A. Gil Santos FCT/UNL

Teoria da Ligação Química

Lic. em Química Aplicada
e
M.I. em Eng. Química e Bioquímica

A. Gil Santos FCT/UNL

Aula 11

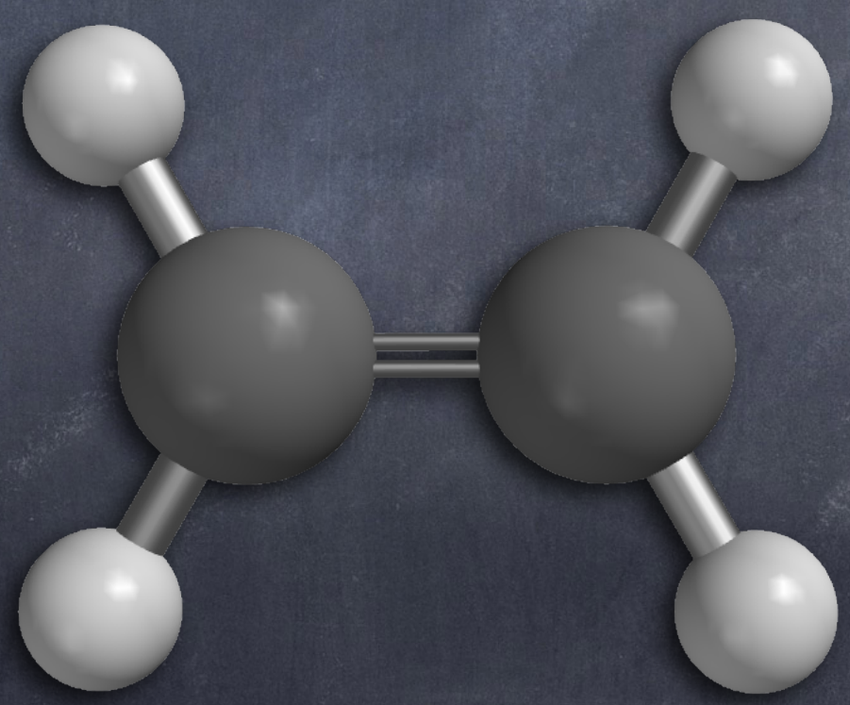
Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações duplas: Eteno (C_2H_4).
- Preveja a estrutura do eteno com base no método de RPECV.

Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações duplas: Eteno (C_2H_4).

- Molécula planar.
- Podemos justificar a estrutura com base na TEV?



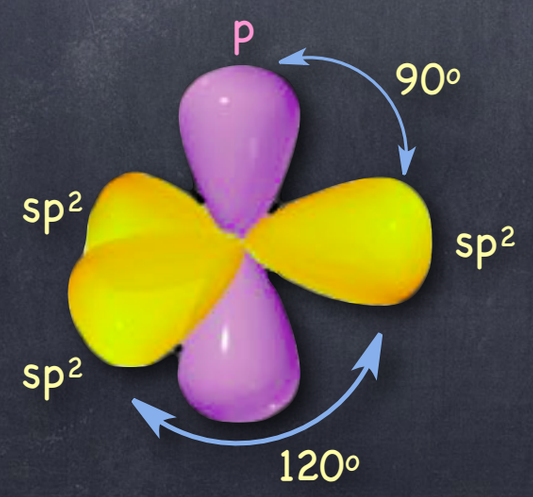
Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações duplas: Eteno (C_2H_4).

- Mistura de 2 orbitais $2p$ com a orbital $2s$. Permanece uma orbital $2p$ isolada. Três orbitais híbridas do tipo sp^2.
- A configuração eletrónica do átomo de carbono será:

$$1s^2 2sp^{2(1)} 2sp^{2(1)} 2sp^{2(1)} 2p^1$$

- Os ângulos formados pelas orbitais híbridas são de 120º. A orbital p que não participa situa-se no eixo perpendicular ao plano formado pelas três orbitais híbridas.



Teoria de Enlace de Valência

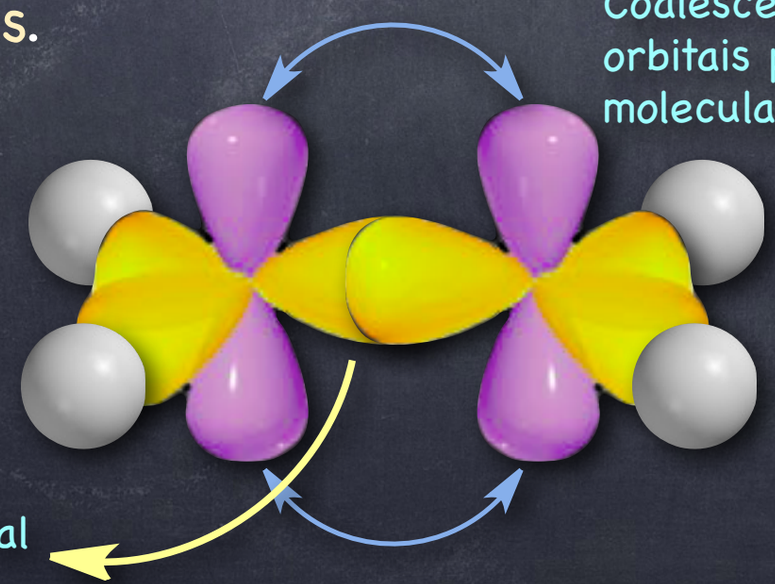
- Moléculas com ligações duplas: Eteno (C_2H_4).

- Mistura de 2 orbitais $2p$ com a orbital $2s$. Permanece uma orbital $2p$ isolada. Três orbitais híbridas do tipo sp^2.
- A configuração eletrónica do átomo de carbono será:

$$1s^2 2sp^{2(1)} 2sp^{2(1)} 2sp^{2(1)} 2p^1$$

- Os ângulos formados pelas orbitais híbridas são de 120º. A orbital p que não participa situa-se no eixo perpendicular ao plano formado pelas três orbitais híbridas.

Coalescência lateral de duas orbitais p. Formação duma orbital molecular do tipo π



Coalescência frontal de duas orbitais sp². Formação duma orbital molecular do tipo σ

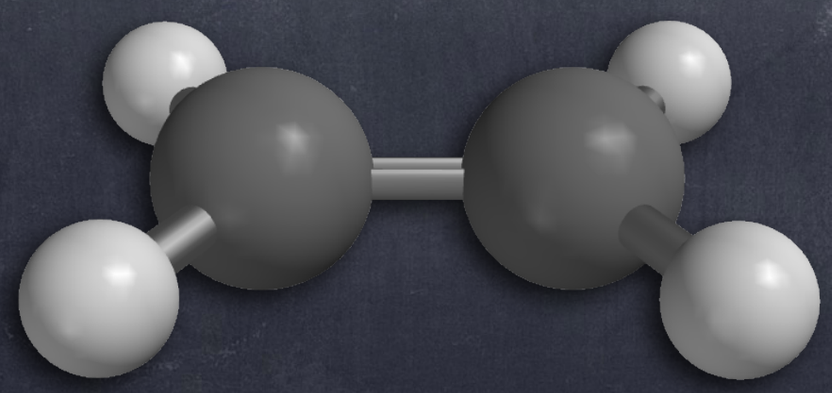
Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações duplas: Eteno (C_2H_4).

- Mistura de 2 orbitais $2p$ com a orbital $2s$. Permanece uma orbital $2p$ isolada. Três orbitais híbridas do tipo sp^2.
- A configuração eletrónica do átomo de carbono será:

$$1s^2 2sp^{2(1)} 2sp^{2(1)} 2sp^{2(1)} 2p^1$$

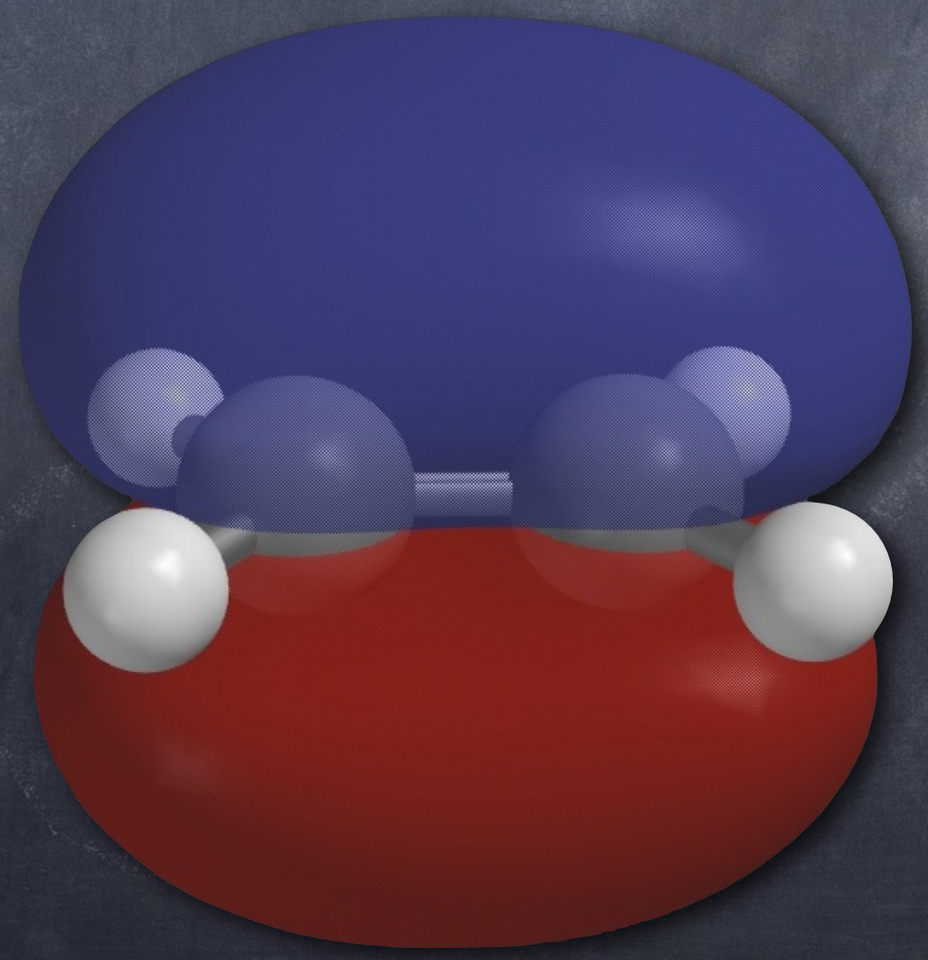
- Os ângulos formados pelas orbitais híbridas são de 120º. A orbital p que não participa situa-se no eixo perpendicular ao plano formado pelas três orbitais híbridas.



Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações duplas: Eteno (C_2H_4).

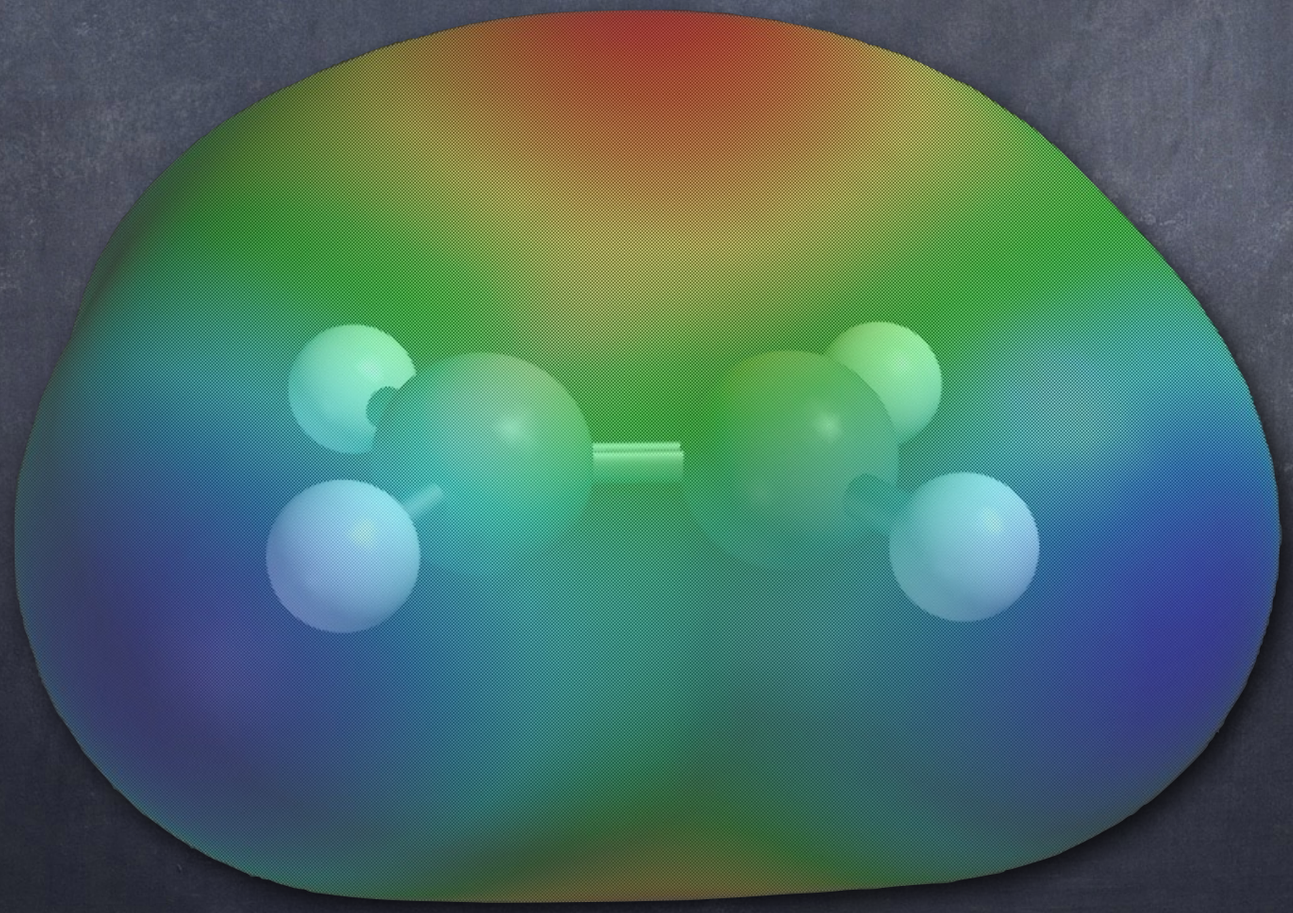
- Mistura de 2 orbitais $2p$ com a orbital $2s$. Permanece uma orbital $2p$ isolada. Três orbitais híbridas do tipo sp^2.



Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações duplas: Eteno (C_2H_4).

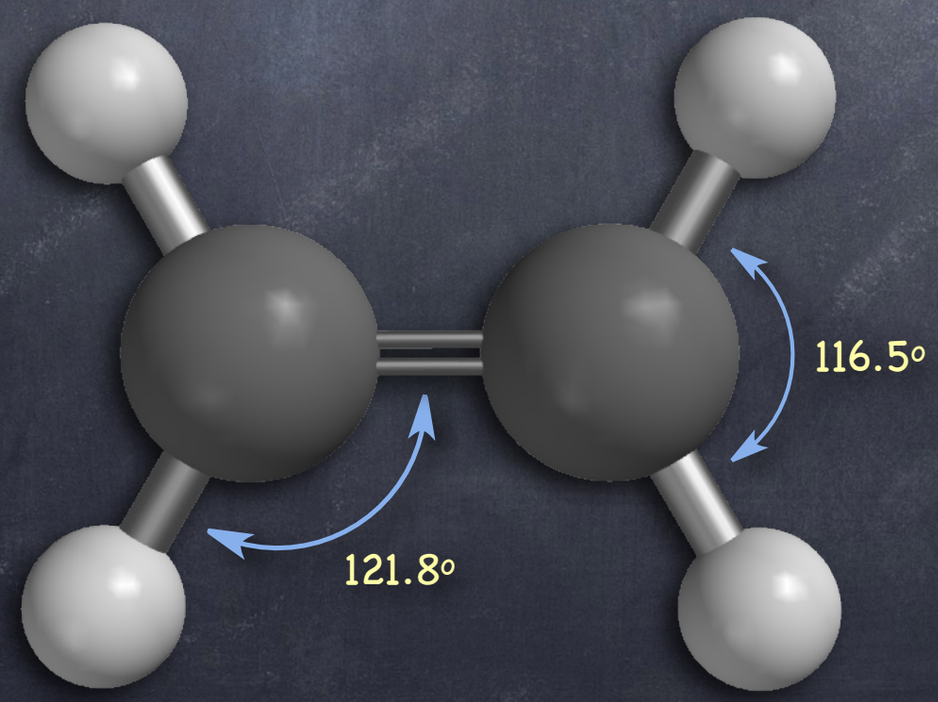
- Mistura de 2 orbitais $2p$ com a orbital $2s$. Permanece uma orbital $2p$ isolada. Três orbitais híbridas do tipo sp^2.



Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações duplas: Eteno (C_2H_4).

