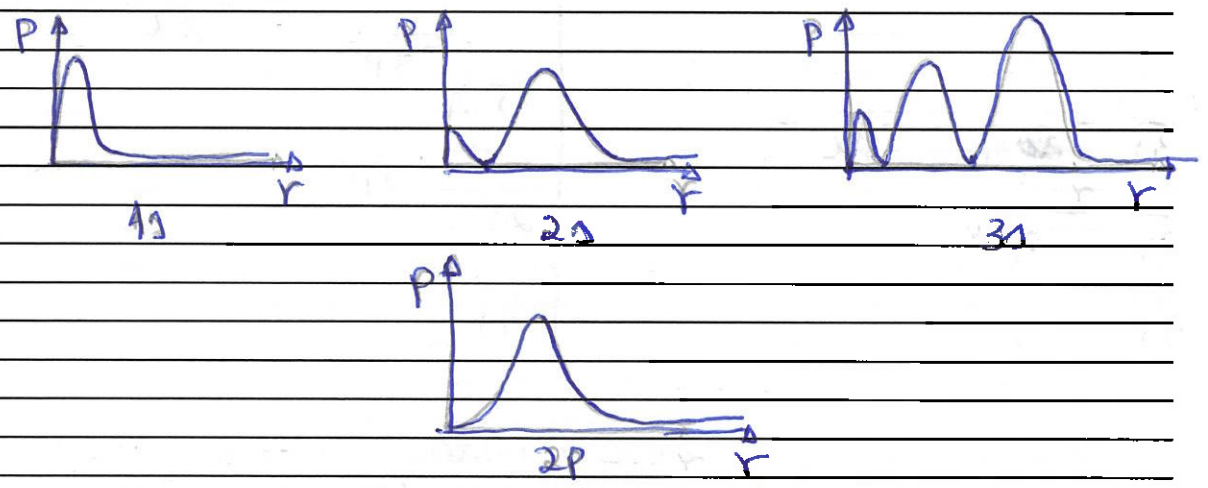
As forças de repulsão blindam parte da carga nuclear sentida pelos elétrons, de modo que a carga nuclear efetiva (Zef) é a carga nuclear sentida de fato quando se leva em consideração a blindagem e ela pode ser calculada pela equação a seguir.

$Zef = Z - S$ Zef = carga nuclear efetiva
Z = carga nuclear real
S = constante de blindagem

Elétrons de mesmo orbital não blindam de maneira efetiva. A blindagem mais efetiva vem de elétrons do "caroço" do átomo. De modo que "S" pode ser considerado, de forma aproximada, igual ao nº de elétrons no caroço do átomo.

Apesar da blindagem, alguns orbitais conseguem se aproximar bastante do núcleo atômico e dessa forma sentem mais a carga nuclear.

A seguir serão apresentadas as funções de probabilidade radial de alguns orbitais.



Essas funções mostram a probabilidade de encontrar o elétron em função da distância até o núcleo. Analisando as funções para os orbitais 1s, 2s e 3s observa-se que com o aumento de "n", a região de maior probabilidade de encontrar o elétron fica cada vez mais distante do núcleo. Contudo, em todos os casos existe uma chance do elétron ser encontrado bem próximo do núcleo atômico. Vamos analisar a função do orbital 2p e comparar com a do 2s,

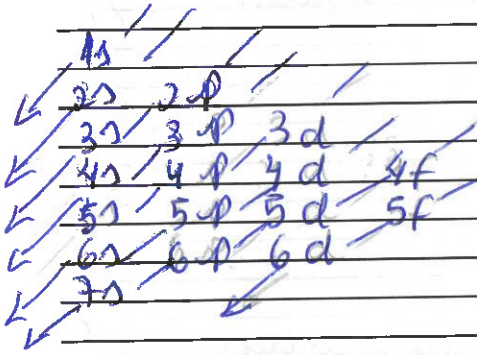
2023-56-006

INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
ÁREA: QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA

Percebe-se que a região de maior probabilidade de encontrar o elétron fica mais próxima do núcleo atômico. Entretanto, não existe chance do elétron 2p ser encontrado tão próximo do núcleo como no orbital 2s. Diz-se que o orbital s apresenta maior poder de penetração que o orbital p. Uma vez que ele consegue penetrar camadas mais internas, ele sente uma maior Zef. Ao sentir maior força de atração vinda do núcleo, a energia desse orbital é menor que a energia do orbital p.

