



Termos Espectroscópicos



Roberto B. Faria

faria@iq.ufrj.br

www.iq.ufrj.br/~faria

Instituto de Química

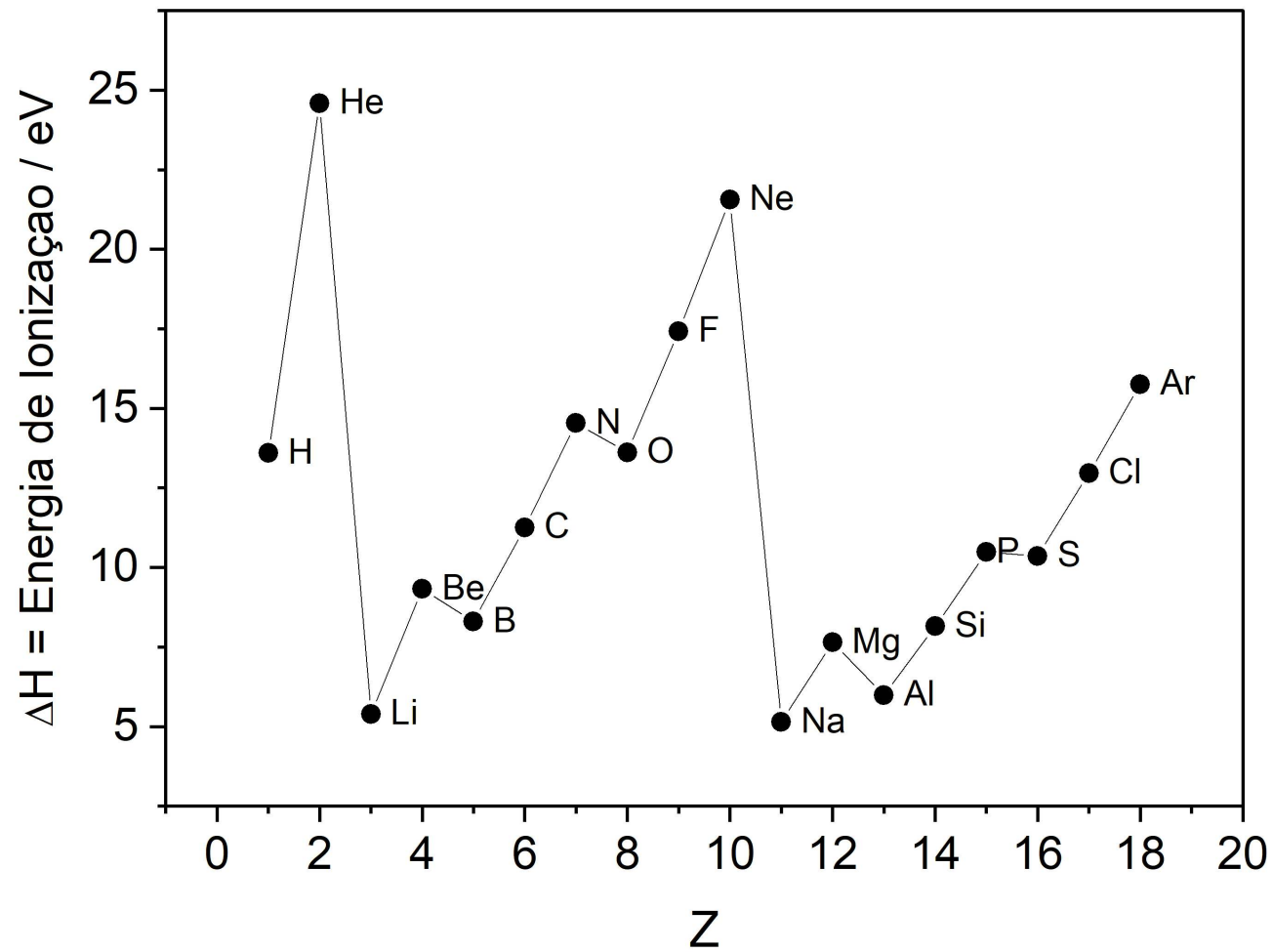
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Energia de Ionização
Afinidade ao Elétron

24/08/2025

Energia de Ionização



Energia de Ionização/eV

Grupos 15 e 16

N	14,5314	13,61806	O
P	10,48669	10,36001	S
As	9,8152	9,75238	Se
Sb	8,64	9,0096	Te
Bi	7,2855	8,41671	Po

Grupo 15

Termos Espectroscópicos

e

Energia de Ionização

Por que a energia de ionização dos elementos mais pesados do Grupo 16 é maior?