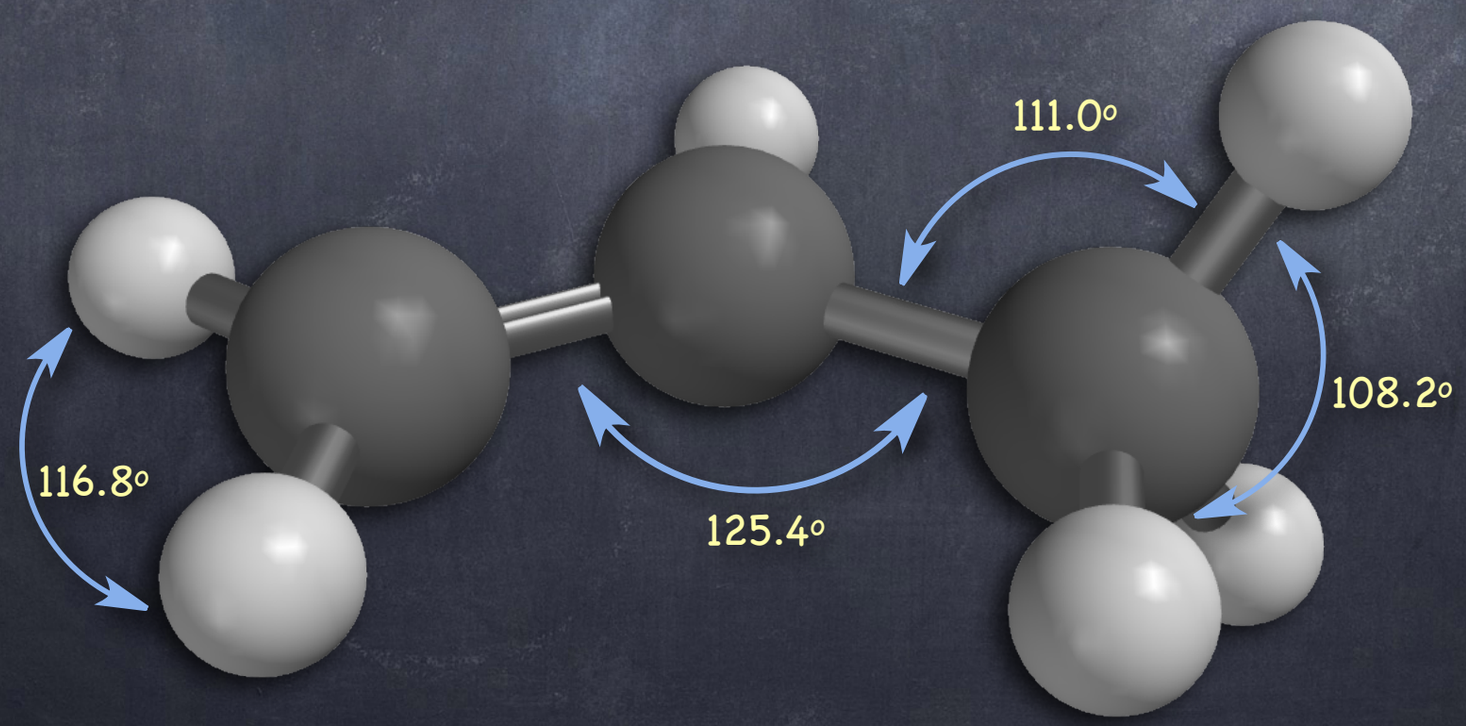
- Mistura de 2 orbitais $2p$ com a orbital $2s$. Permanece uma orbital $2p$ isolada. Três orbitais híbridas do tipo sp^2.
- Como podemos explicar os valores dos ângulos apresentados na estrutura?



Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações duplas: Propeno (C_3H_6).

- Preveja a geometria da molécula de propeno.
- Verifique se concorda com o modelo abaixo.
- Justifique os ângulos apresentados com base no modelo de RPECV e na TEV.



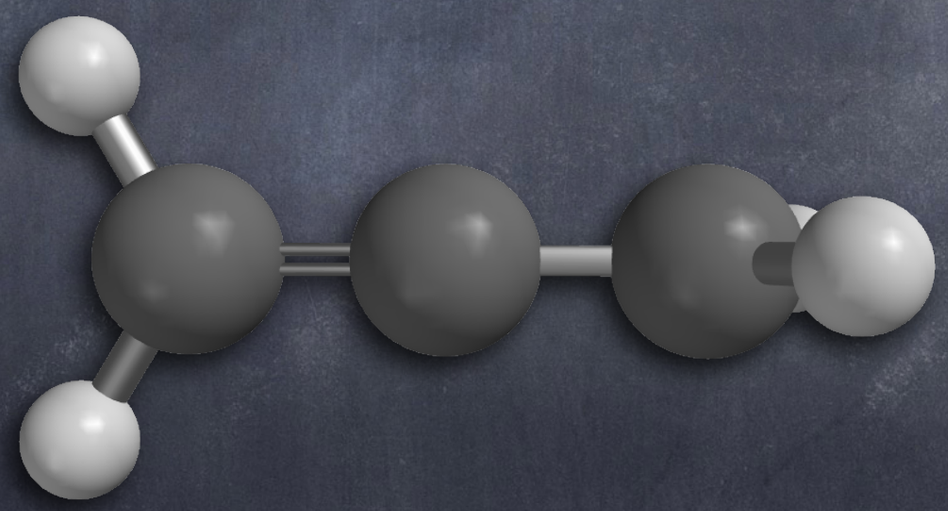
Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações duplas: Aleno (C_3H_4).

- Poderia propor uma estrutura possível para a molécula com a fórmula molecular do aleno (C_3H_4)?
- Preveja a sua estrutura molecular e descreva-a com base na TEV.

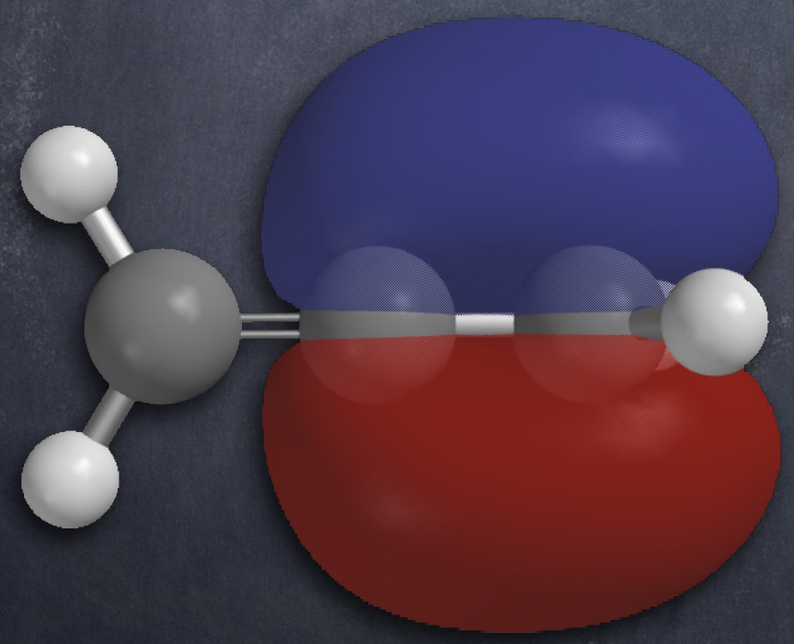
Teoria de Enlace de Valência

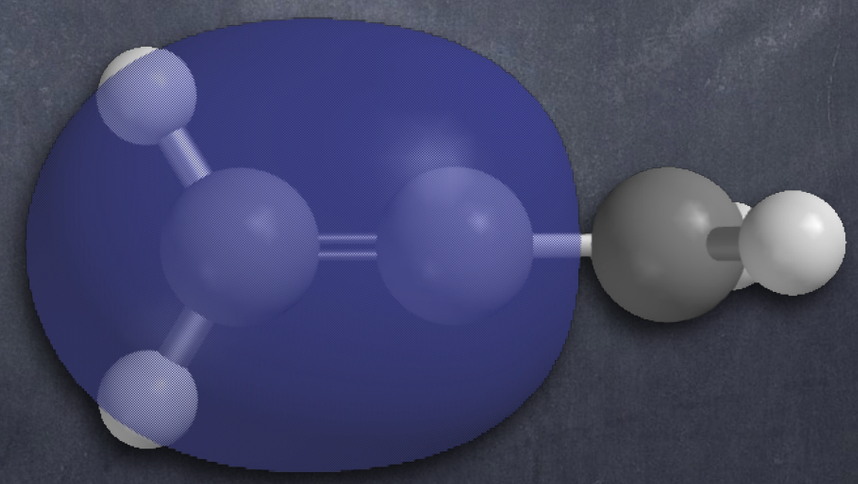
- Moléculas com ligações duplas: Aleno (C_3H_4).
- A sua proposta coincide com o modelo abaixo?



Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações duplas: Aleno (C_3H_4).
- A sua proposta coincide com o modelo abaixo?

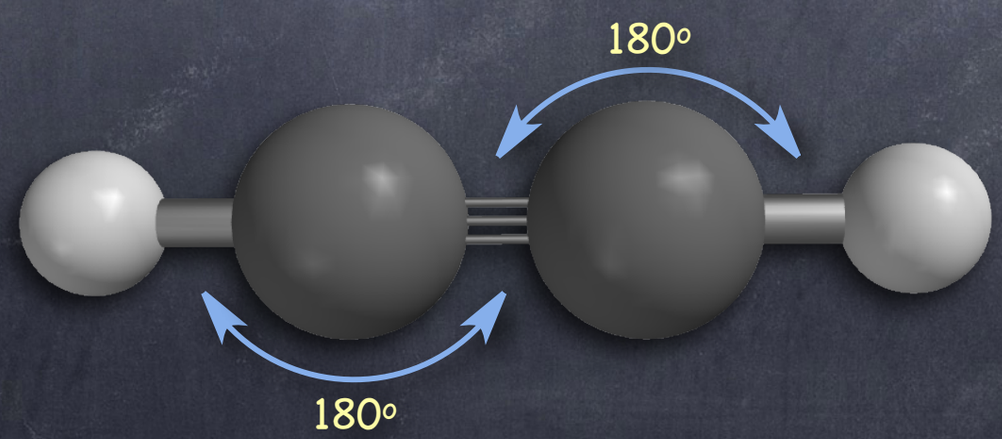




Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações triplas: Etino (C_2H_2).

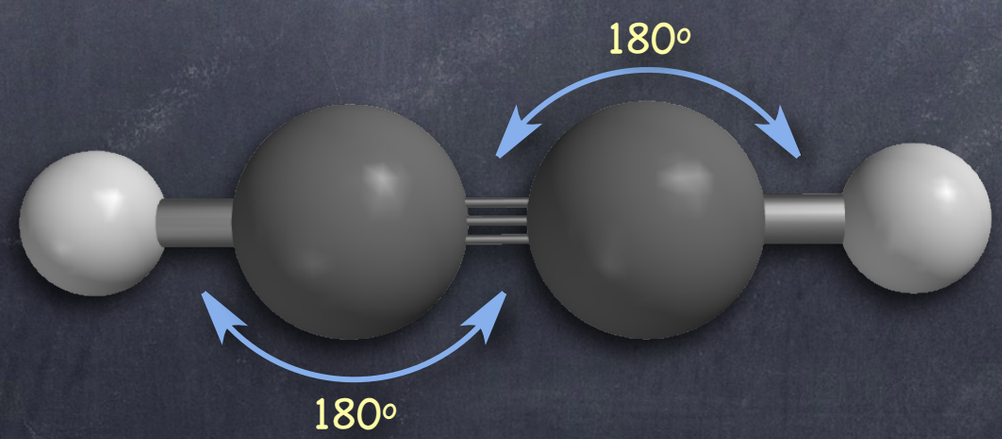
- Preveja a geometria da molécula de etino com base no modelo de RPECV.
- Molécula linear.



Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações triplas: Etino (C_2H_2).

- Molécula linear.
- Podemos justificar a estrutura com base na TEV?



Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações triplas: Etino (C_2H_2).

- Mistura de 1 orbital $2p$ com a orbital $2s$. Permanecem duas orbitais $2p$ isoladas. Formam-se duas orbitais híbridas do tipo $sp^{(1)}$. Normalmente designam-se apenas por orbitais híbridas do tipo sp.

- A configuração eletrónica do átomo de carbono será:

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

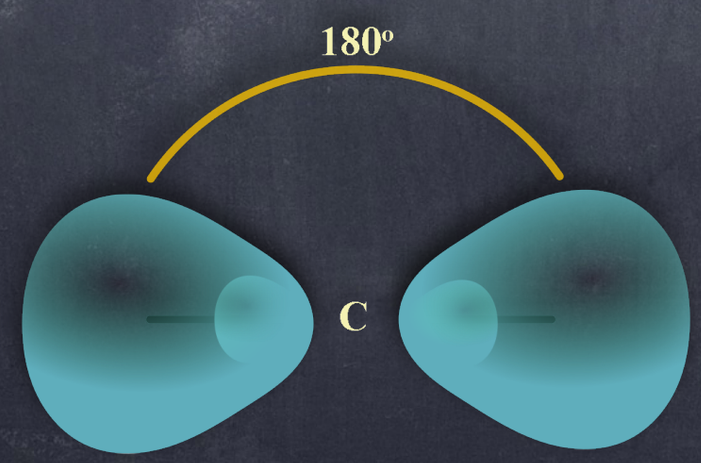
Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações triplas: Etino (C_2H_2).

- Mistura de 1 orbital $2p$ com a orbital $2s$. Permanecem duas orbitais $2p$ isoladas. Formam-se duas orbitais híbridas do tipo sp.
- A configuração eletrónica do átomo de carbono será:

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

- Os ângulos formados pelas orbitais híbridas são de 180º. As orbitais p que não participam situam-se nos dois eixos perpendiculares entre si e perpendiculares ao eixo onde se situam as duas orbitais híbridas.



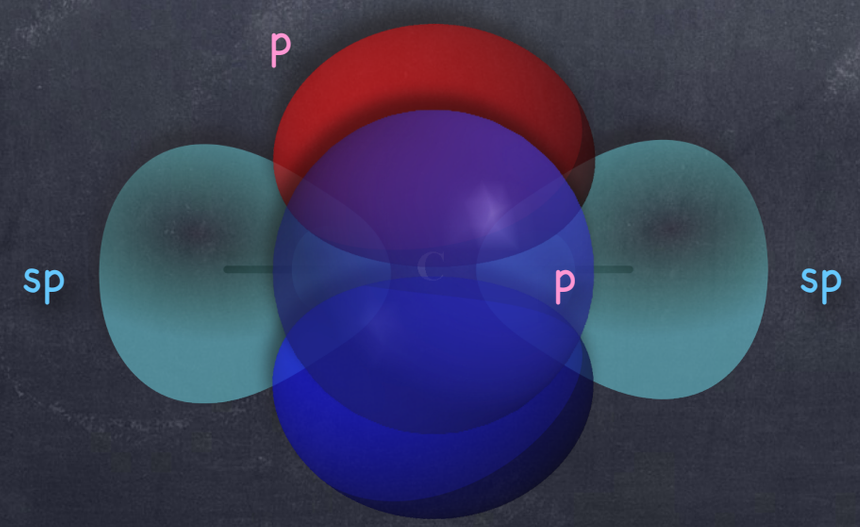
Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações triplas: Etino (C_2H_2).

- Mistura de 1 orbital $2p$ com a orbital $2s$. Permanecem duas orbitais $2p$ isoladas. Formam-se duas orbitais híbridas do tipo sp.
- A configuração eletrónica do átomo de carbono será:

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

- Os ângulos formados pelas orbitais híbridas são de 180º. As orbitais p que não participam situam-se nos dois eixos perpendiculares entre si e perpendiculares ao eixo onde se situam as duas orbitais híbridas.



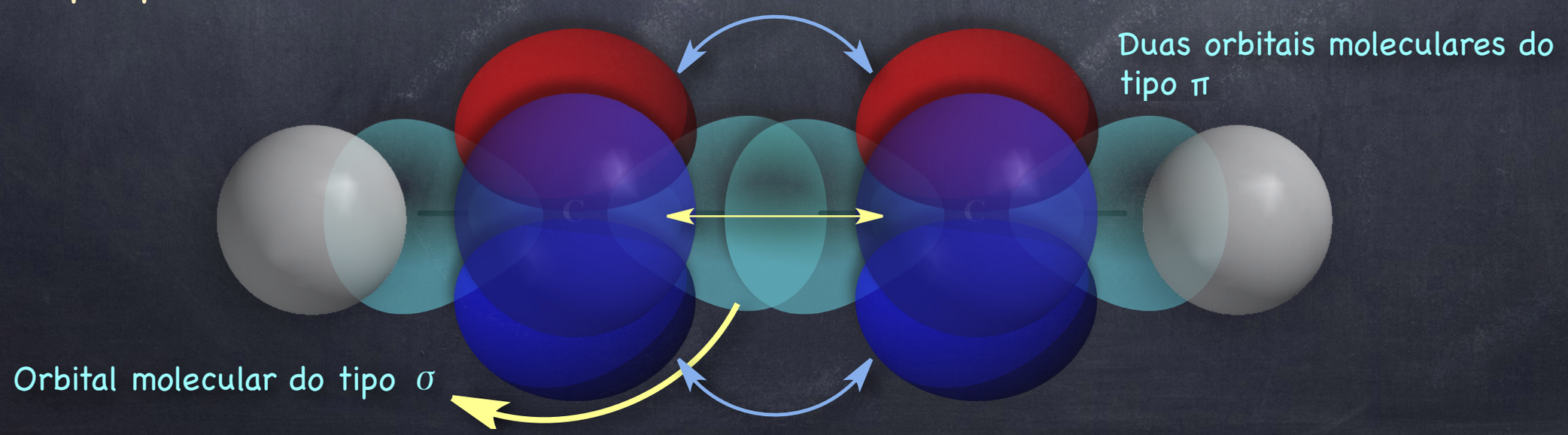
Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações triplas: Etino (C_2H_2).