Ordem de poder de penetração → s > p > d > f
Ordem de Zef sentida → s > p > d > f
Ordem de energia → s < p < d < f

Princípio do Preenchimento



De acordo com o esquema ao lado pode-se colocar os orbitais em ordem crescente de energia (átomos polieletrônicos)

1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f < 5d < 6p < 5f < 6d

A seguir será falado a respeito das regras que regem a configuração eletrônica.

- Princípio de exclusão de Pauli

Essa regra diz que dois elétrons não podem ter os quatro nº quânticos iguais. O nº quântico principal (n), nº quântico secundário (l) e o nº quântico de momento angular (ml) podem ser iguais, mas o nº quântico de spin (ms) deve ser diferente.

Os três primeiros definem um orbital. Uma vez que só existem 2 valores possíveis para ms, consequentemente cada orbital pode conter no máximo 2 elétrons e quando isso acontece eles têm que estar emparelhados.

- Regra de Hund

Considere as configurações eletrônicas para o átomo de carbono.

$_6C - 1s^2 2s^2 2p^2$

	1s	2s	2p		
→	↑↓	↑↓	↑	_	_ (1)
→	↑↓	↑↓	↑	↑	_ (2)

Ao analisar as arrumações (1) e (2) para os elétrons nos orbitais, percebe-se que há diferença no preenchimento do orbital 2p. A regra de Hund afirma que a configuração de menor energia é a que os elétrons apresentam mesmo ms quando estão em orbitais degenerados. O que significa que a arrumação (2) é a menos energética. Isso ocorre porque a repulsão eletrônica é menor, já que os elétrons não ocupam mesmo orbital.

De acordo com as regras discutidas pode-se fazer a configuração eletrônica dos elementos a seguir.

$_{12}Mg - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

$_8O - 1s^2 2s^2 2p^4$

$_{26}Fe - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

Configuração eletrônica de ânions → elétrons extras devem ocupar os orbitais vazios ou semi-preenchidos de menor energia.

$_8O^{2-} - 1s^2 2s^2 2p^6$

Configuração eletrônica de cátions → Deve-se fazer primeiro a configuração do átomo neutro. O elétron será removido primeiro do orbital mais externo, com maior valor de "n". Se houver mais de uma possibilidade, o elétron sairá do orbital com maior valor de "l". Isso acontece porque o elétron mais fácil de remover é o que sente menos a carga nuclear efetiva.

$_{26}Fe^{2+} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

$_{26}Fe^{3+} - 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$

2023-56-006

INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
ÁREA: QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA

Propriedades periódicas

São propriedades que se refletem com regularidade e mostram tendências claras de acordo com a localização dos elementos na tabela periódica. São elas o raio atômico e o raio iônico, a energia de ionização e a afinidade eletrônica.

Todas essas propriedades dependem da configuração eletrônica dos elementos e do quão fortemente os elétrons são atraídos pelo núcleo atômico.

De acordo com a lei de Coulomb, a força de atração ou de repulsão entre duas cargas dependem da magnitude das cargas e da distância entre elas.

$$F = \frac{K\,|Q_1|\,|Q_2|}{d^2}$$

F = força de atração ou repulsão
Q_1 e Q_2 = cargas
d = distância entre elas
K = constante eletrostática

Analisando a fórmula percebe-se que quanto menor a distância (d), maior a força de atração ou repulsão. E quanto maior a magnitude das cargas, maior é a força. Lembrando que força de atração acontece entre cargas de sinais opostos e força de repulsão entre cargas de mesmo sinal.