Grupo 15

Termos Espectroscópicos

e

Energia de Ionização



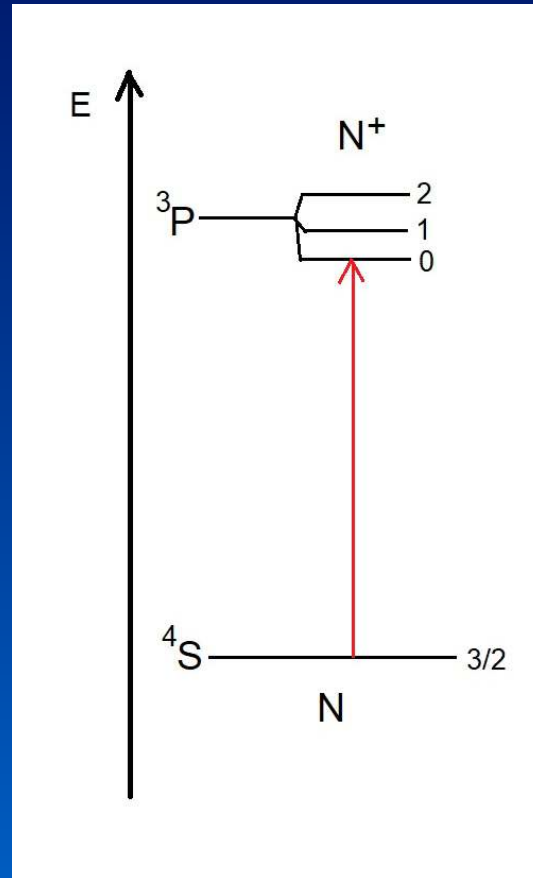
Acoplamento *LS*

s^1	$^2S_{1/2}$
s^2	1S_0
p^1, p^5	$^2P_{3/2,1/2}^o$
p^2, p^4	$^3P_{2,1,0} \quad ^1D_2 \quad ^1S_0$
p^3	$^4S_{3/2}^o \quad ^2D_{5/2,3/2}^o \quad ^2P_{3/2,1/2}^o$
p^6	1S_0
d^1, d^9	$^2D_{5/2,3/2}$
d^2, d^8	$^3F_{4,3,2} \quad ^3P_{2,1,0} \quad ^1G_4 \quad ^1D_2 \quad ^1S_0$
d^3, d^7	$^4F_{9/2,7/2,5/2,3/2} \quad ^4P_{5/2,3/2,1/2} \quad ^2H_{11/2,9/2} \quad ^2G_{9/2,7/2} \quad ^2F_{7/2,5/2} \quad ^2D(2)_{5/2,3/2} \quad ^2P_{3/2,1/2}$
d^4, d^6	$^5D_{4,3,2,1,0} \quad ^3H_{6,5,4} \quad ^3G_{5,4,3} \quad ^3F(2)_{4,3,2} \quad ^3D_{3,2,1} \quad ^3P(2)_{2,1,0} \quad ^1I_6 \quad ^1G(2)_4 \quad ^1F_3 \quad ^1D(2)_2$ $^1S(2)_0$
d^5	$^6S_{5/2} \quad ^4G_{11/2,9/2,7/2,5/2} \quad ^4F_{9/2,7/2,5/2,3/2} \quad ^4D_{7/2,5/2,3/2,1/2} \quad ^4P_{5/2,3/2,1/2} \quad ^2I_{13/2,11/2}$ $^2H_{11/2,9/2} \quad ^2G(2)_{9/2,7/2} \quad ^2F(2)_{7/2,5/2} \quad ^2D(2)_{5/2,3/2} \quad ^2P(2)_{3/2,1/2}$

Grupo 15

Termos Espectroscópicos

Energia de Ionização



Grupo 15

Termos Espectroscópicos

Energia de Ionização

Ao descermos no grupo, ocorrem dois efeitos:

1- Como os átomos possuem mais camadas, sendo a camada mais externa maior, há mais espaço para acomodar a densidade eletrônica. Com isso, a repulsão entre os elétrons diminui.

Como a separação entre os termos P e S é função da repulsão entre os elétrons, a separação entre os termos P e S diminui.