- Mistura de 1 orbital $2p$ com a orbital $2s$. Permanecem duas orbitais $2p$ isoladas. Formam-se duas orbitais híbridas do tipo sp.
- A configuração eletrónica do átomo de carbono será:

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

- Os ângulos formados pelas orbitais híbridas são de 180º. As orbitais p que não participam situam-se nos dois eixos perpendiculares entre si e perpendiculares ao eixo onde se situam as duas orbitais híbridas.



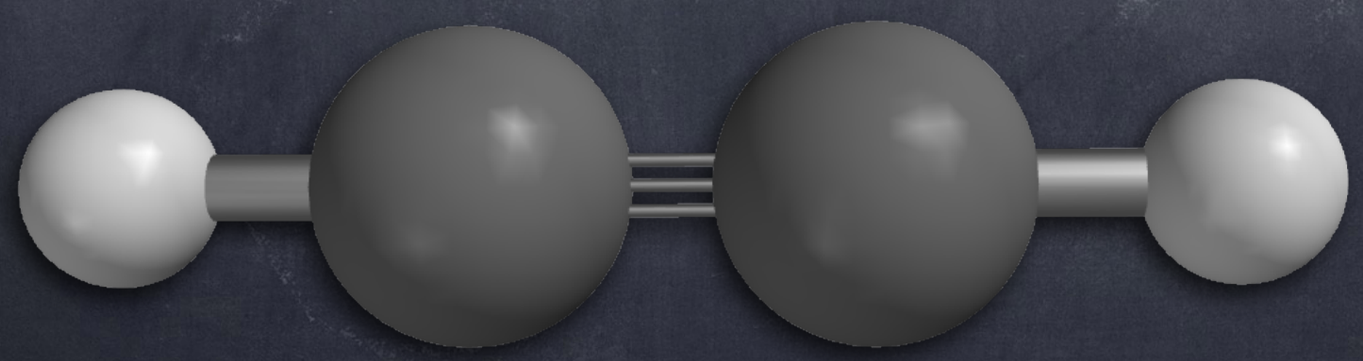
Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações triplas: Etino (C_2H_2).

- Mistura de 1 orbital $2p$ com a orbital $2s$. Permanecem duas orbitais $2p$ isoladas. Formam-se duas orbitais híbridas do tipo sp.
- A configuração eletrónica do átomo de carbono será:

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

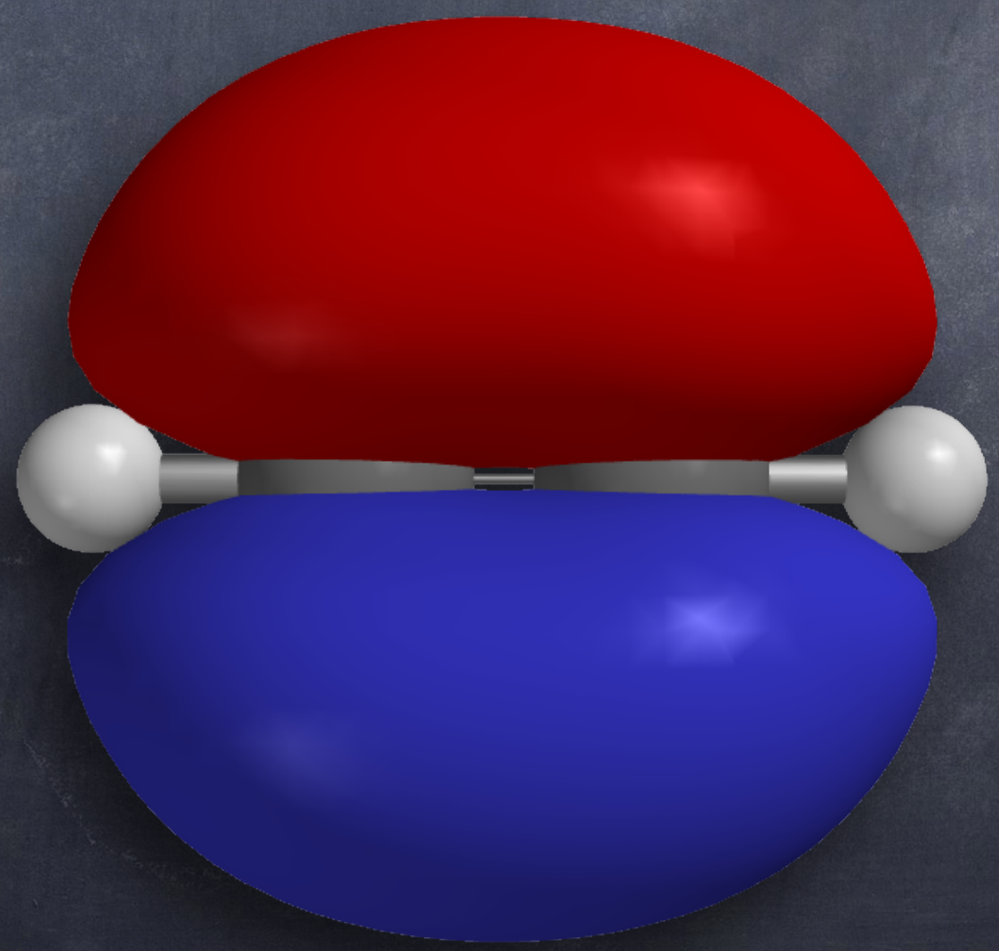
- Os ângulos formados pelas orbitais híbridas são de 180º. As orbitais p que não participam situam-se nos dois eixos perpendiculares entre si e perpendiculares ao eixo onde se situam as duas orbitais híbridas.



Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações triplas: Etino (C_2H_2).

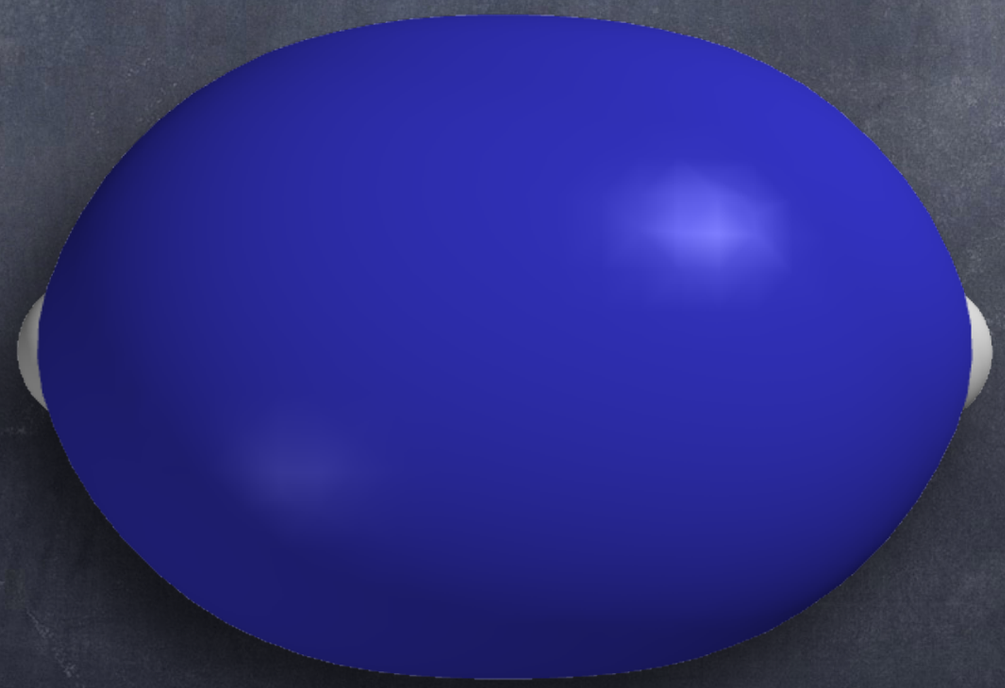
- Mistura de 1 orbital $2p$ com a orbital $2s$. Permanecem duas orbitais $2p$ isoladas. Formam-se duas orbitais híbridas do tipo sp.



Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações triplas: Etino (C_2H_2).

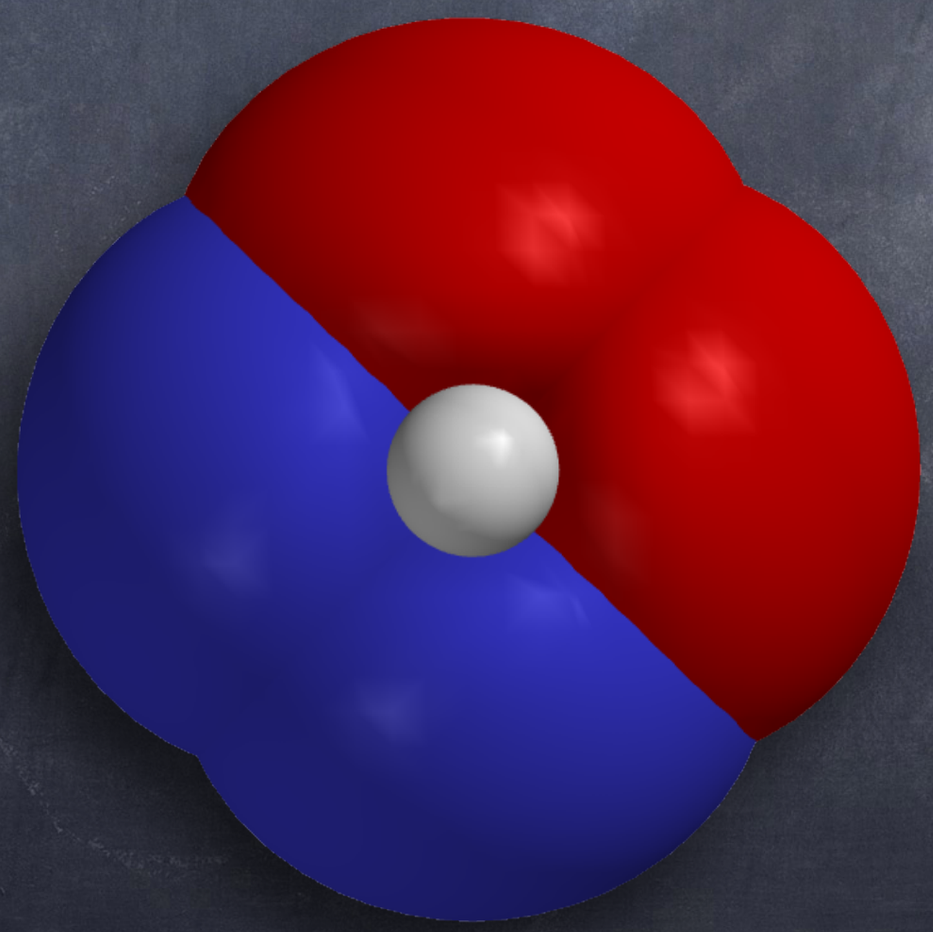
- Mistura de 1 orbital $2p$ com a orbital $2s$. Permanecem duas orbitais $2p$ isoladas. Formam-se duas orbitais híbridas do tipo sp.



Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações triplas: Etino (C_2H_2).

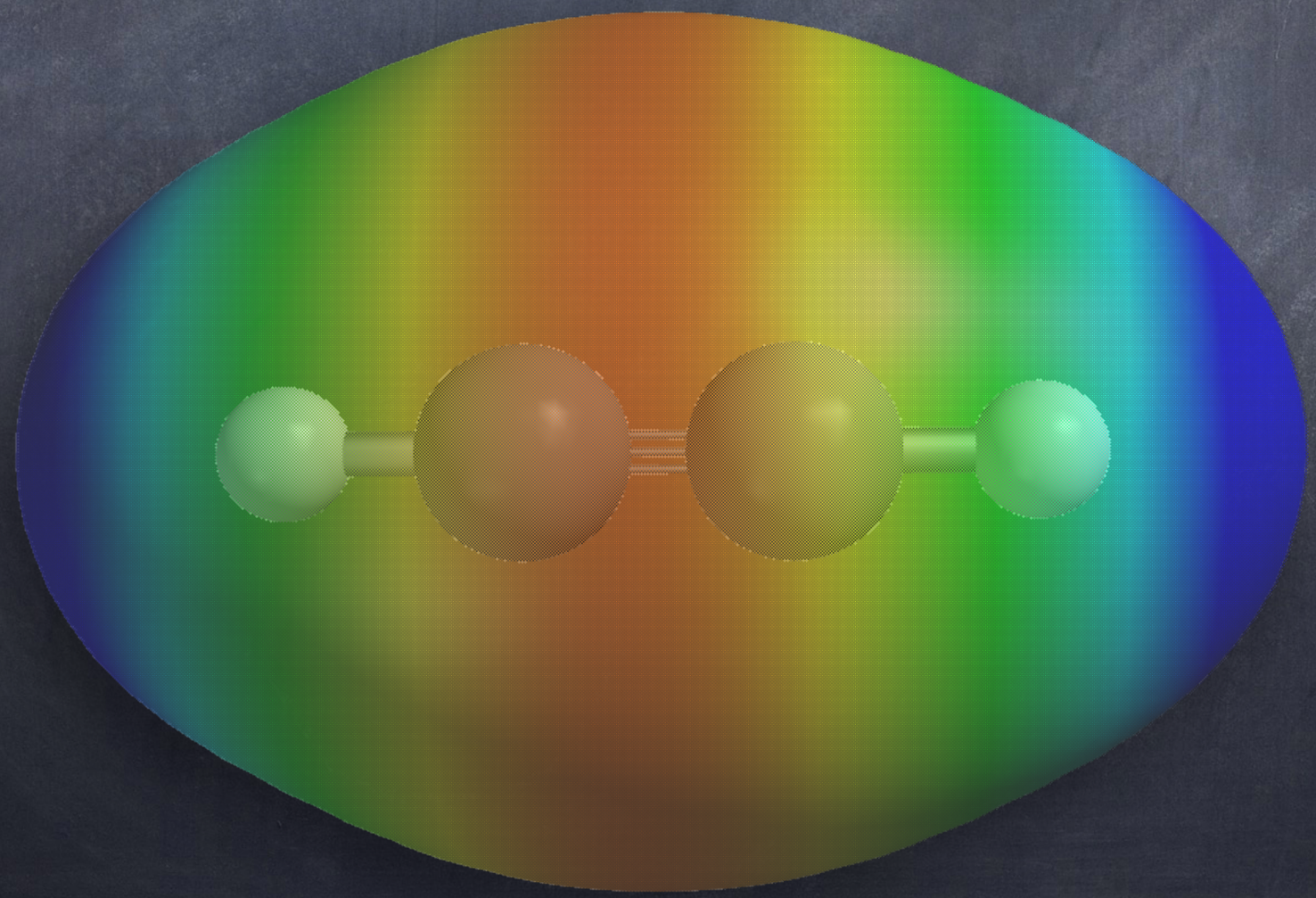
- Mistura de 1 orbital $2p$ com a orbital $2s$. Permanecem duas orbitais $2p$ isoladas. Formam-se duas orbitais híbridas do tipo sp.



Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações triplas: Etino (C_2H_2).

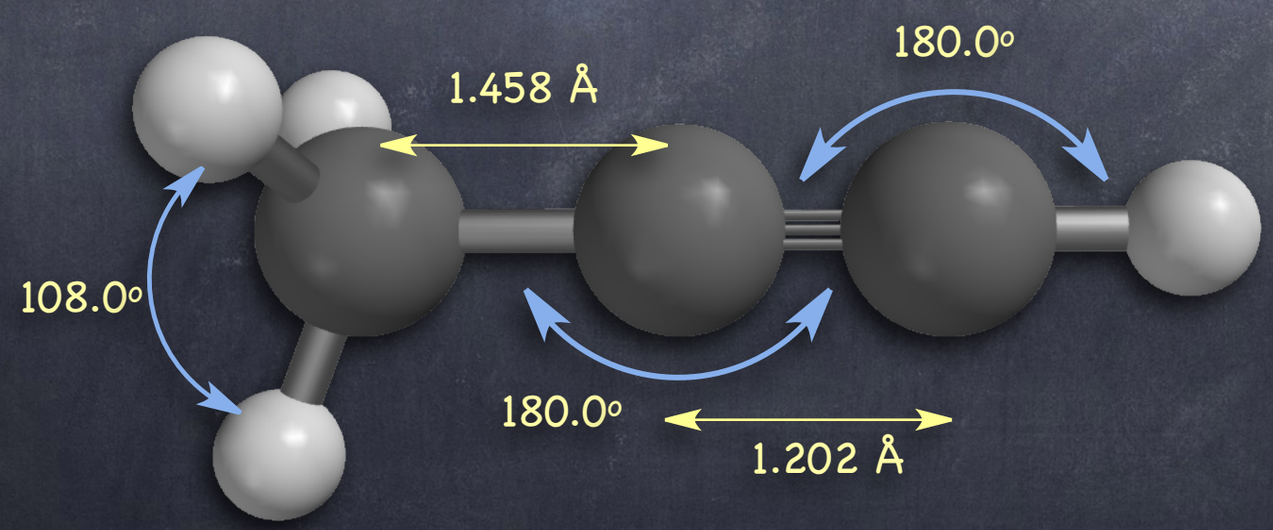
- Mistura de 1 orbital $2p$ com a orbital $2s$. Permanecem duas orbitais $2p$ isoladas. Formam-se duas orbitais híbridas do tipo sp.



Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações triplas: Propino (C_3H_4).