Em uma estrutura atômica, quanto menor a distância do elétron até o núcleo, maior é a força de atração. E quanto maior a carga nuclear efetiva sentida pelo elétron, maior é a força de atração sobre ele.

- Raio atômico (R.A.)

É definido como sendo a metade da distância entre os núcleos de dois átomos iguais e ligados. Quando são átomos de metais, chama-se raio metálico. Quando são átomos de ametais, chama-se raio atômico ligante ou raio covalente.

$$RA = \frac{d}{2}$$

raio de Van der Waals

Uma vez que os gases nobre são altamente estáveis sem necessidade de fazerem ligações, os raios atômicos definidos para eles não são raios atômicos ligantes e apresentam valores maiores. Eles são chamados de raio de Van der Waals e são bem maiores que os raios metálicos e os raios atômicos ligantes, não podendo serem usados para comparações.

Tendência dos raios atômicos na tabela periódica

- Elementos do mesmo período:
Ao analisar as configurações eletrônicas de elementos no mesmo período, percebe-se que eles apresentam a mesma quantidade de elétrons no caroço do átomo, o que resulta no mesmo valor da constante de blindagem (S). Com o aumento no nº atômico aumenta-se a carga real (Z), e como S é igual, aumenta-se a carga nuclear efetiva (Zef). Uma vez que apresentam mesmo nº de camadas, o aumento de Zef faz com que os elétrons fiquem mais atraído, diminuindo o raio.

mesmo período

$_3Li = \underline{1s^2}\,2s^1$

$_4Be = \underline{1s^2}\,2s^2$

$_5B = \underline{1s^2}\,2s^2 2p^1$

↳ caroço do átomo

mesmo grupo

$_3Li = \underline{1s^2}\,2s^1$

$_{11}Na = \underline{1s^2\,2s^2\,2p^6}\,3s^1$

$_{19}K = \underline{1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6}\,4s^1$

Para elementos do mesmo grupo, ao analisar a configuração eletrônica percebe que o nº de elétrons que blindam de forma efetiva aumenta a medida que Z aumenta. Contudo, não há aumento em Zef. Com o aumento de Z, há um aumento no nº de camadas e a distância do elétron mais externo ao núcleo se torna maior, aumentando o raio.

Um fato interessante a se destacar é que a variação nos valores dos raios atômicos dos elementos do bloco d é mais branda que nos elementos do bloco s e p.
Isso pode ser explicado analisando-se a configuração eletrônica dos 3 primeiros elementos da série 3d.

$\underbrace{1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6}\,4s^2\,3d^1$

$\underbrace{1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6}\,4s^2\,3d^2$

$\underbrace{1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6}\,4s^2\,3d^3$

Caroço do átomo

↳ blindagem mais efetiva

(V)

2023-56-006

INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
ÁREA: QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA

Ao passar de um elemento pro outro na tabela, com aumento Z, há um aumento no nº de elétrons nos orbitais 3d. Embora não se considere pertencentes ao caroço do átomo, esses elétrons estão em uma camada mais interna. Dessa forma, há um aumento crescente na blindagem, de modo que a Zef cresce numa proporção bem menor. Consequentemente o raio diminui de forma mais branda.

Raio iônico (RI)

Para se definir o raio iônico, mede-se a distância de ligação entre os núcleos dos íons. Contudo, uma vez que trata-se de elementos diferentes não se pode dividir por dois. Então, define-se um valor para um íon e usa-se esse valor para definir os raios iônicos dos outros considerando a distância de ligação. O íon que se usa como referência é o íon óxido, O^{2-}.