Grupo 15

Termos Espectroscópicos

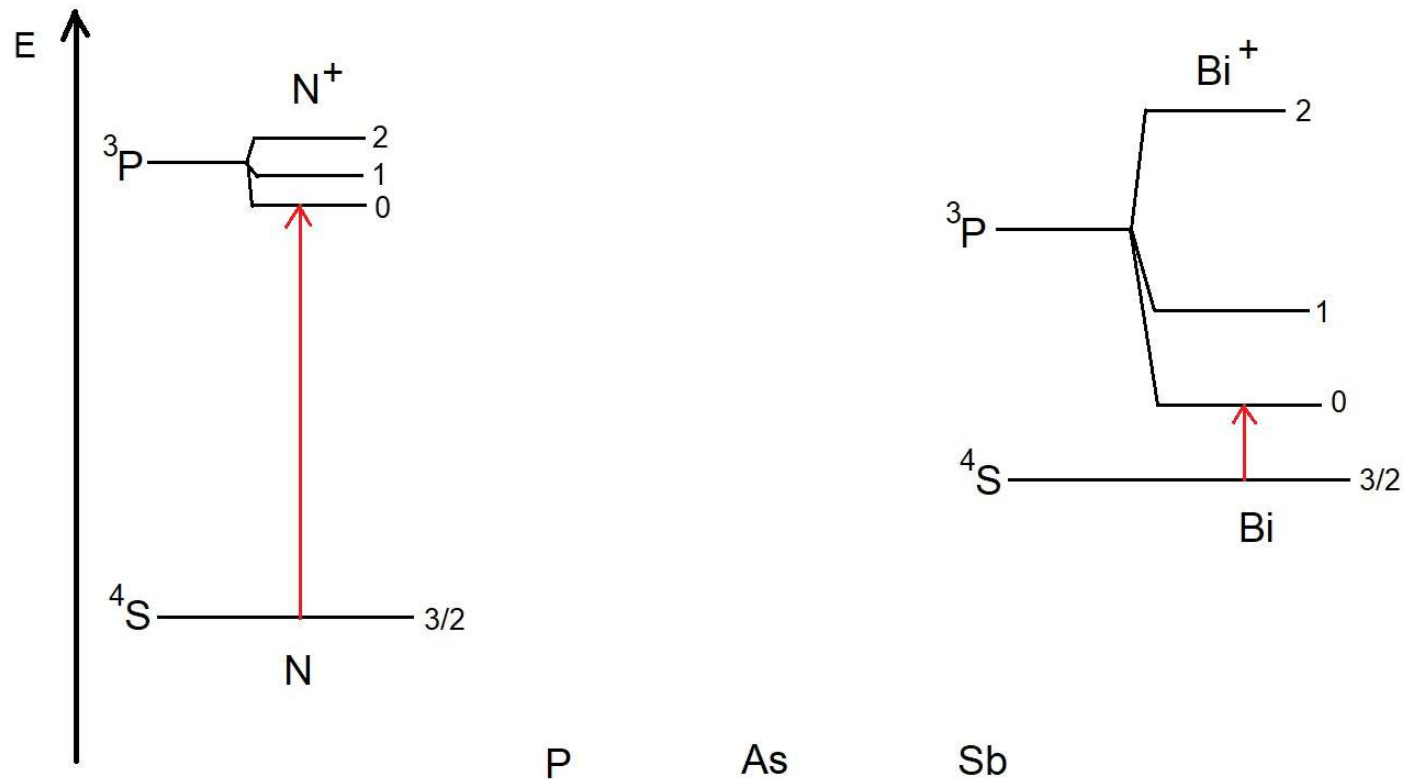
Energia de Ionização

2- Nos multipletos, os seus componentes se afastam. Isso reflete a mudança do acoplamento de LS para jj , mas continuamos usando a notação do acoplamento LS .

Grupo 15

Termos Espectroscópicos

Energia de Ionização



Grupo 15

Termos Espectroscópicos

Energia de Ionização

Assim, ao descermos no Grupo 15, há dois fatores que contribuem para a diminuição da Energia de Ionização.

Com isso, a Energia de Ionização diminui rapidamente ao descermos no Grupo 15.