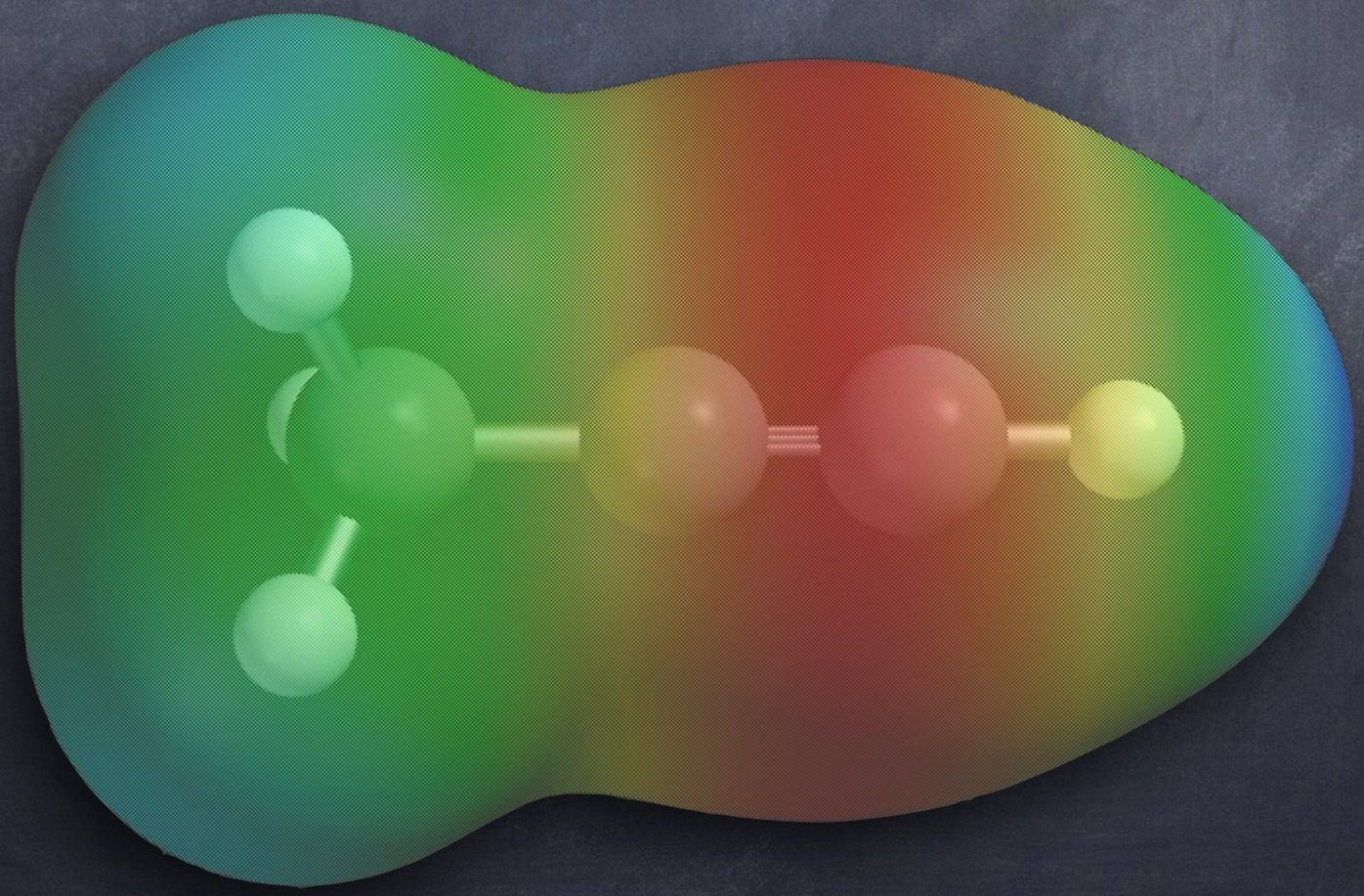
- Preveja a geometria da molécula de propino.
- Verifique se concorda com o modelo abaixo.
- Justifique os ângulos e os comprimentos de ligação apresentados, com base no modelo de RPECV e na TEV.



Teoria de Enlace de Valência

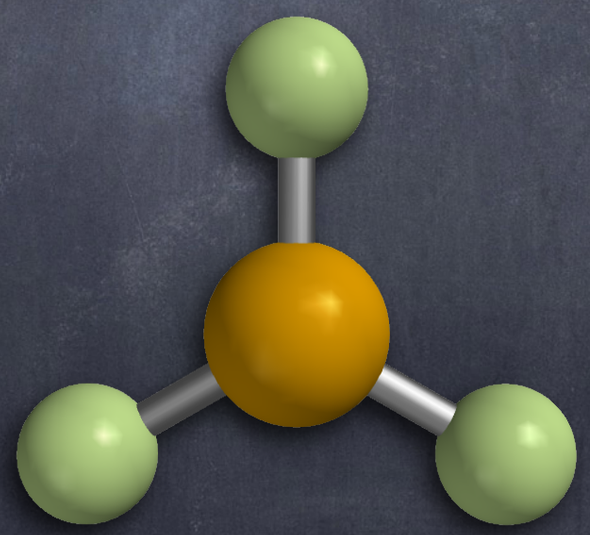
- Moléculas com ligações triplas: Propino (C_3H_4).

- Onde espera encontrar a maior densidade eletrónica na molécula de propino? Porquê?
- A sua previsão coincide com o modelo abaixo?



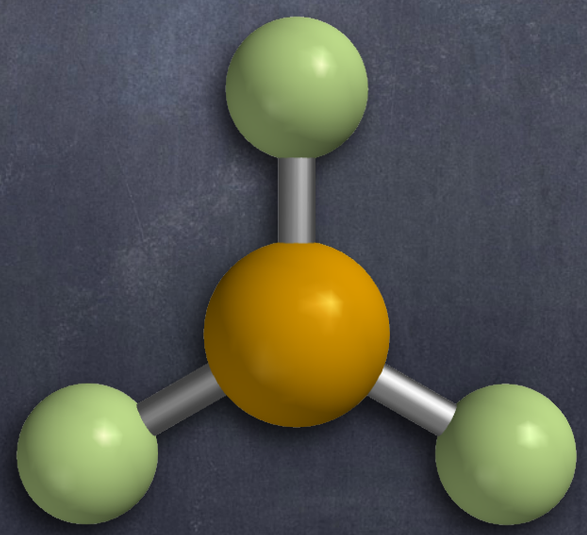
Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com a valência incompleta: Trifluoreto de boro (BF_3).
  - Preveja a geometria da molécula de BF_3.
  - Verifique se concorda com o modelo abaixo.



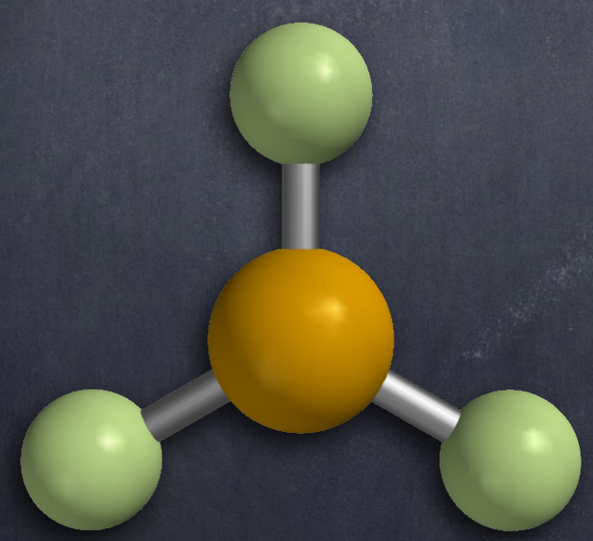
Teoria de Enlace de Valência

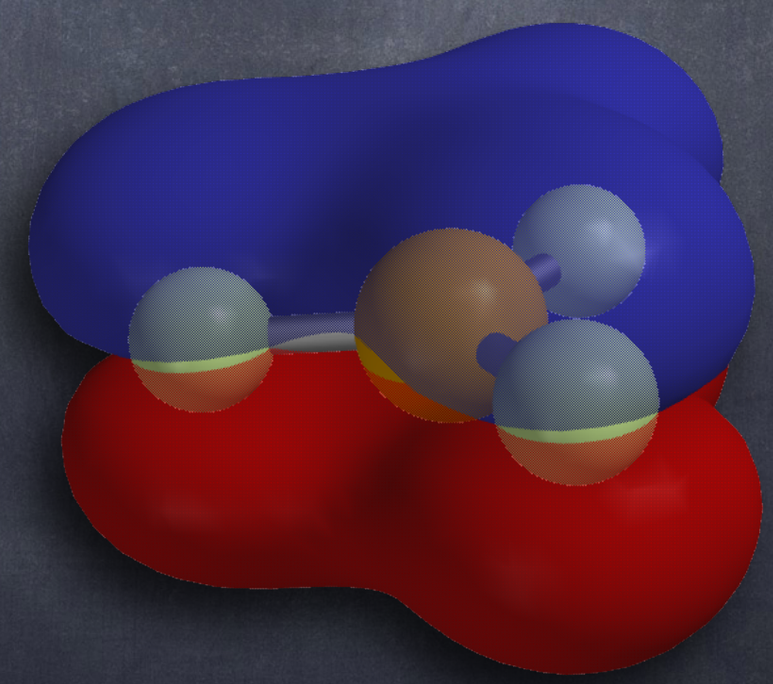
- Moléculas com a valência incompleta: Trifluoreto de boro (BF_3).
  - Como pode explicar a geometria da molécula com base na TEV?
  - Haverá estruturas de ressonância?



Teoria de Enlace de Valência

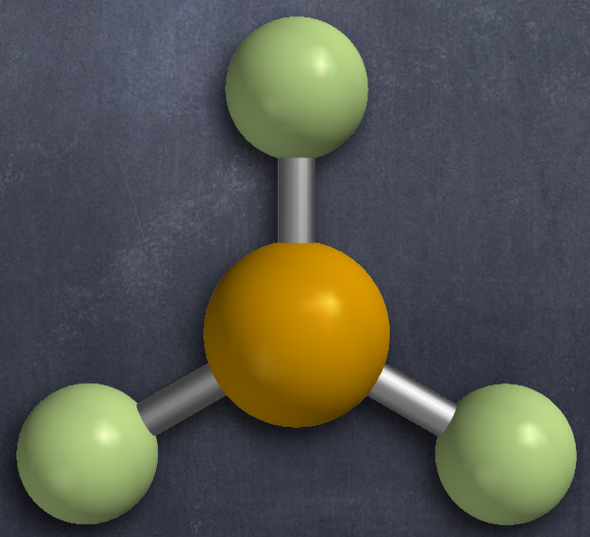
- Moléculas com a valência incompleta: Trifluoreto de boro (BF_3).
  - Como pode explicar a geometria da molécula com base na TEV?
  - Haverá estruturas de ressonância?





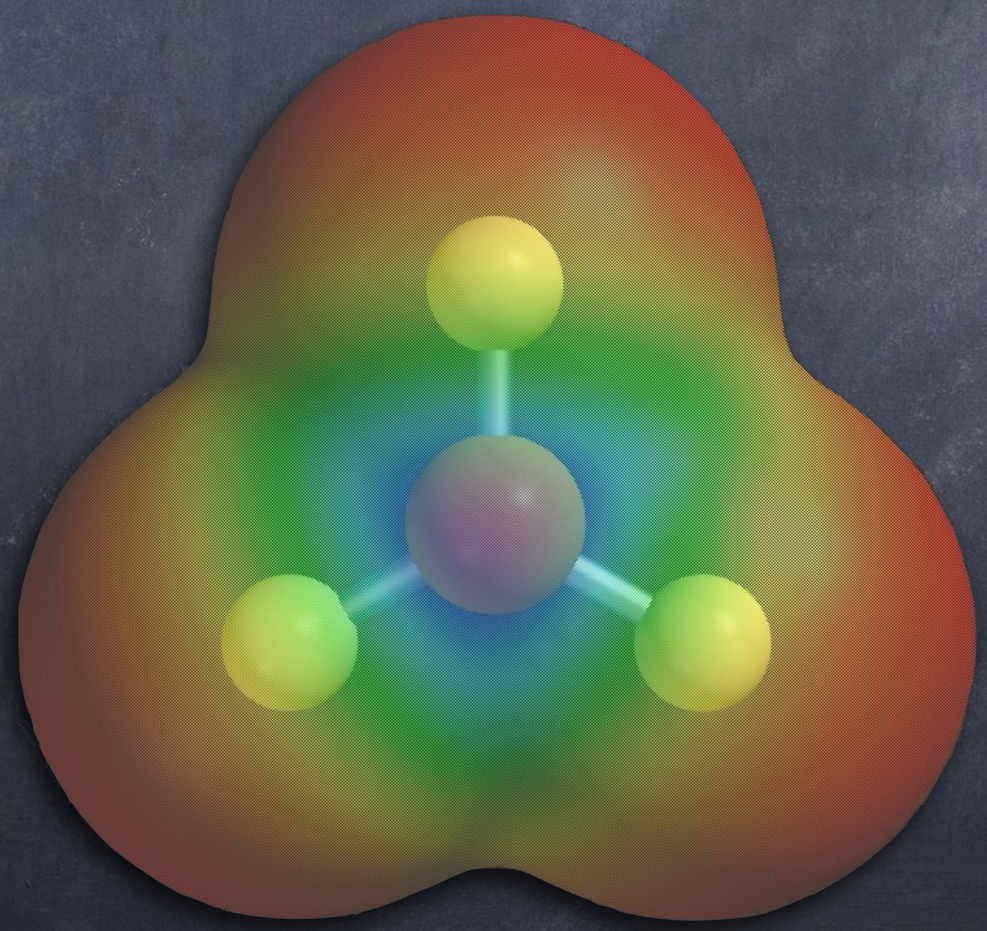
Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com a valência incompleta: Trifluoreto de boro (BF_3).
  - Qual será o momento dipolar da molécula? Porquê?
  - As ligações serão covalentes puras? Porquê?
  - O que diria sobre a distribuição eletrónica na molécula?



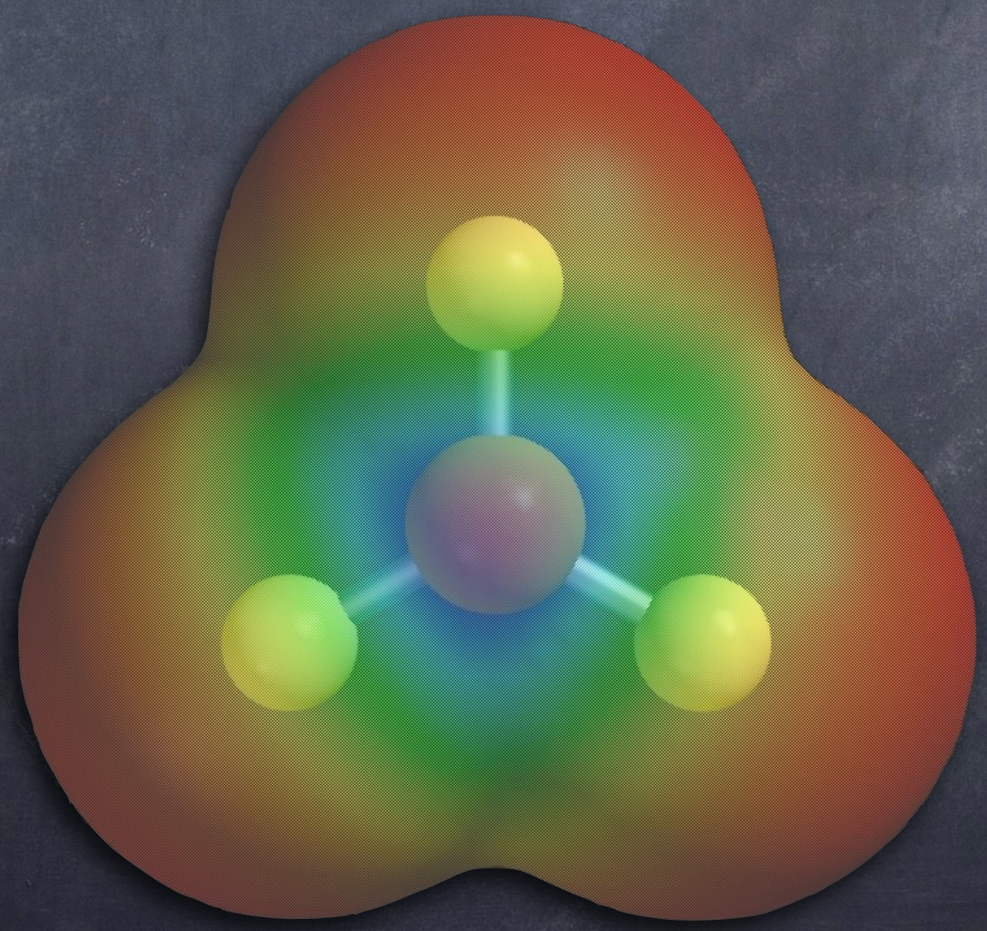
Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com a valência incompleta: Trifluoreto de boro (BF_3).
- A sua previsão concorda com o modelo abaixo?



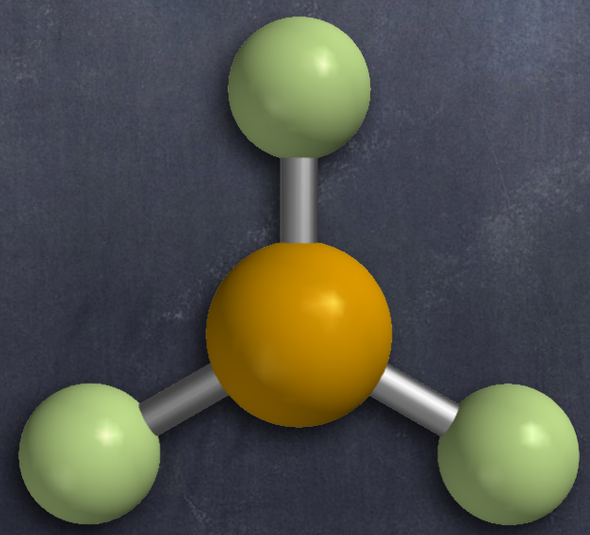
Teoria de Enlace de Valência

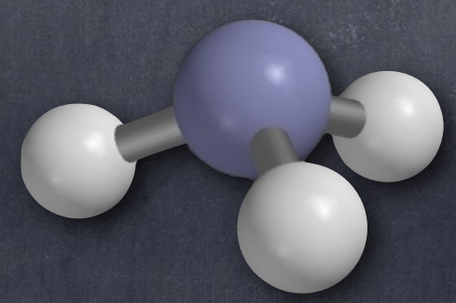
- Moléculas com a valência incompleta: Trifluoreto de boro (BF_3).
- Esta molécula poderá comportar-se como um ácido ou como uma base de Lewis? Porquê?