* átomo neutro x cátion R cátion < R átomo

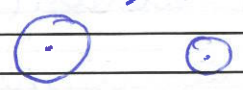
$M \rightarrow M^+ + 1\bar{e}$

Considerando a reação de formação de cátion, observa-se que há perda de elétron. Com a diminuição no nº de elétrons, há diminuição da blindagem, aumentando Zef. Então os elétrons experimentam uma maior força de atração, diminuindo o tamanho da estrutura.

* átomo neutro x ânion

R ânion > R átomo

$M + 1\bar{e} \rightarrow M^-$



Considerando a reação acima percebe-se que ao formar ânion há aumento na quantidade de elétrons. Assim há um aumento na repulsão eletrônica e portanto na blindagem. Desse modo Zef diminui e os elétrons sentem menos força de atração, passando a ocupar um maior volume (maior raio).

- Espécies isoeletrônicas

raio ←

→ Zef

Considere as espécies a seguir: $_8O^{2-}$ $_9F^-$ $_{10}Ne$ $_{11}Na^+$ $_{12}Mg^{2+}$

Todas elas apresentam a mesma quantidade de elétrons (10ē), o que significa mesma quantidade de elétrons que blindam de forma efetiva. Quanto maior Z, maior é Zef e portanto maior a força de atração sobre os 10ē, fazendo com que o tamanho da estrutura se torne menor.

Energia de ionização (E.I.)

É a energia necessária para remover elétron de um átomo neutro ou um íon de seu estado fundamental e no estado gasoso.

$M_{(g)} \rightarrow M_{(g)}^{+} + 1ē$ 1º EI

$M_{(g)}^{+} \rightarrow M_{(g)}^{2+} + 1ē$ 2º EI

$M_{(g)}^{2+} \rightarrow M_{(g)}^{3+} + 1ē$ 3º EI

$\boxed{E.I. > 0}$

Processo ~~exotérmico~~ endotérmico

Tendência das energias de ionização (1º E.I.)

- Elementos do mesmo período:

Ao analisar as configurações eletrônicas dos elementos de mesmo período (folha ③), percebe-se que todos têm a mesma quantidade de elétrons que blindam de forma efetiva. Como explicado na folha ③, com aumento de Z, há aumento de Zef resultando na diminuição do raio. Com maior Zef e menor raio a força de atração do núcleo sobre os elétrons se torna maior, sendo necessário maior energia para remover o elétron (maior E.I.)

- Elementos do mesmo grupo: Como discutido na folha ③, com o aumento em Z, Zef se mantém. Mas há aumento no nº de camadas fazendo o raio aumentar. Consequentemente os elétrons sentem menor força de atração vinda do núcleo. Portanto necessitam de menor energia para ser removido.

(5)

2023-56-006

INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
ÁREA: QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA

Irregularidades (1º E.I.)

São observadas irregularidades quando se analisa e compara as EI. para elementos do grupo 2 e grupo 13 e para elementos do grupo 15 e 16.

- grupo 2 e grupo 13

$_4Be$ $_5B$ $EI_{Be} > EI_B$

$1s^2 2s^2$ $1s^2 2s^2 2p^1$

↿⇂ ↿⇂ ↿⇂ ↿⇂ ↿ ___

De acordo com a discussão anterior, a energia de ionização do B deveria ser maior que a do Be. Contudo, se observa o contrário. Isso é explicado com base no orbital que perde elétron. No Be é o orbital 2s e no B é o orbital 2p. Como o orbital 2s tem maior poder de penetração ele sente maior Zef. sendo necessário maior energia para remover o elétron, mesmo que nos dois casos os elétrons saiam da mesma camada.

- grupo 15 e grupo 16

$_7N$ $_8O$ $EI_N > EI_O$

$1s^2 2s^2 2p^3$ $1s^2 2s^2 2p^4$

↿⇂ ↿⇂ ↿ ↿ ↿ ↿⇂ ↿⇂ ↿⇂ ↿ ↿

O elétron a ser removido do N é um dos elétrons desemparelhados do 2p. Já no O é o elétron que está emparelhado em um orbital 2p e com a remoção dele há um grande abaixamento na energia já que repulsão eletrônica nessa estrutura era bem alta e passa a ser mais baixa. Dessa forma a remoção de elétron no O é mais favorecida que no N. Embora a retirada de elétrons no N, que menos repulsão ela não abaixa tanto.