Grupo 16

Termos Espectroscópicos

e

Energia de Ionização



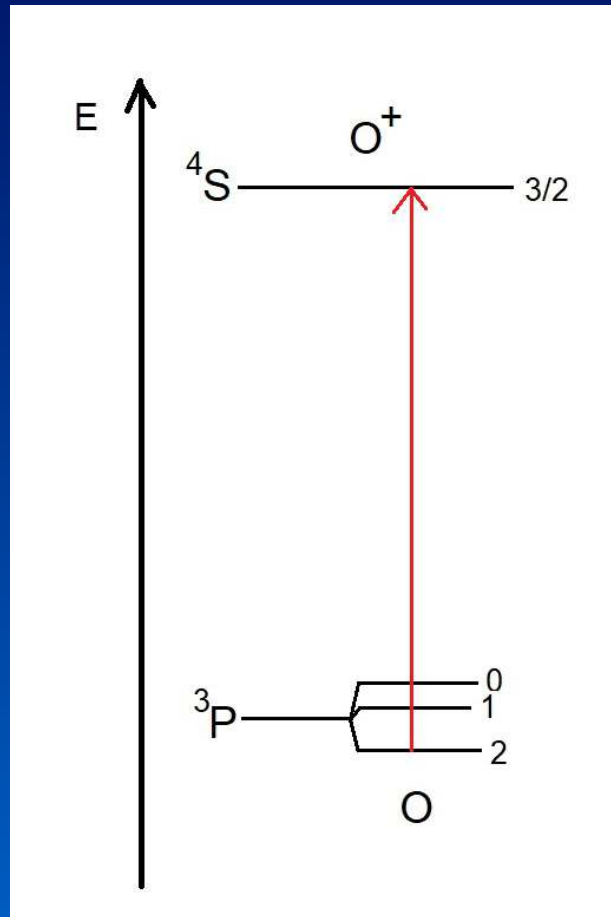
Acoplamento *LS*

s^1	$^2S_{1/2}$
s^2	1S_0
p^1, p^5	$^2P_{3/2,1/2}^o$
p^2, p^4	$^3P_{2,1,0} \quad ^1D_2 \quad ^1S_0$
p^3	$^4S_{3/2}^o \quad ^2D_{5/2,3/2}^o \quad ^2P_{3/2,1/2}^o$
p^6	1S_0
d^1, d^9	$^2D_{5/2,3/2}$
d^2, d^8	$^3F_{4,3,2} \quad ^3P_{2,1,0} \quad ^1G_4 \quad ^1D_2 \quad ^1S_0$
d^3, d^7	$^4F_{9/2,7/2,5/2,3/2} \quad ^4P_{5/2,3/2,1/2} \quad ^2H_{11/2,9/2} \quad ^2G_{9/2,7/2} \quad ^2F_{7/2,5/2} \quad ^2D(2)_{5/2,3/2} \quad ^2P_{3/2,1/2}$
d^4, d^6	$^5D_{4,3,2,1,0} \quad ^3H_{6,5,4} \quad ^3G_{5,4,3} \quad ^3F(2)_{4,3,2} \quad ^3D_{3,2,1} \quad ^3P(2)_{2,1,0} \quad ^1I_6 \quad ^1G(2)_4 \quad ^1F_3 \quad ^1D(2)_2$ $^1S(2)_0$
d^5	$^6S_{5/2} \quad ^4G_{11/2,9/2,7/2,5/2} \quad ^4F_{9/2,7/2,5/2,3/2} \quad ^4D_{7/2,5/2,3/2,1/2} \quad ^4P_{5/2,3/2,1/2} \quad ^2I_{13/2,11/2}$ $^2H_{11/2,9/2} \quad ^2G(2)_{9/2,7/2} \quad ^2F(2)_{7/2,5/2} \quad ^2D(2)_{5/2,3/2} \quad ^2P(2)_{3/2,1/2}$

Grupo 16

Termos Espectroscópicos

Energia de Ionização



Grupo 16

Termos Espectroscópicos

Energia de Ionização

Ao descermos no grupo, ocorrem, novamente, os dois efeitos:

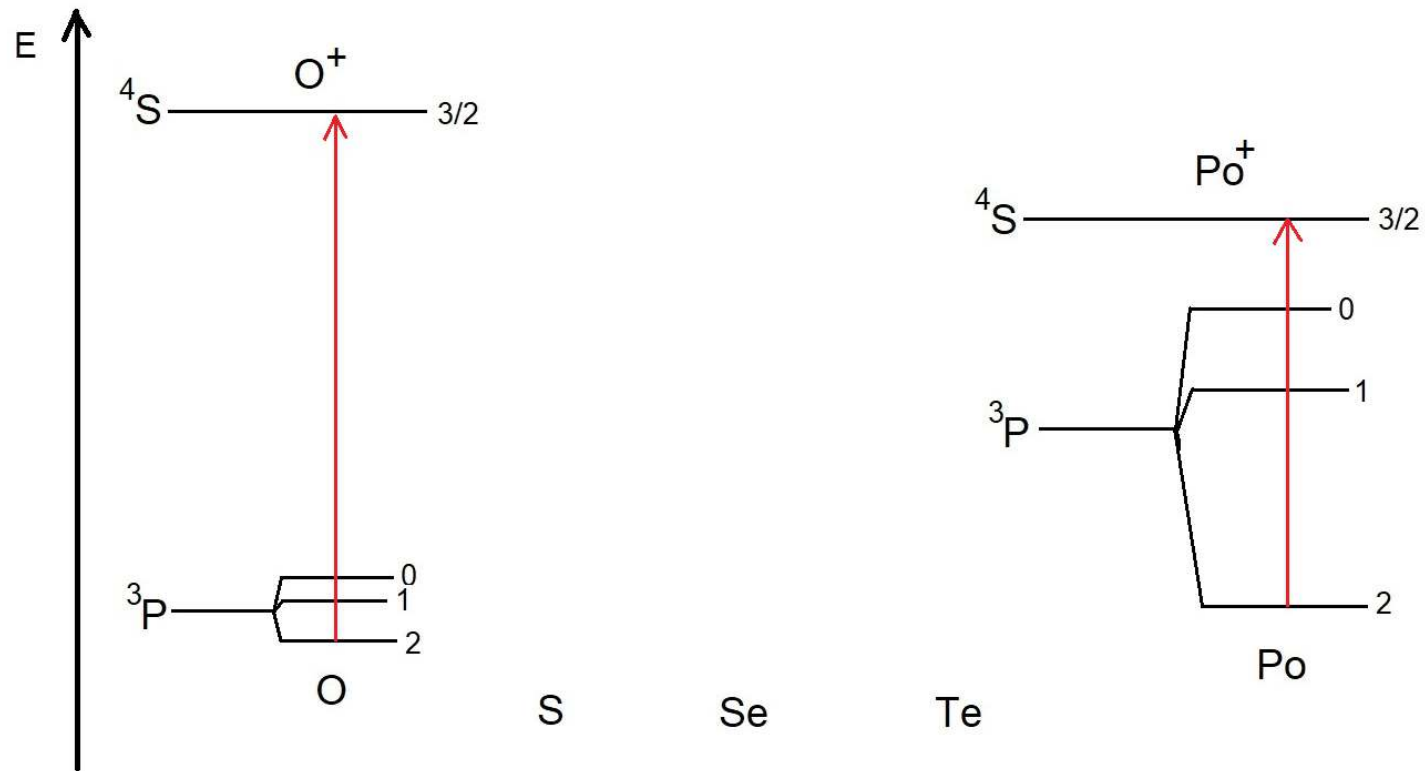
1- Os termos P e S se aproximam.

2- Nos multipletos, os seus componentes se afastam.