Teoria de Enlace de Valência

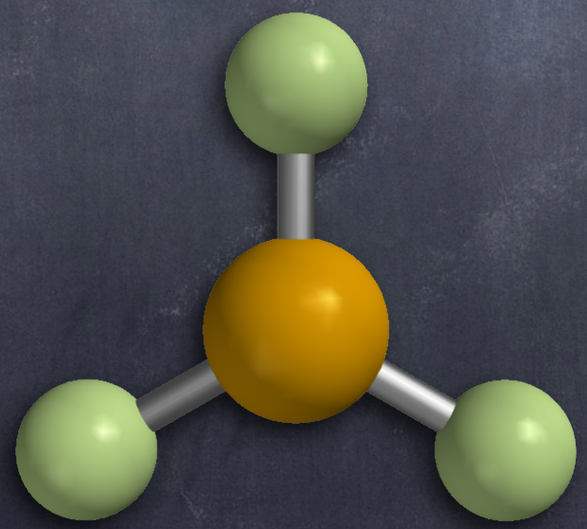
- Moléculas com a valência incompleta: Trifluoreto de boro (BF_3).
- Esta molécula poderá comportar-se como um ácido ou como uma base de Lewis? Porquê?
- E o comportamento da molécula de amoníaco (NH_3) será semelhante ou diferente? Porquê?

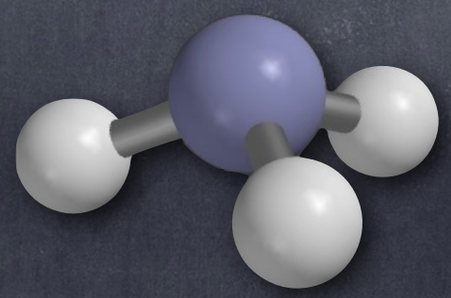




Teoria de Enlace de Valência

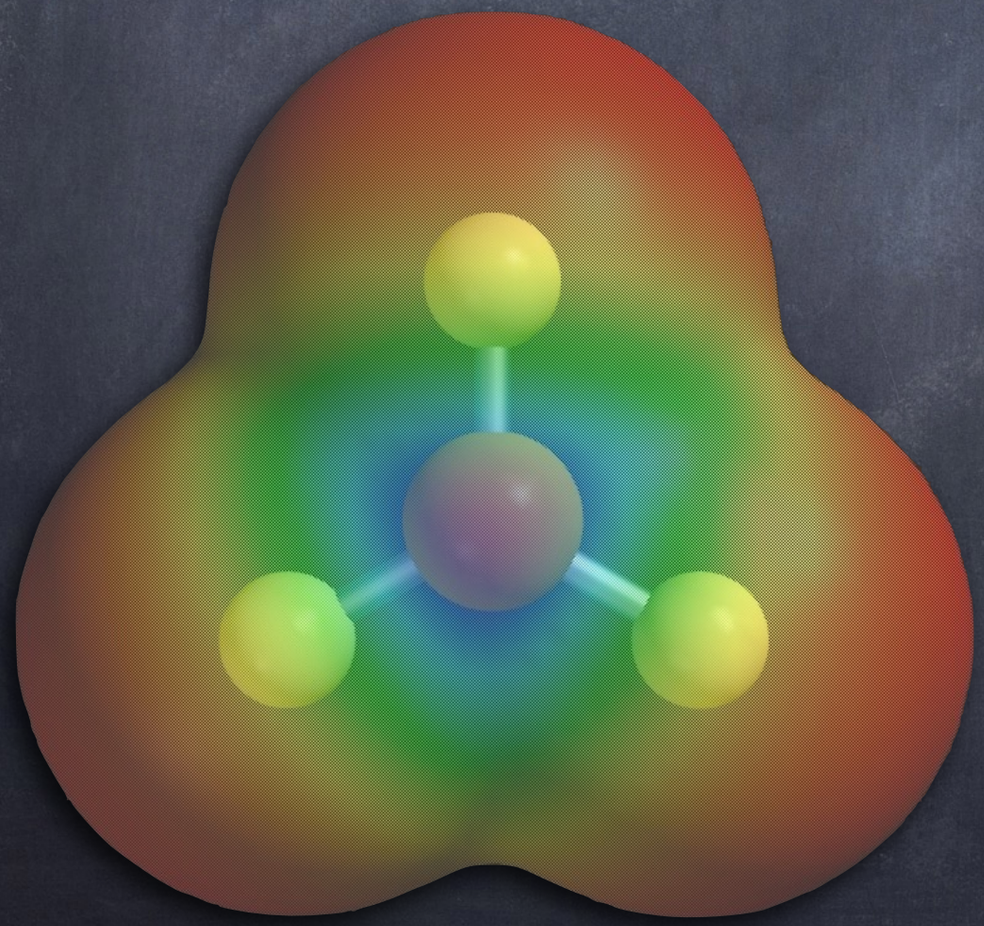
- Moléculas com a valência incompleta: Trifluoreto de boro (BF_3).
  - Há complementaridade entre as duas moléculas?
  - O que espera que aconteça se misturarmos BF_3 com NH_3? Porquê?

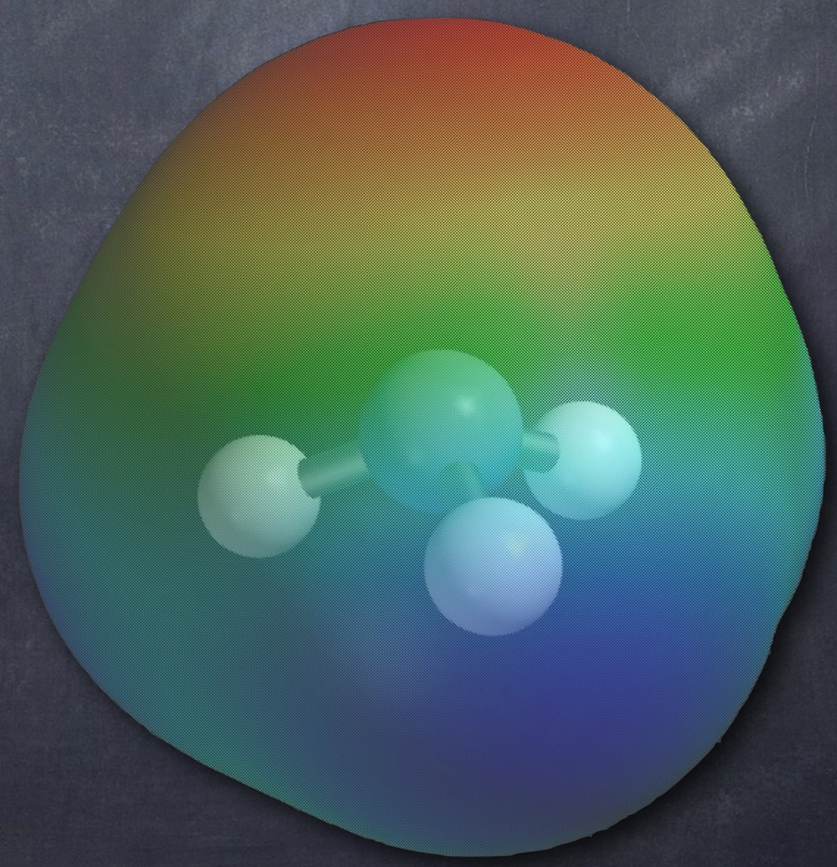




Teoria de Enlace de Valência

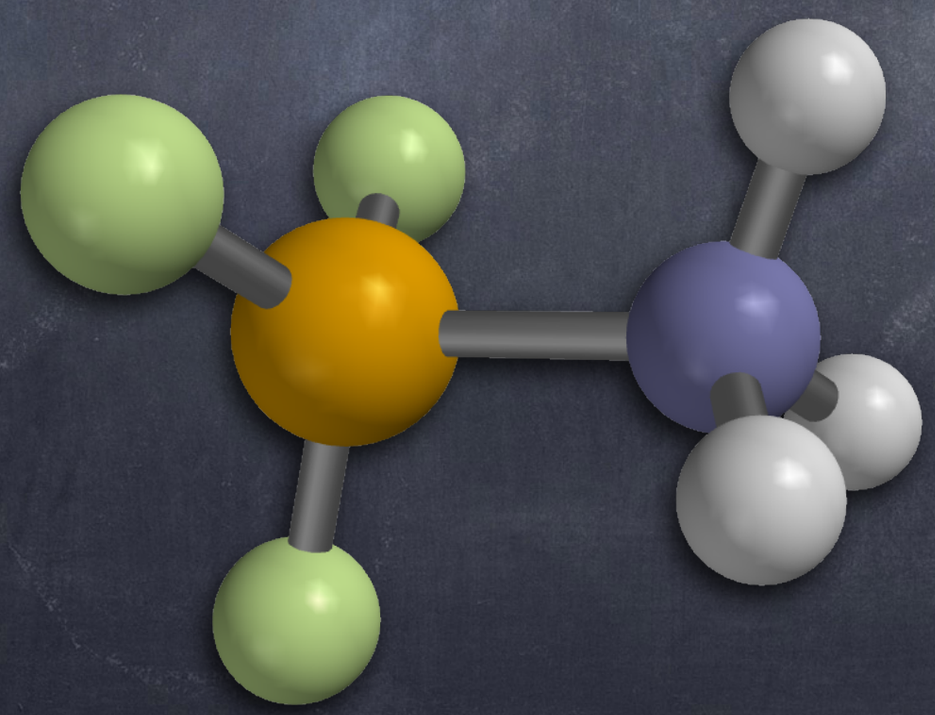
- Moléculas com a valência incompleta: Trifluoreto de boro (BF_3).
  - Há complementaridade entre as duas moléculas?
  - O que espera que aconteça se misturarmos BF_3 com NH_3? Porquê?





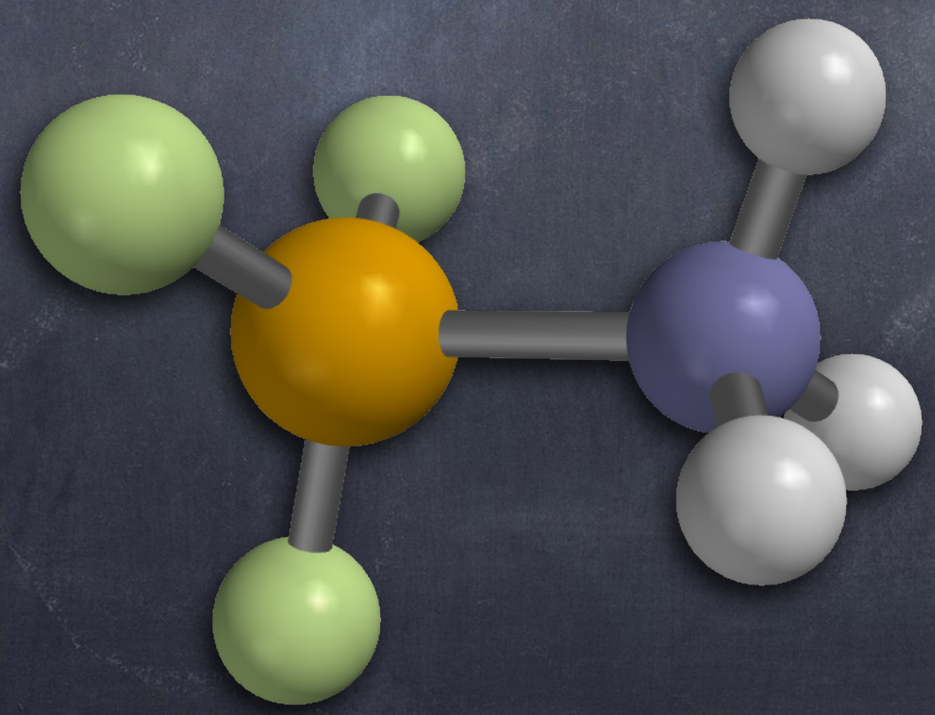
Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com a valência incompleta: Trifluoreto de boro (BF_3).
  - O que espera que aconteça se misturarmos BF_3 com NH_3? Porquê?
  - Preveja a estrutura do aduto formado.
  - Coincide com o modelo abaixo?



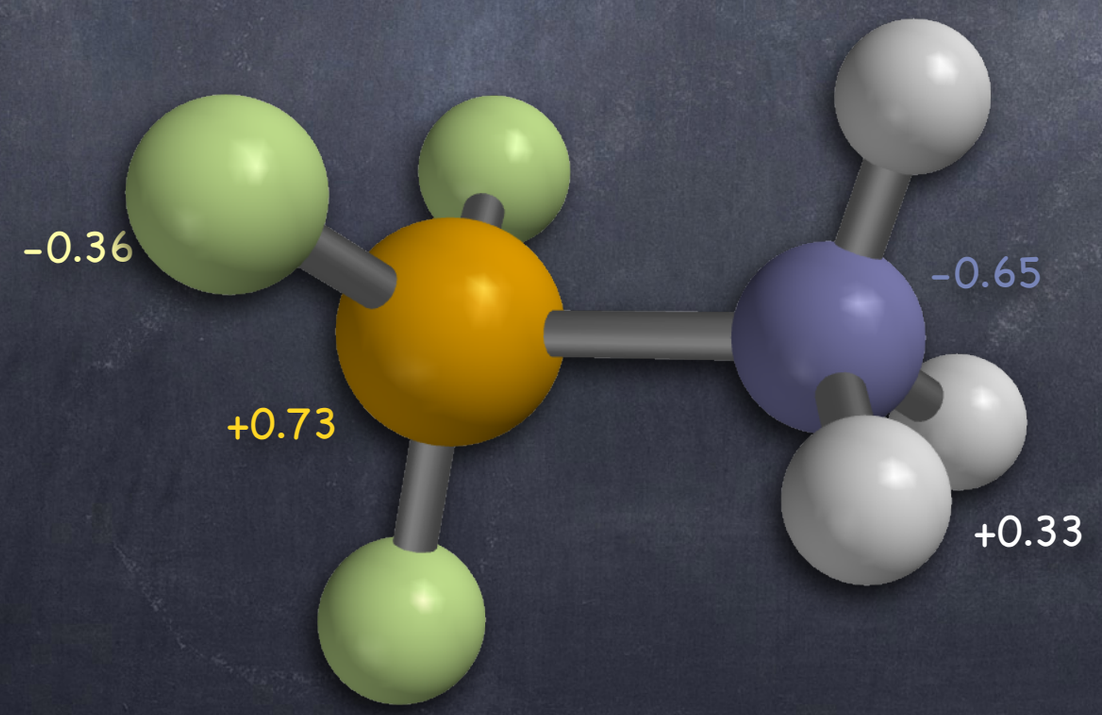
Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com a valência incompleta: Trifluoreto de boro (BF_3).
  - O que espera que aconteça se misturarmos BF_3 com NH_3? Porquê?
  - Preveja as cargas formais nos diferentes átomos.



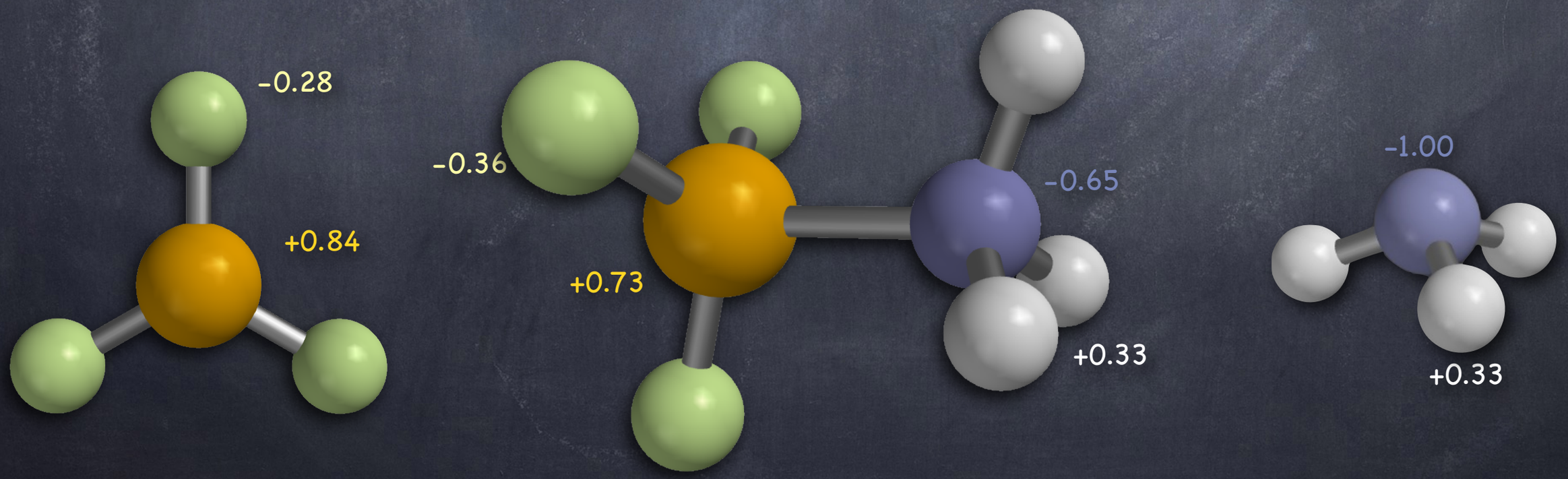
Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com a valência incompleta: Trifluoreto de boro (BF_3).
  - O que espera que aconteça se misturarmos BF_3 com NH_3? Porquê?
  - Preveja as cargas formais nos diferentes átomos.
  - Estão de acordo com os valores abaixo? Pode explicar as diferenças?