Energias de ionização sucessivas

$EI_1 < EI_2 < EI_3$

A medida que se remove elétrons da estrutura, há diminuição na repulsão eletrônica e aumento em Zef, o que gera diminuição no raio. Com aumento em Zef e diminuição do raio os elétrons restantes experimentam maior força de atração do núcleo, e EI aumenta.

$_{20}Ca = 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2$

Considere a configuração eletrônica do Ca. A segunda energia de ionização é maior que a primeira. Contudo, a terceira energia de ionização é imensamente maior que a segunda. O primeiro e o segundo elétron são removidos do orbital 4s, que é o mais externo. O terceiro elétron tem que ser removido do orbital 3p que é mais interno e portanto experimenta maior Zef. Por isso EI é muito maior.

Afinidade eletrônica (A.E.)

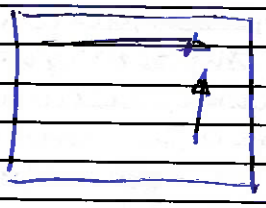
Energia envolvida na adição de elétrons em um átomo neutro ou íon no estado fundamental e no estado gasoso.

$A_{(g)} + 1\bar{e} \rightarrow A_{(g)}^{-}$ 1º
$A_{(g)}^{-} + 1\bar{e} \rightarrow A_{(g)}^{2-}$ 2º
$A_{(g)}^{2+} + 1\bar{e} \rightarrow A_{(g)}^{3-}$ 3º

A primeira energia de afinidade eletrônica é negativa, ou seja, um processo exotérmico

Tendencia na energia de afinidade eletrônica

elementos de mesmo período
Uma vez que há um aumento em Zef e diminuição no raio, há um aumento na força de atração do núcleo sobre elétrons externos.
(maior afinidade eletrônica)



elementos de mesmo grupo
Uma vez que há aumento no raio com aumento de Z, a força de atração do núcleo se torna menor (menor AE)

INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
ÁREA: QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA

irregularidades

São observadas quando se compara grupo 17 e 18 e também grupo 2 e grupo 13.

grupo 17 e grupo 18 $AE_F > AE_{Ne}$

F: $1s^2 2s^2 2p^5$ Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$

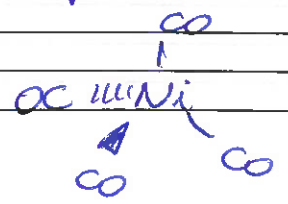
Ao adicionar mais 1 $\bar{e}$ ele ocupará o orbital 2p no F e 3s no Ne. Sendo o orbital 3s mais energético e antes estava vazio, há um grande aumento na energia da estrutura de modo que a afinidade eletrônica do Ne é extremamente baixa

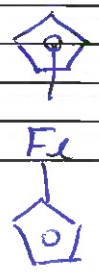
Química organometálica

Estuda compostos ácido-base de Lewis que apresentam ligações entre carbono e metal. Sendo o metal um ácido de Lewis e o carbono uma base de Lewis.

Apesar da semelhança com os complexos, são muito diferentes. Uma vez que apresentam ligantes orgânicos são solúveis em solventes orgânicos diferente dos complexos que são solúveis em água. Geralmente são neutros e a maior parte apresenta estabilidade apenas com 18 ou 16 $\bar{e}$ na camada de valência do metal, ao contrário dos complexos.