Grupo 16

Termos Espectroscópicos

Energia de Ionização



Grupo 16

Termos Espectroscópicos

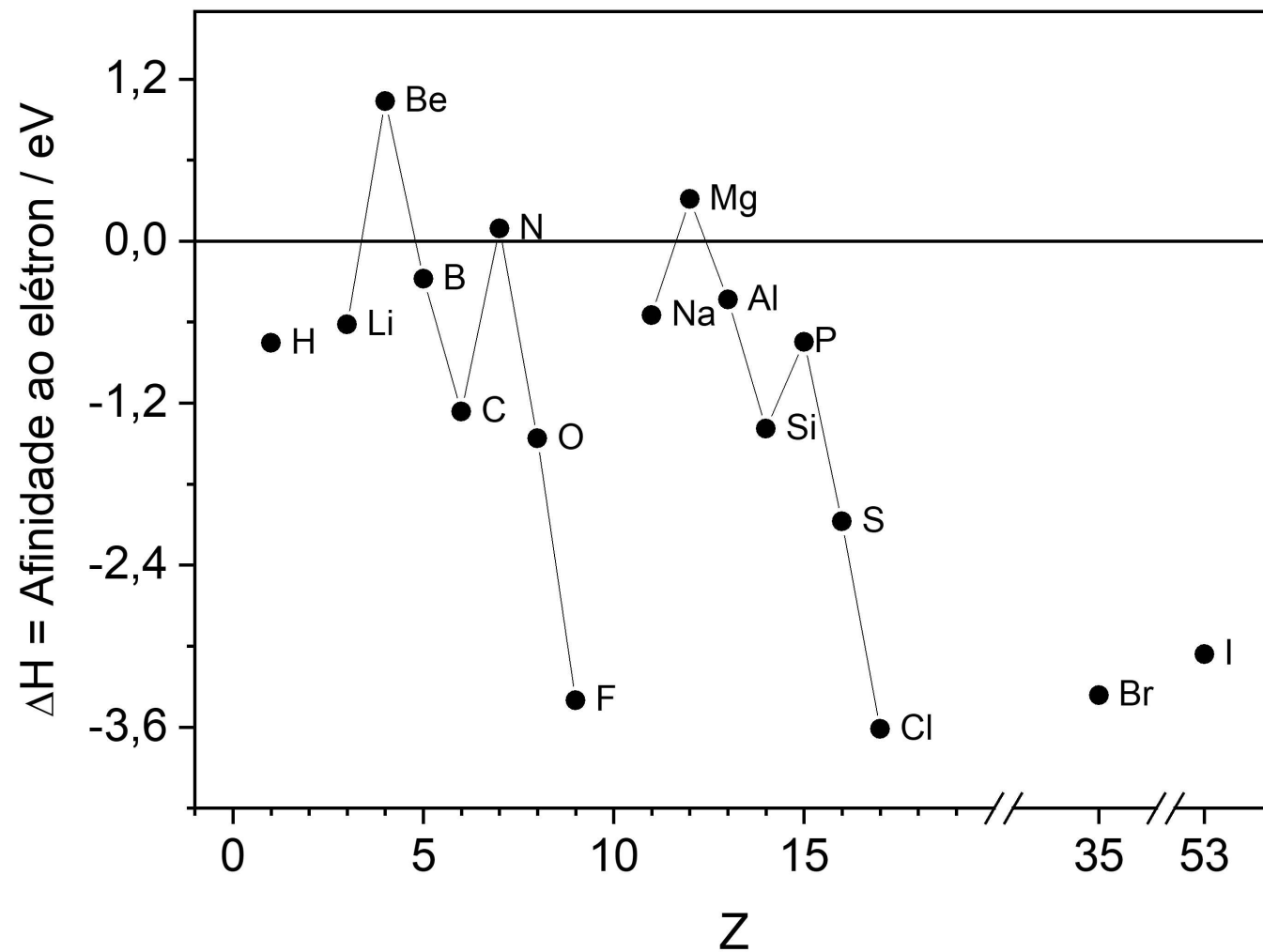
Energia de Ionização

Temos agora fatores antagônicos.

- O primeiro efeito de aproximação dos termos S e P contribui para diminuir a Energia de Ionização.
- O segundo efeito, que afasta os componentes do multipletto, contribui para aumentar a Energia de Ionização.

Assim, ao descermos no Grupo 16, a Energia de Ionização diminui mais lentamente que no Grupo 15. Por isso, Te e Po possuem maior Energia de Ionização do que Sb e Bi, respectivamente.

Afinidade ao Elétron



Afinidade ao Elétron/eV

Grupo 15

N 0,07

P -0,74651

As -0,8140

Sb -1,047418

Bi -0,942

Valores de ΔH

É surpreendente que a Afinidade ao Elétron aumente, ao descermos no Grupo.