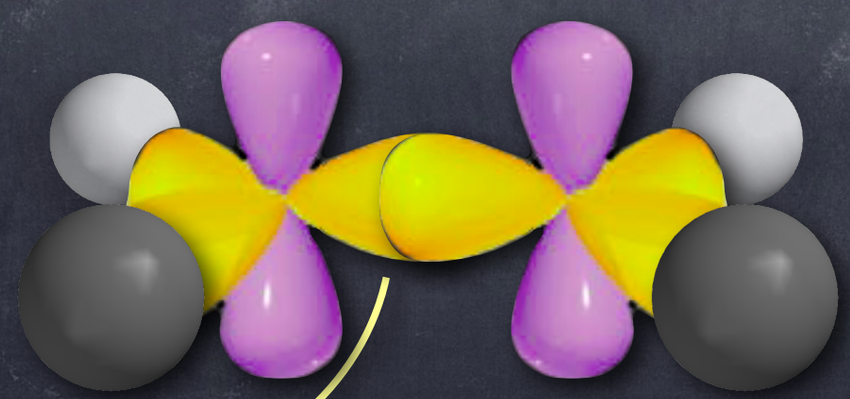
Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com a valência incompleta: Trifluoreto de boro (BF_3).
- Compare as cargas pontuais nos átomos do aduto com os valores de cargas pontuais apresentados para os átomos dos dois compostos isolados.
- Quais são as conclusões que retira desta comparação?



Teoria de Enlace de Valência

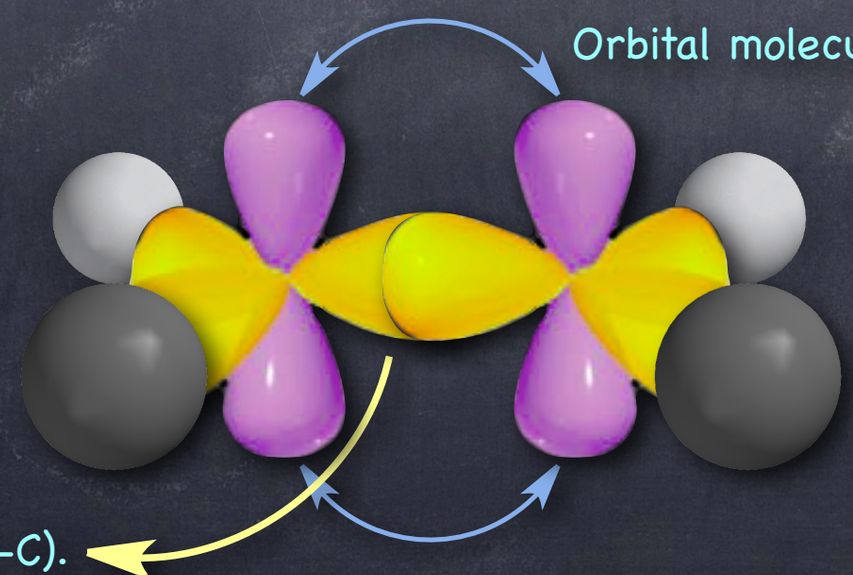
- Moléculas com ligações deslocalizadas: Benzeno (C_6H_6).
- Segundo o modelo de RPECV, a molécula de benzeno deverá apresentar uma estrutura planar, uma vez que cada átomo de carbono está ligado a três outros átomos (dois de carbono e um de hidrogénio).
- Poderemos justificar esta estrutura com base na TEV?
- Se os átomos de carbono hibridarem em configuração sp^2, poderão estabelecer três ligações σ com outros dois átomos de carbono e um átomo de hidrogénio.



Orbital molecular do tipo σ (C-C).

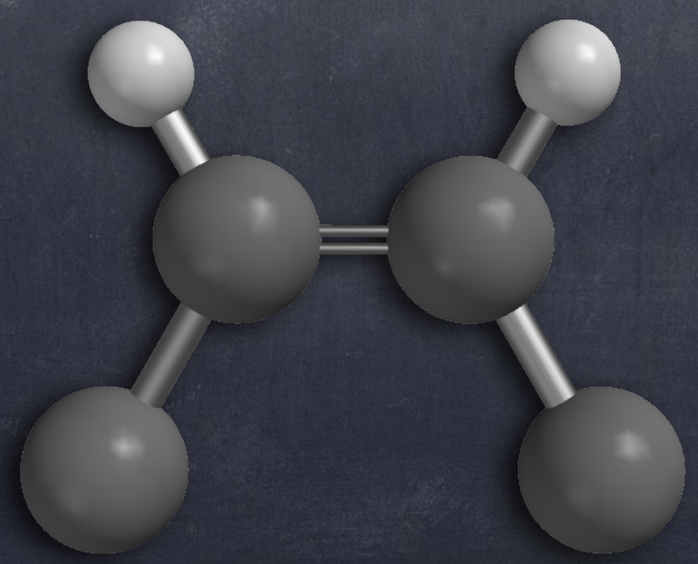
Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações deslocalizadas: Benzeno (C_6H_6).
- Se os átomos de carbono hibridarem em configuração sp^2, poderão estabelecer três ligações σ com outros dois átomos de carbono e um átomo de hidrogénio.
- Para além disso poderão ainda formar uma ligação do tipo π com um dos átomos de carbono adjacentes.



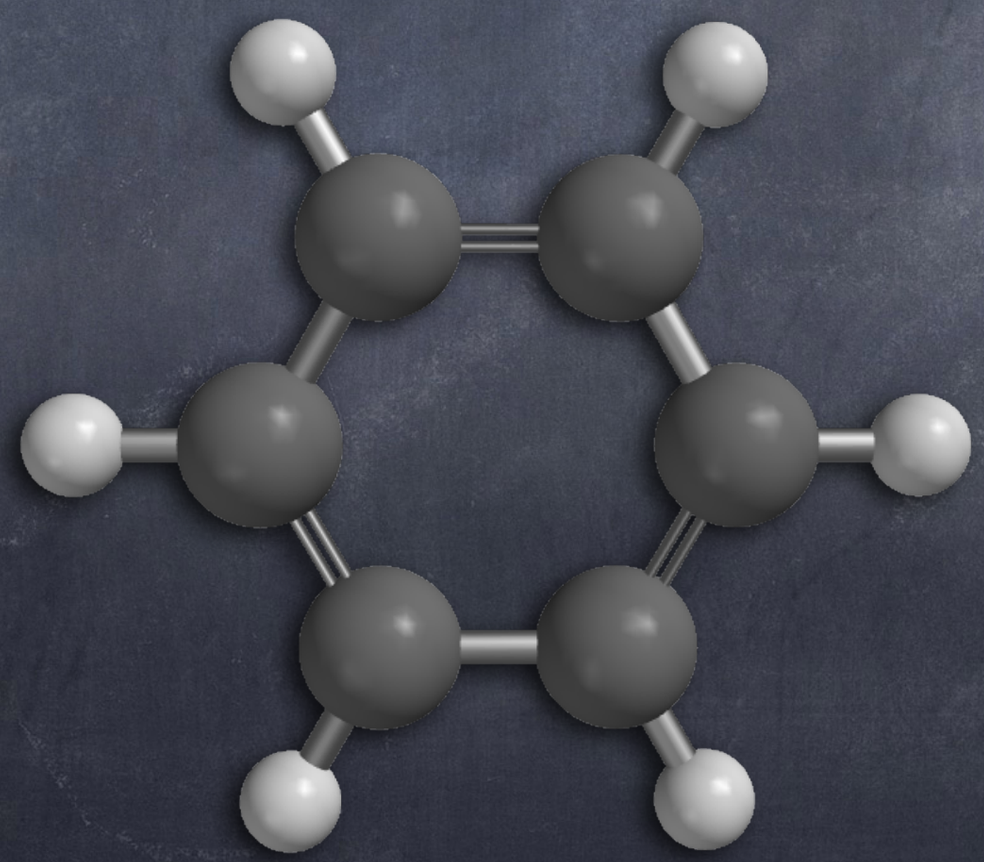
Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações deslocalizadas: Benzeno (C_6H_6).
- Se os átomos de carbono hibridarem em configuração sp^2, poderão estabelecer três ligações σ com outros dois átomos de carbono e um átomo de hidrogénio.
- Para além disso poderão ainda formar uma ligação do tipo π com um dos átomos de carbono adjacentes.



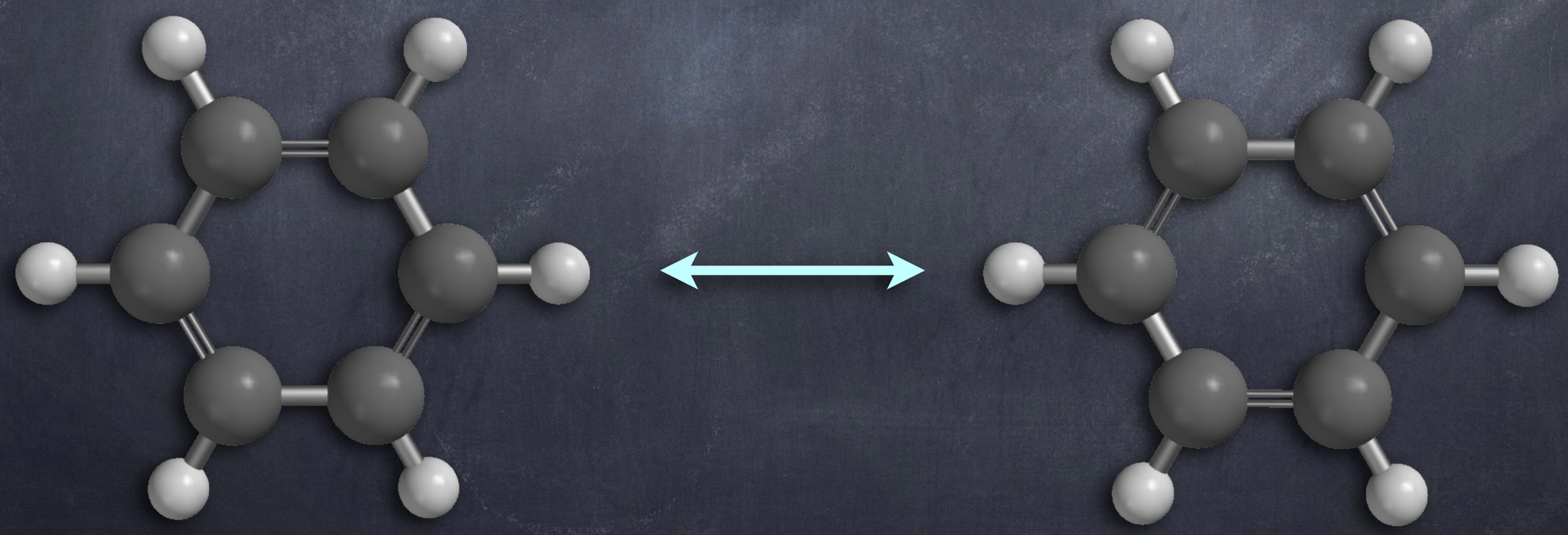
Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações deslocalizadas: Benzeno (C_6H_6).
- Se estendermos este raciocínio aos restantes átomos, obtemos:



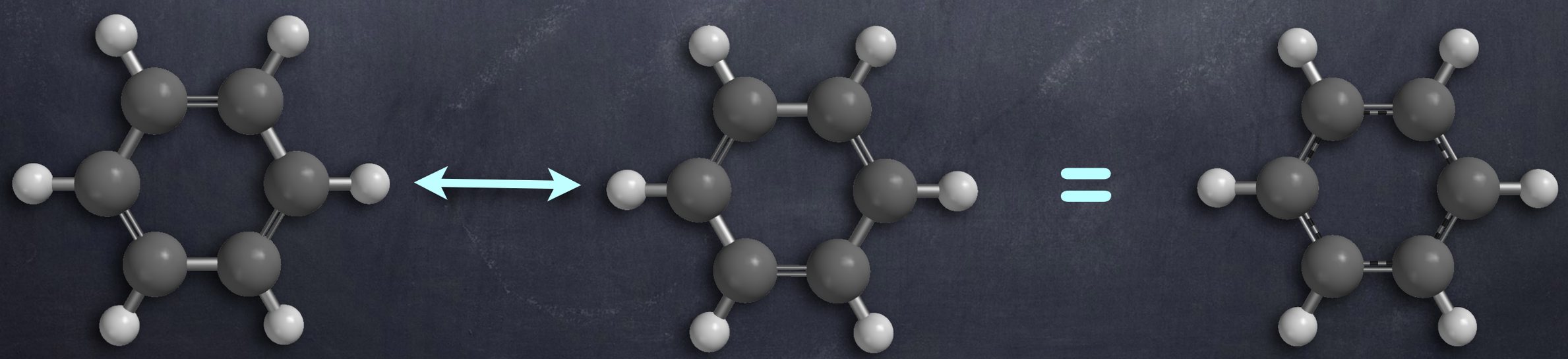
Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações deslocalizadas: Benzeno (C_6H_6).
- Mas esta estrutura não é única. De facto, podemos representar duas estruturas equivalentes, com as duplas ligações entre diferentes átomos de carbono:



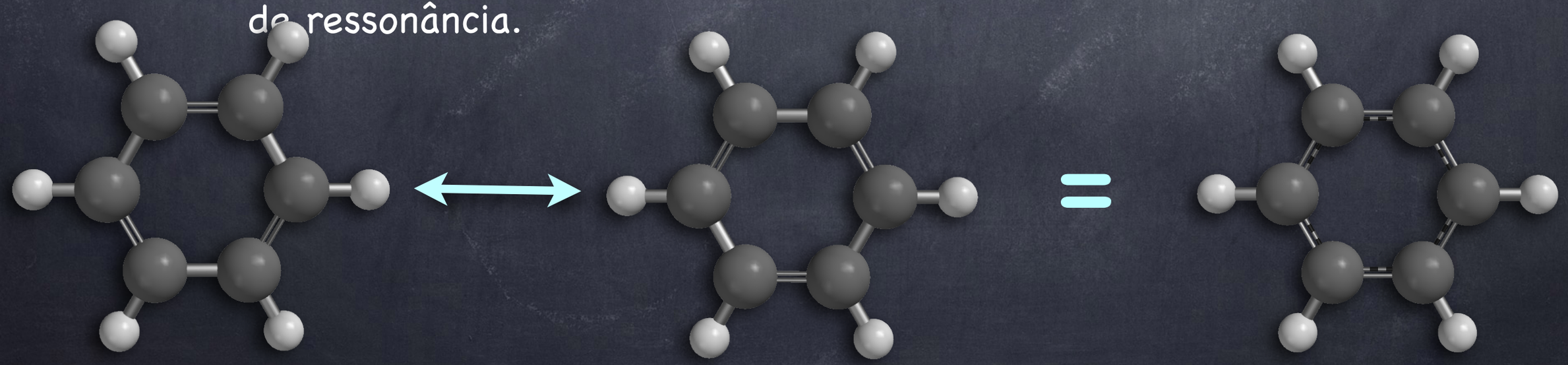
Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações deslocalizadas: Benzeno (C_6H_6).
- De facto, cada átomo de carbono interage, através da sua orbital p não hibridada, com os dois átomos de carbono adjacentes. A representação mais correcta será a da figura à direita. Designamos esta estrutura como um híbrido de ressonância, sendo as duas formas da esquerda designadas por duas formas canónicas (contributores) equivalentes.



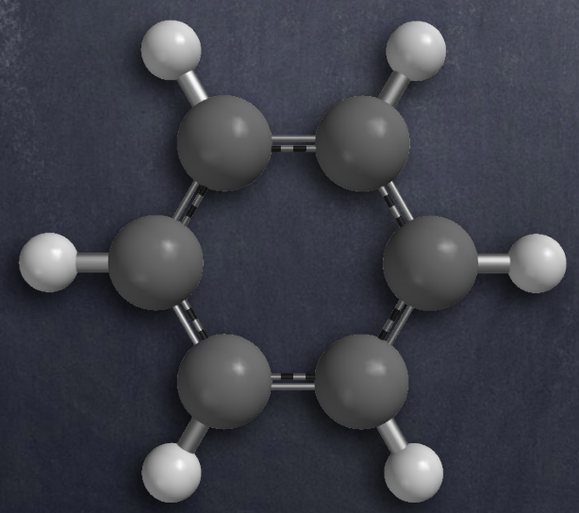
Teoria de Enlace de Valência

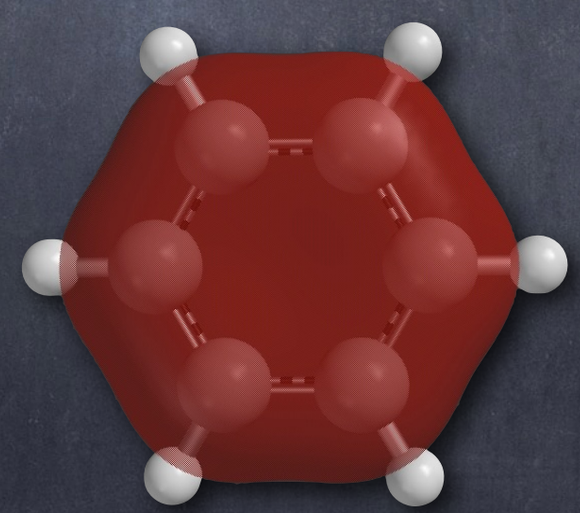
- Moléculas com ligações deslocalizadas: Benzeno (C_6H_6).
  - De facto, cada átomo de carbono interage, através da sua orbital p não hibridada, com os dois átomos de carbono adjacentes. A representação mais correcta será a da figura à direita. Designamos esta estrutura como um híbrido de ressonância, sendo as duas formas da esquerda designadas por duas formas canónicas (contributores) equivalentes.
  - Os dois contributores não existem de facto. A estrutura real é o híbrido de ressonância.