Exemplos:





* ligantes mais comuns

- CO, alcanos, alquenos, alquinos, hidrocarbonetos com ligações duplas conjugadas, H, H_2, PH_3, N_2

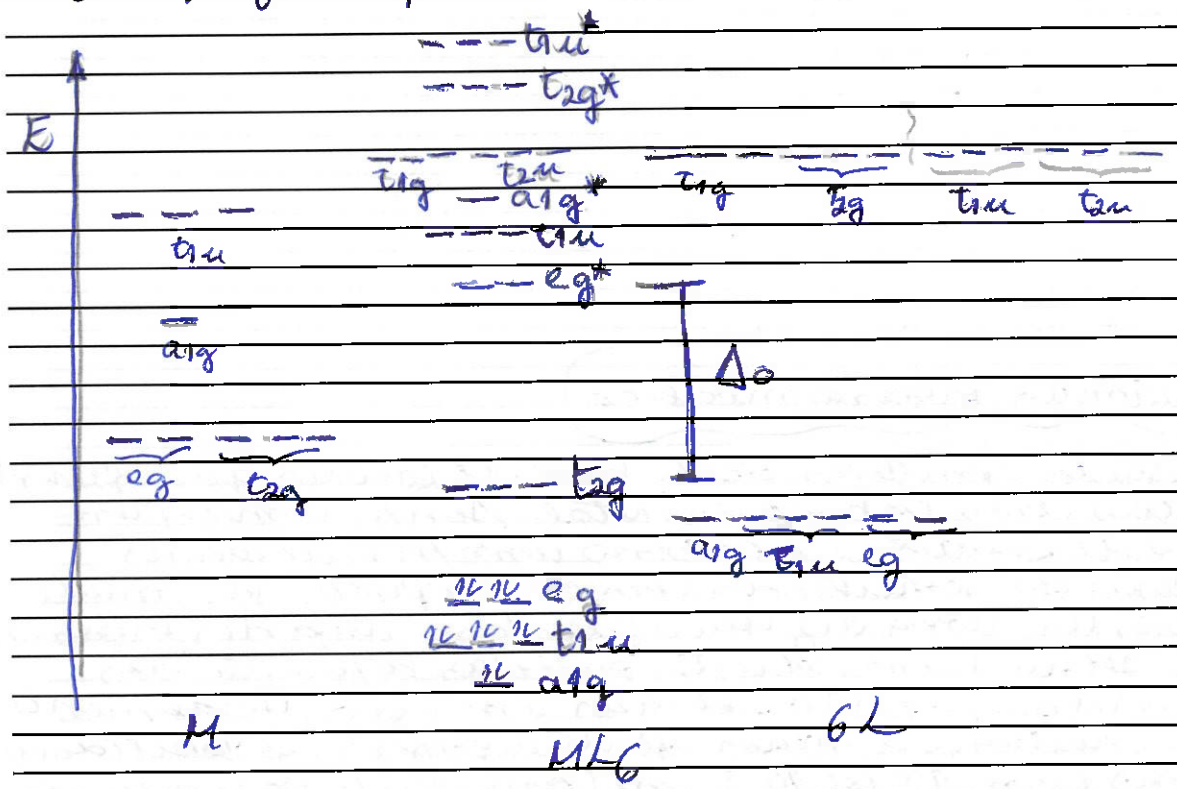
* ligação nos compostos organometálicos

Diferente dos complexos, além de fazerem ligações do tipo σ e π podem fazer ligações do tipo δ.

* Regra dos 18 elétrons

Observa-se grande tendência de que os metais apresentem 18 elétrons na camada de valência, conferindo grande estabilidade ao composto.