Acoplamento *LS*

s^1	$^2S_{1/2}$
s^2	1S_0
p^1, p^5	$^2P_{3/2,1/2}^o$
p^2, p^4	$^3P_{2,1,0} \quad ^1D_2 \quad ^1S_0$
p^3	$^4S_{3/2}^o \quad ^2D_{5/2,3/2}^o \quad ^2P_{3/2,1/2}^o$
p^6	1S_0
d^1, d^9	$^2D_{5/2,3/2}$
d^2, d^8	$^3F_{4,3,2} \quad ^3P_{2,1,0} \quad ^1G_4 \quad ^1D_2 \quad ^1S_0$
d^3, d^7	$^4F_{9/2,7/2,5/2,3/2} \quad ^4P_{5/2,3/2,1/2} \quad ^2H_{11/2,9/2} \quad ^2G_{9/2,7/2} \quad ^2F_{7/2,5/2} \quad ^2D(2)_{5/2,3/2} \quad ^2P_{3/2,1/2}$
d^4, d^6	$^5D_{4,3,2,1,0} \quad ^3H_{6,5,4} \quad ^3G_{5,4,3} \quad ^3F(2)_{4,3,2} \quad ^3D_{3,2,1} \quad ^3P(2)_{2,1,0} \quad ^1I_6 \quad ^1G(2)_4 \quad ^1F_3 \quad ^1D(2)_2$ $^1S(2)_0$
d^5	$^6S_{5/2} \quad ^4G_{11/2,9/2,7/2,5/2} \quad ^4F_{9/2,7/2,5/2,3/2} \quad ^4D_{7/2,5/2,3/2,1/2} \quad ^4P_{5/2,3/2,1/2} \quad ^2I_{13/2,11/2}$ $^2H_{11/2,9/2} \quad ^2G(2)_{9/2,7/2} \quad ^2F(2)_{7/2,5/2} \quad ^2D(2)_{5/2,3/2} \quad ^2P(2)_{3/2,1/2}$

Grupo 15

Termos Espectroscópicos

e

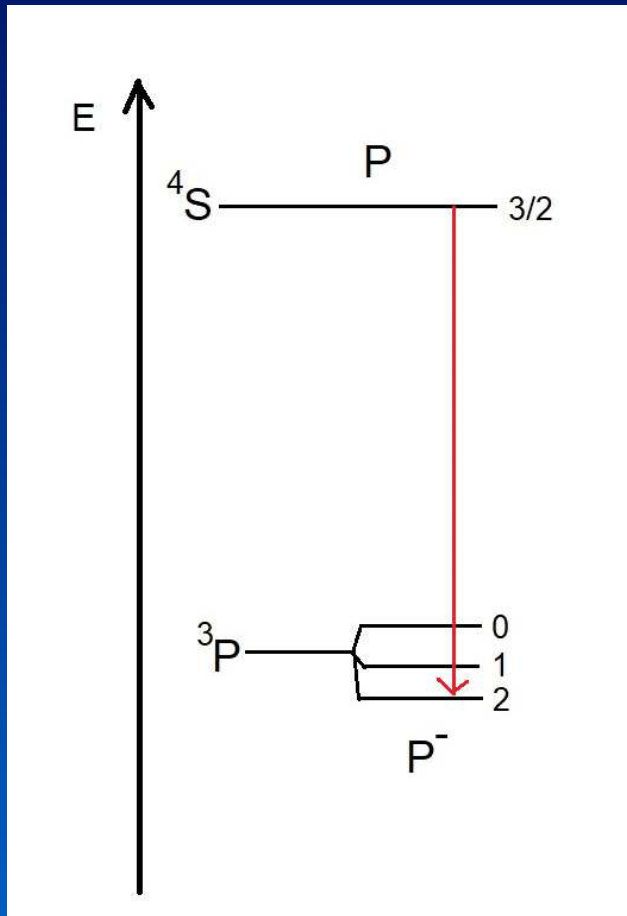
Afinidade ao Elétron



Grupo 15

Termos Espectroscópicos

Afinidade ao Elétron



Ignorando o
nitrogênio por ter
 $\Delta H > 0$ para a
Afinidade ao Elétron.