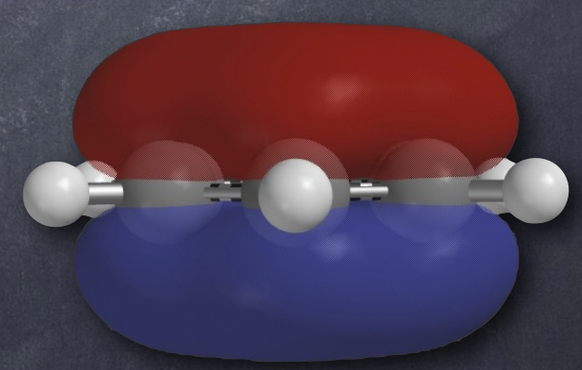


Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações deslocalizadas: Benzeno (C_6H_6).
- Podemos perceber melhor a estrutura eletrónica do benzeno, com o auxílio dos modelos abaixo.
- Em vez de ligações localizadas, temos agora ligações deslocalizadas.

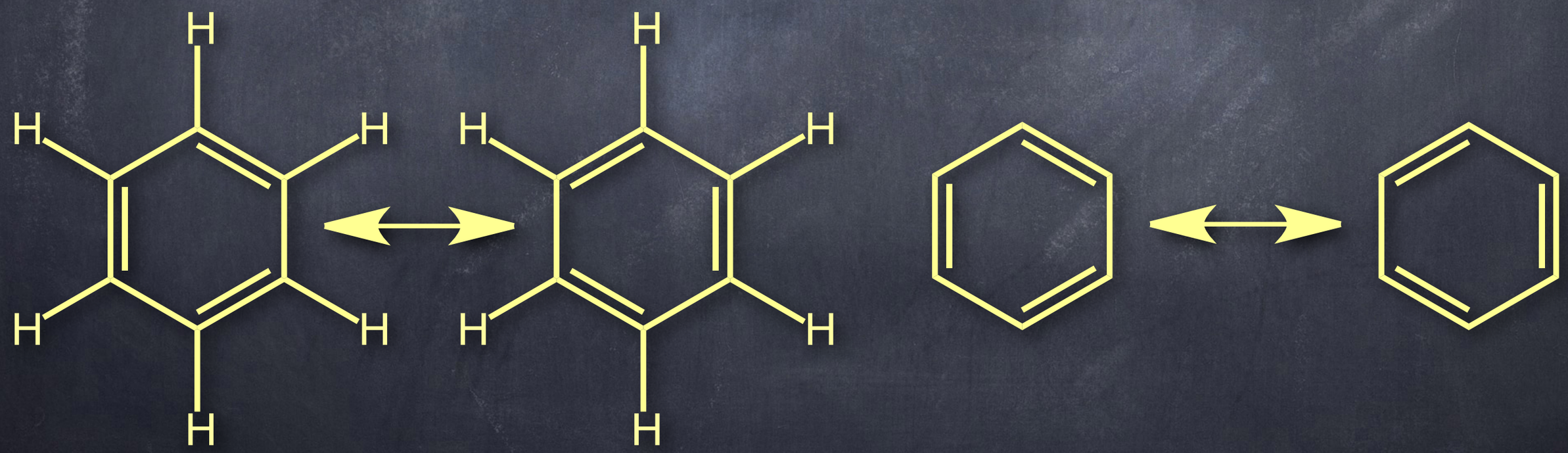






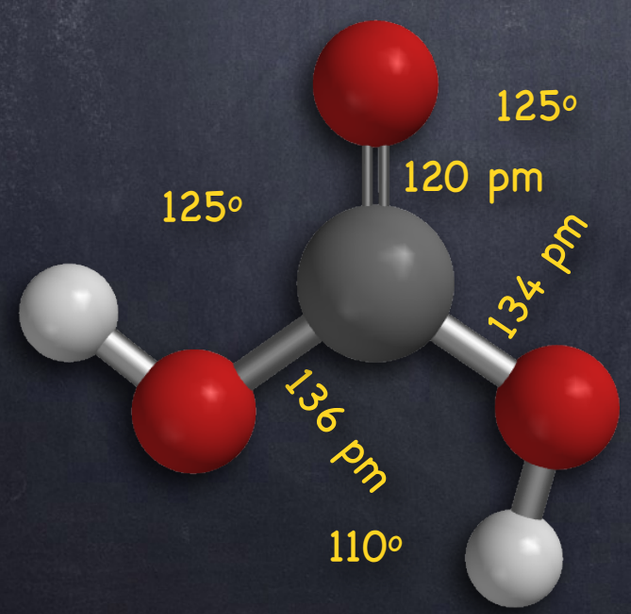
Teoria de Enlace de Valência

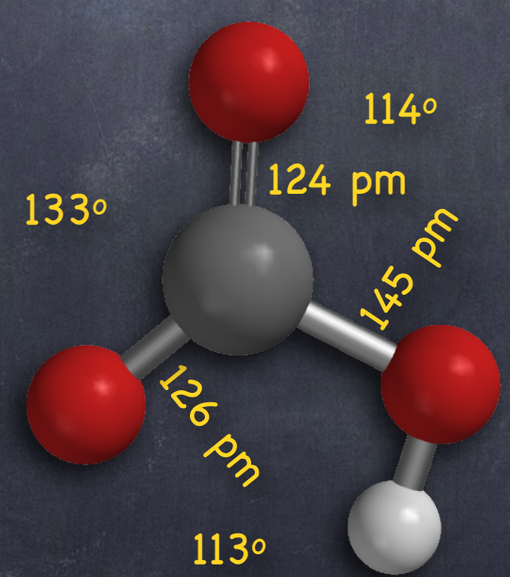
- Moléculas com ligações deslocalizadas: Benzeno (C_6H_6).
- Estruturas de Kekulé para a molécula de benzeno.
- Qual a ordem de ligação da molécula de benzeno?

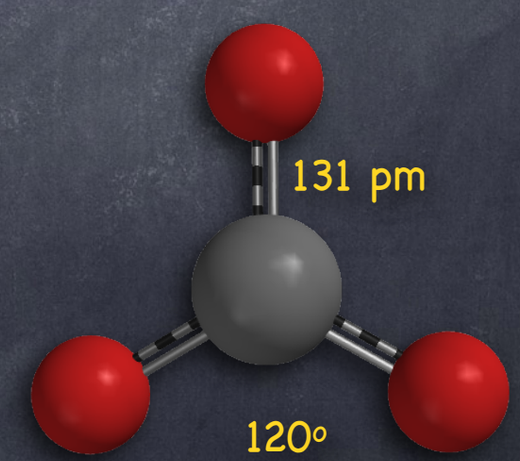


Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações deslocalizadas: Outros exemplos.
- Explique, com base na TEV, as estruturas do ácido carbónico, do ião hidrogenocarbonato e do ião carbonato.
- Verifique se correspondem aos modelos abaixo, e explique os ângulos e comprimentos de ligação.

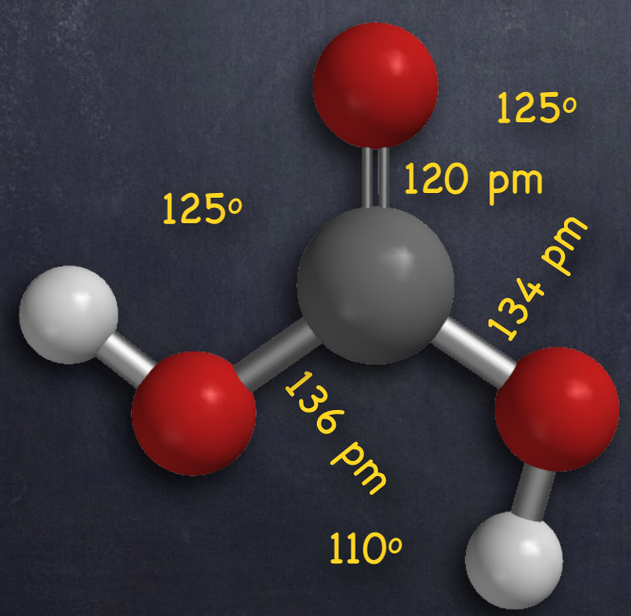


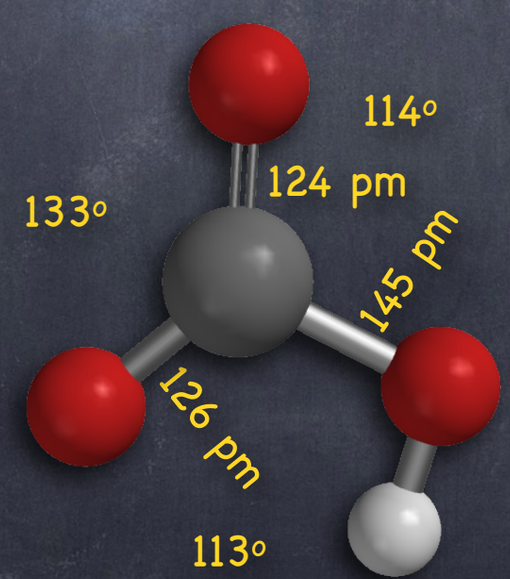


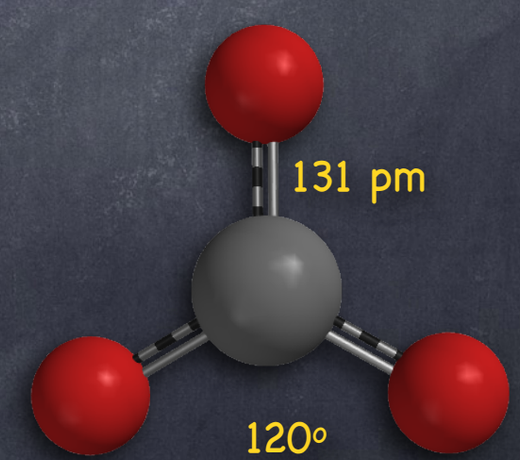


Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com ligações deslocalizadas: Outros exemplos.
- Porque é que o ácido carbónico é ácido?

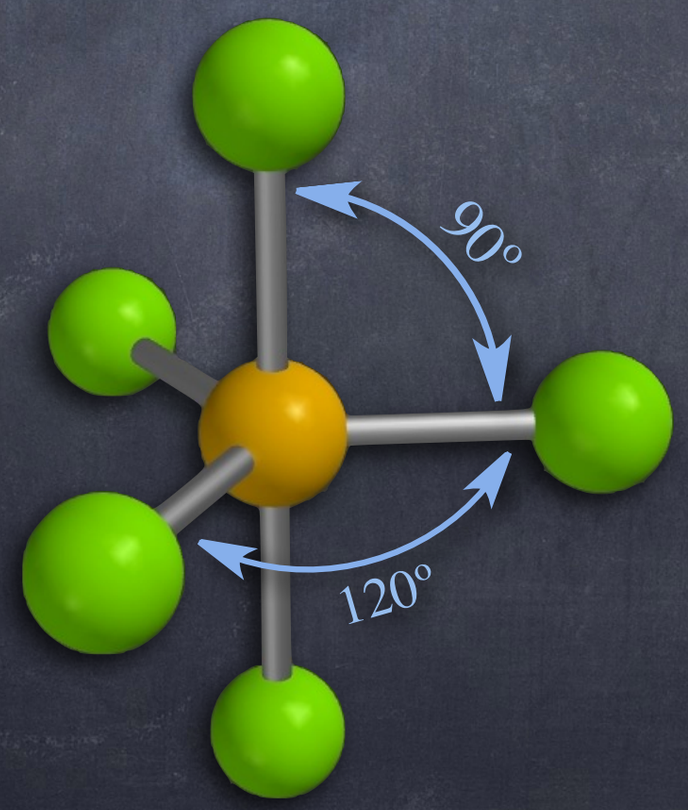






Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com átomos do 3º período: Pentacloreto de fósforo (PCl_5).
- Segundo o modelo de RPECV, a molécula de PCl_5 deve possuir a configuração bipiramidal trigonal.
- Poderemos justificar esta estrutura com base na TEV?



Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com átomos do 3º período: Pentacloreto de fósforo (PCl_5).
- Segundo o modelo de RPECV, a molécula de PCl_5 deve possuir a configuração bipiramidal trigonal.
- Poderemos justificar esta estrutura com base na TEV?
- O átomo de fósforo possui, no nível de valência, a configuração eletrónica:

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

- Se considerarmos apenas as orbitais $3s$ e $3p$, o fósforo só poderá formar 3 ligações covalentes, como vimos para o azoto.
- No entanto, ao contrário do azoto (2º período) o fósforo possui também orbitais d vazias no seu nível de valência.
- Estas orbitais podem participar na hibridação.

Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com átomos do 3º período: Pentacloreto de fósforo (PCl_5).
- Então, se considerarmos o nível de valência completo para o átomo de fósforo, teremos:

$$3s^2 3p^1 3p^1 3p^1 3d^0 3d^0 3d^0 3d^0 3d^0$$

- Poderemos promover a excitação dum eletrão da orbital $3s$ para uma das orbitais $3d$, ficando então:

$$3s^1 3p^1 3p^1 3p^1 3d^1 3d^0 3d^0 3d^0 3d^0$$

- Agora o fósforo já poderá formar cinco ligações covalentes. Mas como poderemos justificar a geometria prevista pelo modelo de RPECV?
- A geometria obtém-se se considerarmos a combinação linear da orbital $3s$, com as 3 orbitais $3p$ e com uma orbital $3d$.

Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com átomos do 3º período: Pentacloreto de fósforo (PCl_5).
- A geometria obtém-se se considerarmos a combinação linear da orbital $3s$, com as 3 orbitais $3p$ e com uma orbital $3d$.

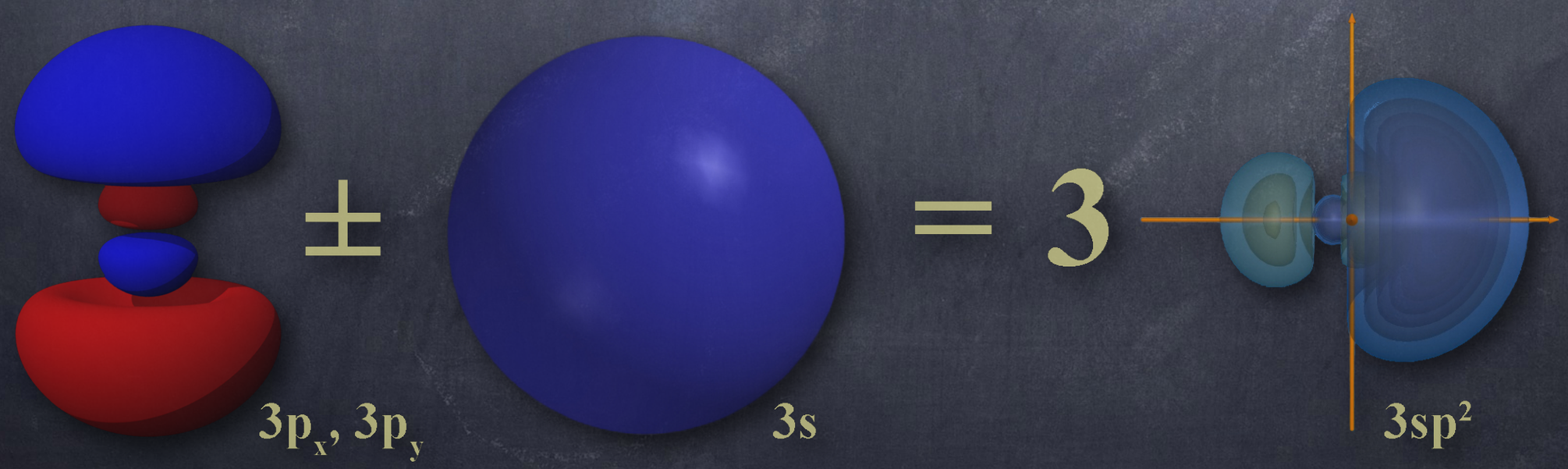
$$3s^1 3p^1 3p^1 3p^1 3d^1 3d^0 3d^0 3d^0 3d^0$$

- No entanto, a mistura é diferente de todas as que vimos até aqui. De facto, segundo a TEV, o que acontece é a mistura da orbital $3s$ com duas orbitais $3p$ ($3p_x$ e $3p_y$), para formarem 3 orbitais híbridas $3sp^2$. Estas orbitais orientam-se, como vimos antes para as orbitais $2sp^2$, segundo uma configuração triangular planar (todas num plano com ângulos de 120º entre elas).
- A orbital $3p_z$ é, por sua vez, combinada com a orbital $3d_{z^2}$, de modo a formarem duas orbitais híbridas $3pd$, que se orientam a 180º uma relativamente à outra, e a 90º relativamente ao plano das orbitais $3sp^2$.

Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com átomos do 3º período: Pentacloreto de fósforo (PCl_5).