Para explicar essa regra considere o diagrama do orbital molecular a seguir construído considerando um complexo octaédrico e ligantes de campo forte que são σ doadores e π receptores.



ligantes de campo forte → cada um doa 2ē dando um total de 12ē

2023-56-006

INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
ÁREA: QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA

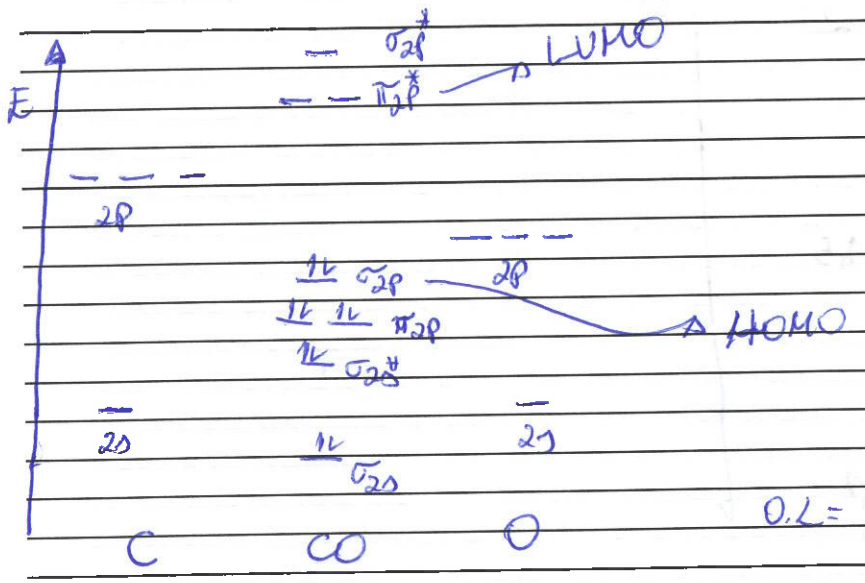
Para ter 18 $\bar{e}$ na camada de valência, o metal tem que contribuir com mais 6 $\bar{e}$. Quando isso acontece todos os orbitais moleculares ligantes ficam preenchidos e todos os orbitais moleculares antiligantes ficam vazios.

De acordo com a teoria do orbital molecular, quanto maior o nº de $\bar{e}$ em orbital molecular ligante, mais estável e mais forte é a ligação e quanto maior a quantidade de elétrons em orbital molecular antiligante, mais instável e mais fraca é.

18 elétrons é a quantidade máxima de elétrons em orbital molecular ligante sem começar a preencher os outros. Por isso é uma configuração tão estável.

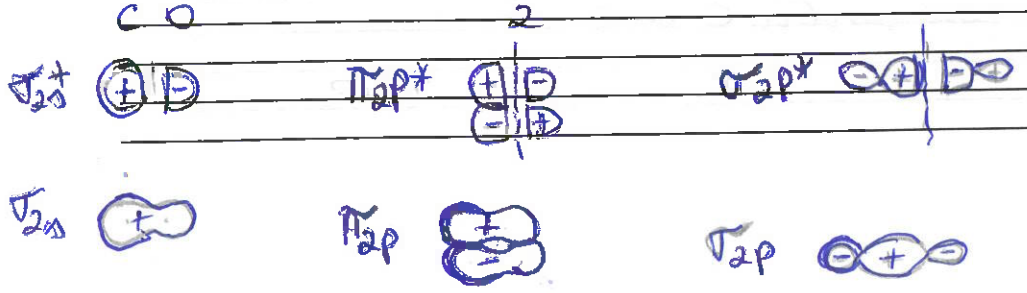
Ligante CO e compostos organometálicos

:C≡O:



$O.L = \frac{8-2}{2} = 3$

$$O.L. = \begin{pmatrix}\text{nº } \bar{e} \text{ em} \\ \text{O.M. ligante}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{nº } \bar{e} \text{ em} \\ \text{O.M. antilig}\end{pmatrix}$$



O ligante CO doa eletrons via σ usando o orbital σ_{2p} (HOMO) e recebe densidade eletrônica vinda do metal via interação π pelo orbital π^*_{2p}. Uma ligação fortalece a outra (Sinergia). A ligação vinda do metal é chamada de retroligação.

Considere os complexos abaixo com metais d com diferentes números de eletrons e seus efeitos sobre a ligação C-O.