Grupo 15

Termos Espectroscópicos

Afinidade ao Elétron

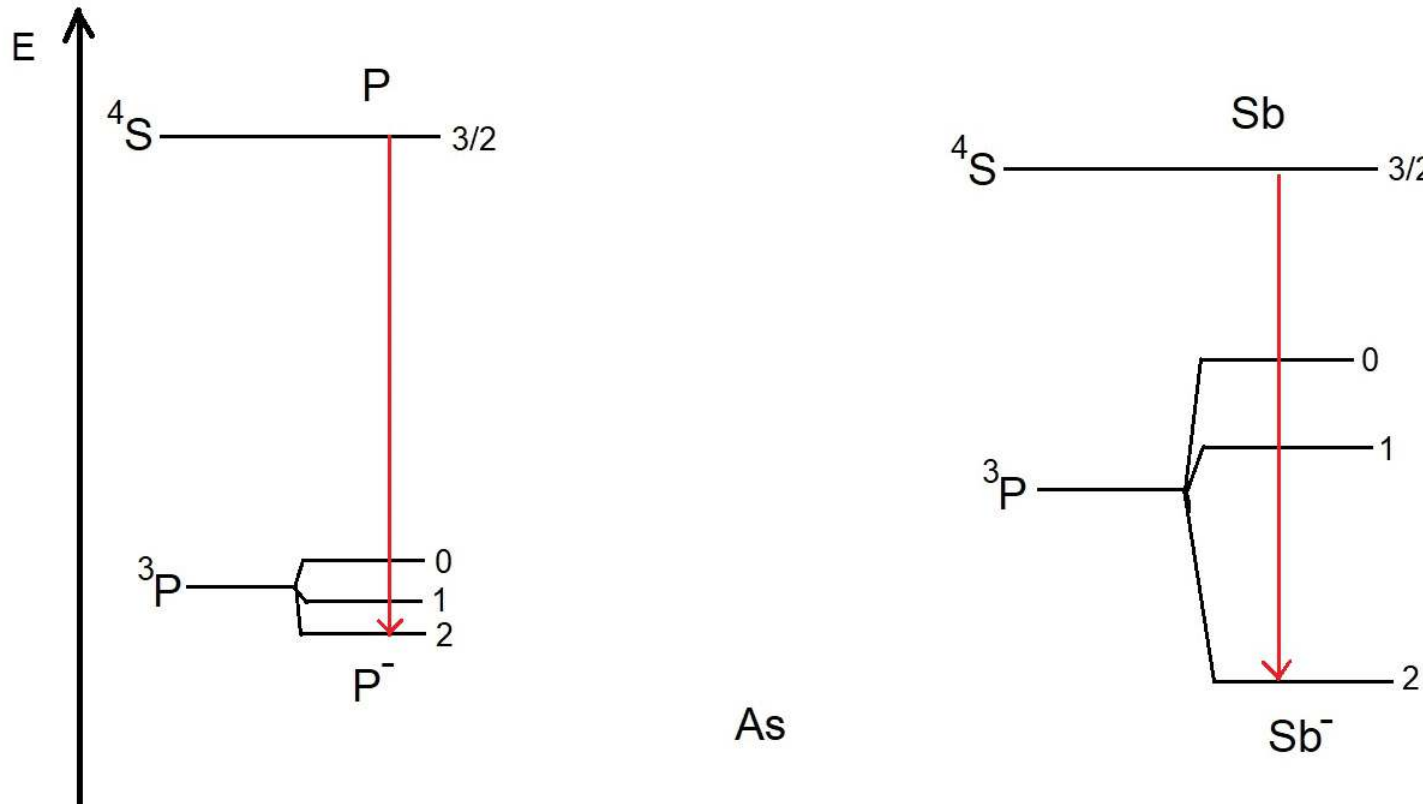
Novamente, ao descermos no grupo, ocorrem os dois efeitos:

- 1- Os termos P e S se aproximam.
- 2- Nos multipletos, os seus componentes se afastam.

Grupo 15

Termos Espectroscópicos

Afinidade ao Elétron



Ignorando também o bismuto por fugir da tendência.

Grupo 15

Termos Espectroscópicos

Afinidade ao Elétron

Novamente, temos fatores antagônicos.

- O primeiro efeito de aproximação dos termos S e P contribui para diminuir a Afinidade ao Elétron.
- O segundo efeito, que afasta os componentes do multiplete, contribui para aumentar a Afinidade ao Elétron.

Ao que parece, no Grupo 15, o segundo efeito supera o primeiro, fazendo com que a Afinidade ao Elétron aumente ao descermos no Grupo.

Grupo 15

Termos Espectroscópicos

Afinidade ao Elétron

Comparando a Afinidade ao Elétron do Sb com o Bi,
Sb (-1,047418) Bi (-0,942)
vemos que a do Bi é menor (ΔH menos negativo).

Ao que parece, indo do Sb para o Bi, o primeiro efeito (aproximação dos termos S e P) supera o segundo efeito (afastamento dos níveis do multiplete).

Como são efeitos antagônicos, é difícil justificar quando um supera o outro.

Grupo 15

Termos Espectroscópicos

Afinidade ao Elétron

Com relação ao N, alguns autores consideram que um elemento que tem $\Delta H > 0$ para a Afinidade ao Elétron, de fato, não tem Afinidade ao Elétron, não sendo necessário explicar esse caso.

Os valores encontrados na literatura para Afinidade ao Elétron dos elementos Be, N e Mg, que possuem $\Delta H > 0$, são obtidos de maneira indireta e, portanto, pouco confiáveis ou mesmo inexistentes!

FIM