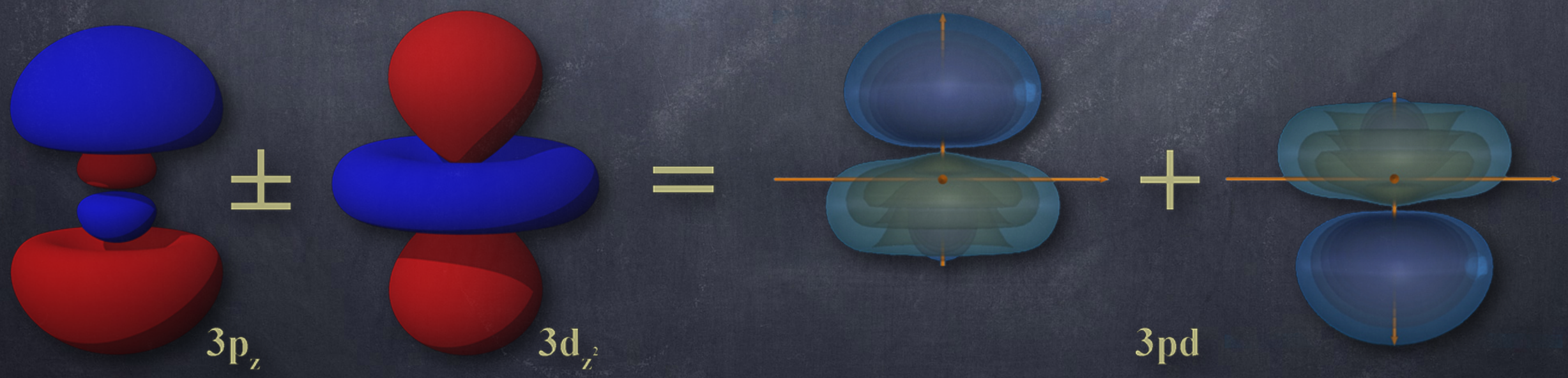
$$3s^1\,3p^1\,3p^1\,3p^1\,3d^1\,3d^0\,3d^0\,3d^0\,3d^0$$



Teoria de Enlace de Valência

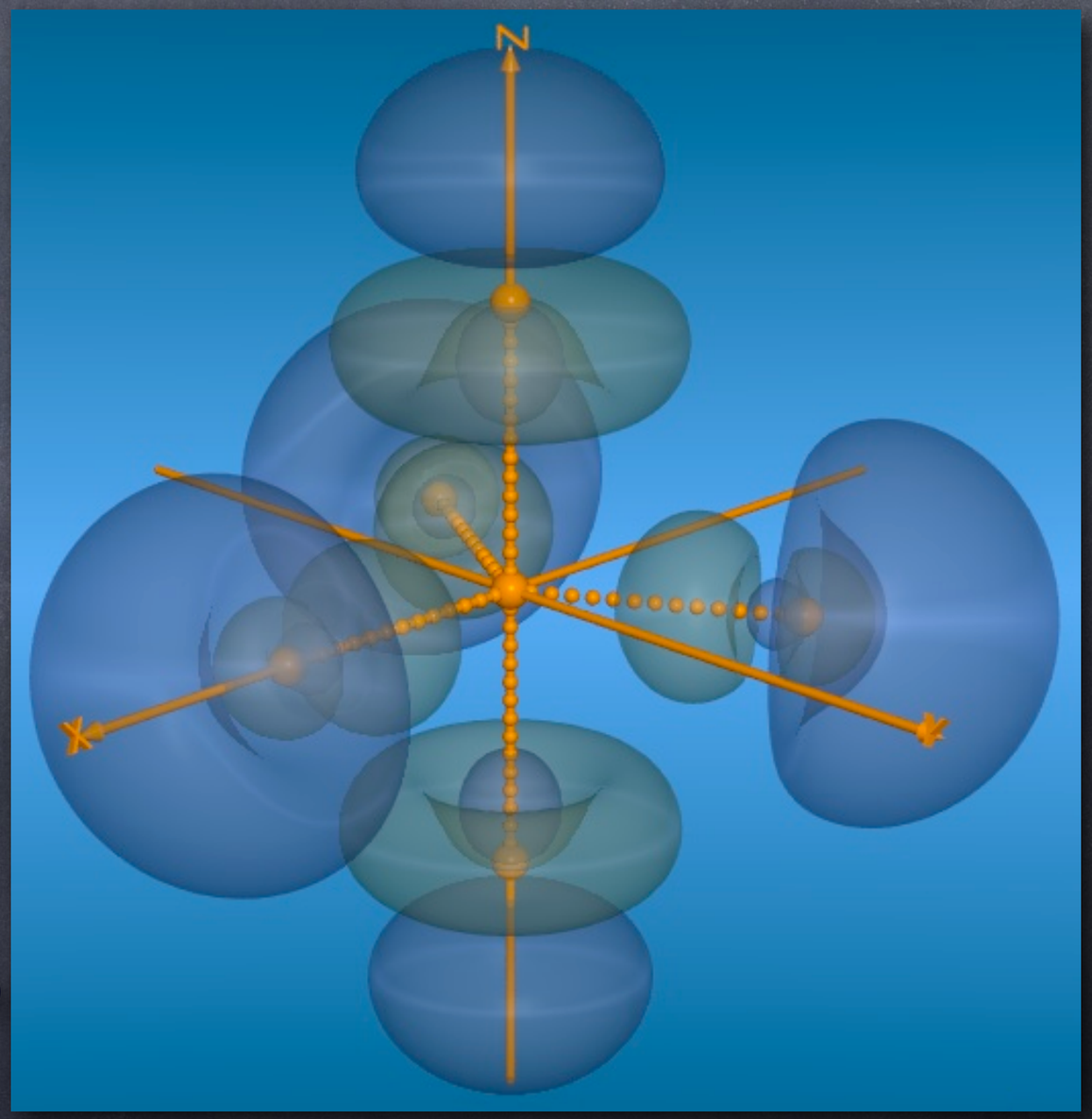
- Moléculas com átomos do 3º período: Pentacloreto de fósforo (PCl_5).

$$3s^1\,3p^1\,3p^1\,3p^1\,3d^1\,3d^0\,3d^0\,3d^0\,3d^0$$



Teoria de Enlace de Valência

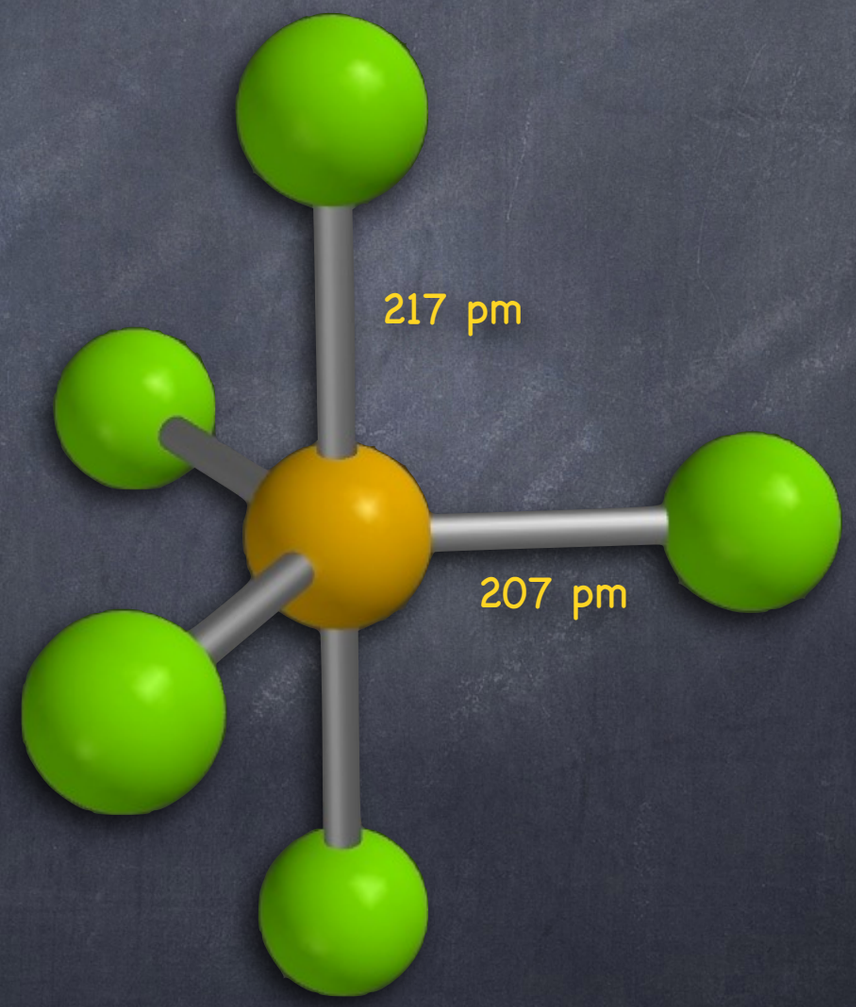
- Moléculas com átomos do 3º período: Pentacloreto de fósforo (PCl_5).
- Configuração eletrónica para o átomo de fósforo ($3sp^3d$). As duas orbitais apicais não têm componente $3s$. As três componentes equatoriais não têm componente $3d$.
- As orbitais foram afastadas do centro do átomo para maior facilidade de visualização.



$$3s^1\,3p^1\,3p^1\,3p^1\,3d^1\,3d^0\,3d^0\,3d^0\,3d^0$$

Teoria de Enlace de Valência

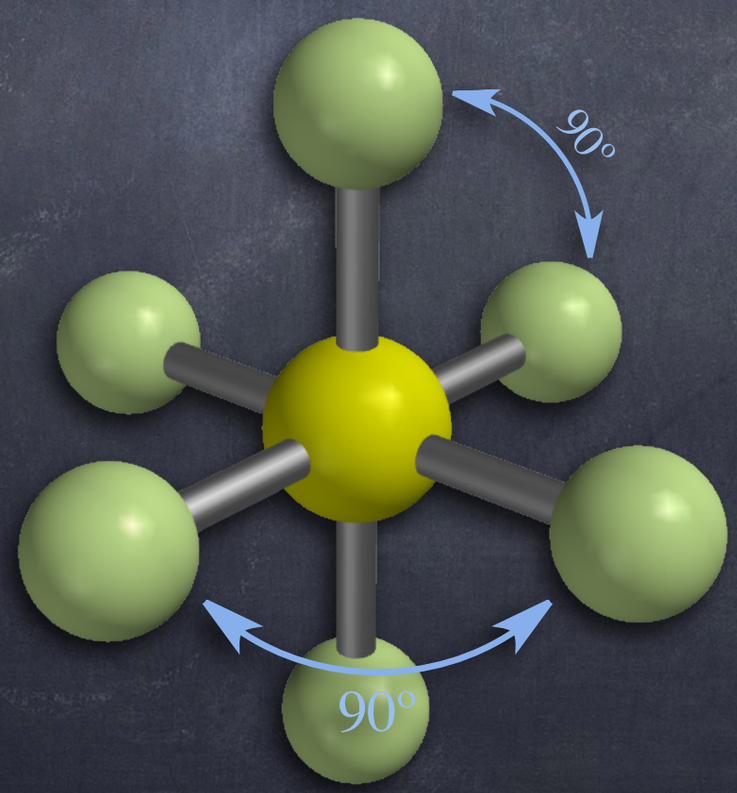
- Moléculas com átomos do 3º período: Pentacloreto de fósforo (PCl_5).
- Com base na TEV, explique os comprimentos de ligação apresentados no modelo ao lado.



$$3s^1\,3p^1\,3p^1\,3p^1\,3d^1\,3d^0\,3d^0\,3d^0\,3d^0$$

Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com átomos do 3º período: Hexafluoreto de enxofre (SF_6).
- Segundo o modelo de RPECV, a molécula de SF_6 deve possuir a configuração octaédrica.
- Poderemos justificar esta estrutura com base na TEV?



Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com átomos do 3º período: Hexafluoreto de enxofre (SF_6).
- Segundo o modelo de RPECV, a molécula de SF_6 deve possuir a configuração octaédrica.
- Poderemos justificar esta estrutura com base na TEV?
- O átomo de enxofre possui, no nível de valência, a configuração eletrónica:

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

- Se considerarmos apenas as orbitais $3s$ e $3p$, o enxofre só poderá formar duas ligações covalentes, como vimos para o oxigénio.
- No entanto, ao contrário do oxigénio (2º período) o enxofre possui também orbitais d vazias no seu nível de valência.
- Estas orbitais podem participar na hibridação.

Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com átomos do 3º período: Hexafluoreto de enxofre (SF_6).
- Então, se considerarmos o nível de valência completo para o átomo de enxofre, teremos:

$$3s^2 3p^2 3p^1 3p^1 3d^0 3d^0 3d^0 3d^0 3d^0$$

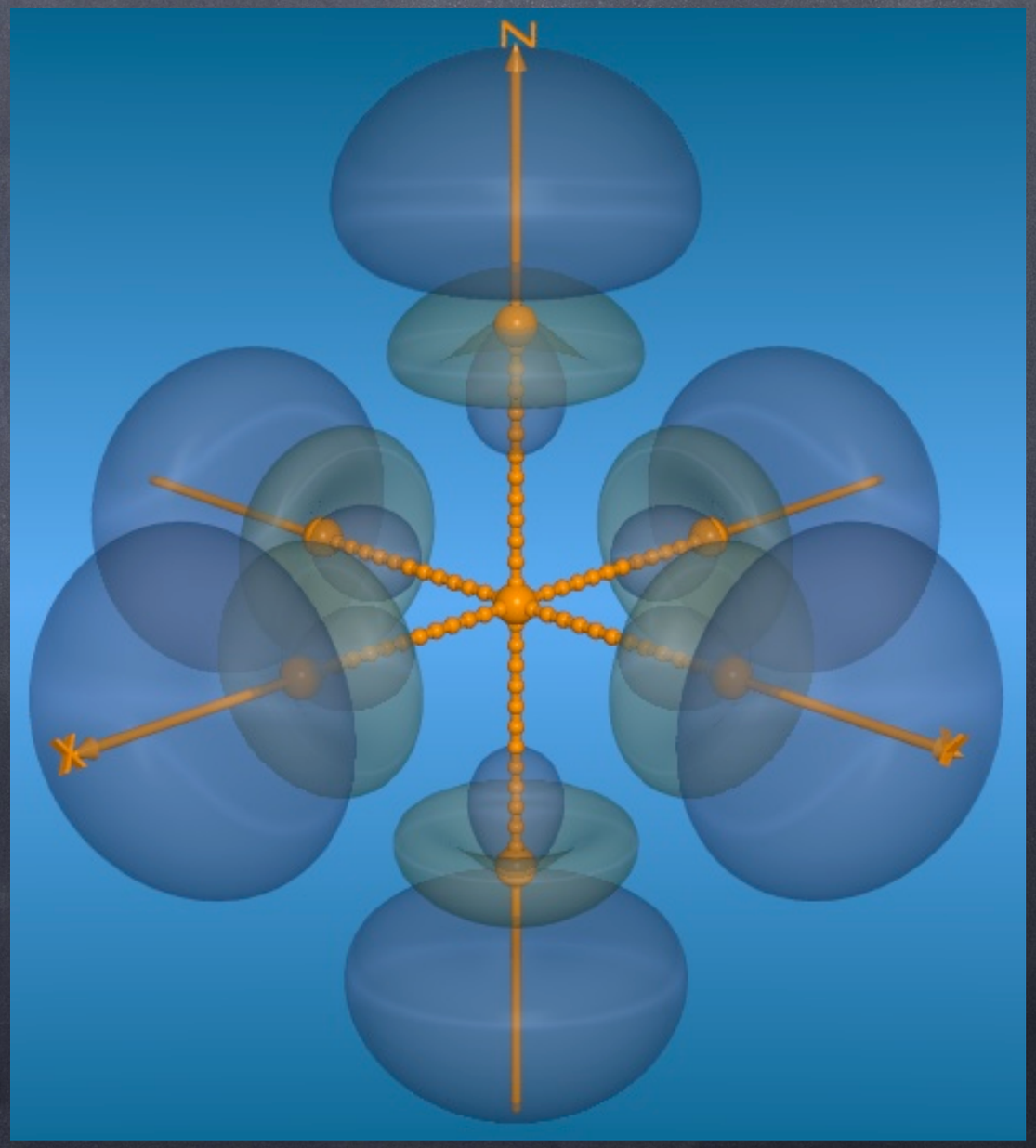
- Poderemos promover a excitação de dois eletrões (um da orbital $3s$ e outra da orbital $3p$) para duas das orbitais $3d$, ficando então:

$$3s^1 3p^1 3p^1 3p^1 3d^1 3d^1 3d^0 3d^0 3d^0$$

- Agora o enxofre já poderá formar seis ligações covalentes. Mas como poderemos justificar a geometria prevista pelo modelo de RPECV?
- A geometria obtém-se se considerarmos a combinação linear da orbital $3s$, com as 3 orbitais $3p$ e com duas orbitais $3d$.

Teoria de Enlace de Valência

- Moléculas com átomos do 3º período: Hexafluoreto de enxofre (SF_6).
- A geometria obtém-se se considerarmos a combinação linear da orbital $3s$, com as 3 orbitais $3p$ e com duas orbitais $3d$.
- A combinação linear das seis orbitais atómicas origina seis orbitais híbridas $3sp^3d^2$, com a orientação espacial dum octaedro regular.
- As orbitais foram afastadas do centro do átomo para maior facilidade de visualização.



$$3s^1\,3p^1\,3p^1\,3p^1\,3d^1\,3d^1\,3d^0\,3d^0\,3d^0$$