1 - d^0

$$O.L = \frac{8-2}{2} = 3$$

2 - d^1

$$OL = \frac{8-3}{2} = \frac{5}{2} = 2,5$$

3 - d^2

$$OL = \frac{8-4}{2} = \frac{4}{2} = 2$$

4 - d^3

$$OL = \frac{8-5}{2} = \frac{3}{2} = 1,5$$

5 - d^4

$$OL = \frac{8-6}{2} = \frac{2}{2} = 1$$

nº de eletrons em orbital d

Ao analisar as ordens de ligação acima, percebe-se que à medida que o metal ligado ao CO apresenta mais eletrons em sua estrutura, menor é a ordem de ligação e portanto mais fraca é a ligação entre C e O.

(8) 2023-56-006

INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
ÁREA: QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA

Os eletrons vindo do metal ocupam orbitais moleculares antiligante do CO e quanto maior sua quantidade, mais desestabilizado fica a ligação CO. Portanto, apesar ~~...~~ da ligação M—C se tornar mais forte a ligação C-O se torna mais fraca. Isso pode ser facilmente verificado por espectroscopia IV e por cristalografia de raio-x.

Analise de dados no IV

Com uma menor ordem de ligação e ligação mais fraca, ~~...~~ a frequencia de estiramento do CO se torna menor. Pois com ligação mais fraca fica mais fácil estirar e portanto, se necessita de menor energia, que portanto virá de fótons de menor frequência.

analise de cristalografia de raio-x

Com menor ordem de ligação e ligação mais fraca, a distancia de ligação se torna menor e pode ser facilmente verificada por esse método.

13 14 15 16 17 18

Li Be B C N O F Ne

$2s^1$ $2s^2$ $2s^2 2p^1$ $2s^2 2p^2$ $2s^2 2p^3$ $2s^2 2p^4$

$F = K \frac{|Q_1||Q_2|}{d^2}$ ↳ cte dielétrica

10:30 - 10:30

Rascunho

Ionl eletrônica
- def
- estado fund / estado excitado
- energia dos orbitais < 1E ↑E= ↑E=
  + de 1E
- ? def
- definir 1 Z.efe - Z - S → carga (aprox)
- blindagem
- ~~cortes~~
- função de onda radial
- Poder de penetração s > p > d > f
- Z.ef s > p > d > f
- E energia s < p < d < f
- Princípio do preenchimento
- Princípio de exclusão de Pauli
- Regra de Hund → mesmo nº de 2E p/ orb → n, l, ml igual, mas ms ≠
- conf. átomo neutro ms
- íons
- cátion → maior n) Por que?
  maior l
  ——— " ———

Prop periódicas
- def
- RA, RE
- EI
- AE
} - conf. eletrônica C.V.
- quão forte atraídos $F = K \frac{|Q_1||Q_2|}{d^2}$

* RA
- def. / medida / R. metálico e R covalente
- tendência
- explicação
- blood d x blocos s e p → RI - medida
  átomo neutro x cátion
  neutro x ânion
  isoeletrônica
* EI
- def. / reação / energia
- tendência e explicação
- irregularid < 13
- sucessivas EI_1 x EI_2 ...
- saltos
* AE
- def / reação / energia
- tendência e explic
- irreg.
- sucessivas

Organometálico
- def
  - ácido-base Lewis
  - M-C
  - catalisadores
- neutros
- ut. c/ 16 ou 18
- solúvel sólido
- lig comuns
- η haptidade → adjacentes
- carbaseme ~~ro~~ pardoado

ex. Fe, Ni, CO

- lig. σ, π
- 18E 4p, d → diagrama TOM
- CO
- dig. / d. / desenho / sinérgico

1) H^- e H_2
2) alqueno
3) C=C
4) ⋀ com

2023-56-006

INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
ÁREA: QUÍMICA GERAL E INORGÂNICA