

選修化學

原子構造

Chemistry

Think
Experiment

Concept

Reasoning



王宇化學

WANG YU CHEMISTRY
觀念 推理 思考 實驗

2111205

原子序 3 1s²2s¹

元素中文名稱 鋰

熔點 (K) 454

沸點 (K) 1615

原子半徑 (pm) 167

固態密度 (kg/m³) 535

第一游離能 (kJ/mol) 6.941

電子親和力 (kJ/mol) 59.6

電負度 1.0

莫耳體積 (cm³) 13.0

元素符號 Li

原子組態 原子量



表示非金屬元素
表示典型金屬元素
表示過渡金屬元素
表示內過渡金屬元素

18 VIII A

1	IA	2	IIA	3	IIIB	4	IVB	5	VB	6	VIB	7	VII B	8	VIII	9	VIII	10	VIII	11	IB	12	II B
1	H	2	He	3	Li	4	Be	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne	11	Na	12	Mg
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd
55	Cs	56	Ba	57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy
87	Fr	88	Ra	89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf
119	Uu	120	Uu	121	Uu	122	Uu	123	Uu	124	Uu	125	Uu	126	Uu	127	Uu	128	Uu	129	Uu	130	Uu

同族及同列各元素之規律性

表示放射性同位素中最穩定核種之質量數

57	[Xe]4f ⁷ 5s ²	61	[Xe]4f ¹⁴ 5s ²	65	[Xe]4f ¹⁴ 5s ²	69	[Xe]4f ¹⁴ 5s ²	71	[Xe]4f ¹⁴ 5s ²
89	[Xe]4f ¹⁴ 5s ²	93	[Xe]4f ¹⁴ 5s ²	97	[Xe]4f ¹⁴ 5s ²	101	[Xe]4f ¹⁴ 5s ²	105	[Xe]4f ¹⁴ 5s ²



主題一

氫原子光譜與波耳理論



主題
1

氫原子光譜與波耳理論

- A. 電磁輻射、電磁波、光的波動性與粒子性
B. 氫原子光譜
C. 氫原子光譜之重要結論
D. 波耳理論

A 電磁輻射、電磁波、光的波動性與粒子性

1. 光的波動性

光為一種電磁波，在真空中以 $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ 之速度進行規律性的振動。可用以解釋：干涉、繞射等物理現象。

$$c = \lambda \cdot \nu$$

- (1) c (光速) = _____ m/s 。
(2) λ (波長)常用的單位為 \AA 或 nm ，且 $1 \text{ nm} =$ _____ \AA 。
(3) ν (頻率)常用的單位為 1 / 秒或次 / 秒或赫茲(Hz)。
(4) 因為 c 為常數，故光的波長與頻率成反比。

2. 光的粒子性

1900年普朗克(M. Planck)認為光的輻射不呈連續性的波動，而可當作一束具有能量粒子流，稱為光子。其輻射能量(E)與其頻率(ν)成正比。

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

- (1) E 表 _____ 的能量，常用的單位為 Joule 或 cal，且 $1 \text{ cal} =$ _____ Joule。
(2) h 表普朗克常數，其值 $= 6.626 \times 10^{-34} \frac{\text{J} \cdot \text{sec}}{\text{個光子}} = 9.52 \times 10^{-14} \frac{\text{kcal} \cdot \text{sec}}{\text{莫耳光子}}$
(3) 一個光子的能量由其頻率高低決定，即頻率愈高，光子的能量愈大。

3. 各種光波的頻率由高而低順序

宇宙射線 > γ 射線 > X 射線 > 紫外光 > 可見光 > 紅外線 > 微波 > 無線電波。



※ 可見光(指人類肉眼可見)的波長範圍約為 $400 \text{ nm} \sim 700 \text{ nm}$ 。

LOOK >>> 精選範例 1

橙色光之波長為 6000 \AA ，求：

(1) 其頻率？(2) 一個光子之能量為多少焦耳？(3) 一莫耳光之能量為多少 kcal？

- ☞ (1) $5 \times 10^{14} \text{ /sec}$ ；(2) $3.31 \times 10^{-19} \text{ J}$ ；(3) 47.6 kcal/mol

LOOK >>> 精選範例 2

氯分子可吸收 300 nm 的紫外光而解離成氯原子，試問此照光解離反應所需要的能量是多少 kJ/mol ？($h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{sec}$)

- (A) 200 (B) 300 (C) 400 (D) 600。

【83 日大】

- ☞ (C)

▶ 動手 try 1

光合作用反應之平衡方程式如下所示：



若葉綠素僅吸收 6500 \AA 波長之紅光以合成葡萄糖，試計算欲經光合作用合成 1 克葡萄糖所需之紅光光子莫耳數為何？(普朗克常數 $h = \text{Planck's constant} = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)

- (A) 84.6 (B) 8.46 (C) 8.46×10^{-1} (D) 8.46×10^{-2} 。

【2005 清華盃】

答 (D)

▶ 動手 try 2

欲打斷 H-O 鍵所需光子的波長約若干 \AA ？已知 H-O 鍵能為 427 kJ/mol

- (A) 3.56×10^{12} (B) 35600 (C) 2802 (D) 2.802×10^{-5} (E) 7.03×10^{-4} 。

答 (C)

▶ 動手 try 3

普朗克常數為 h ，光速為 c ，亞佛加厥常數為 N_A ，欲使氯分子解離成氯原子所需要的能量為 243 kJ/mol ，則至少須照射多少波長的光才可使氯分子分解為氯原子？(波長單位： nm)

- (A) $\frac{243}{hcN_A} \times 10^3$ (B) $\frac{243}{hN_A} \times 10^3$ (C) $\frac{hcN_A}{243} \times 10^6$ (D) $\frac{hcN_A}{243} \times 10^9$ 。

答 (C)

B 氫原子光譜

1. 原子光譜：

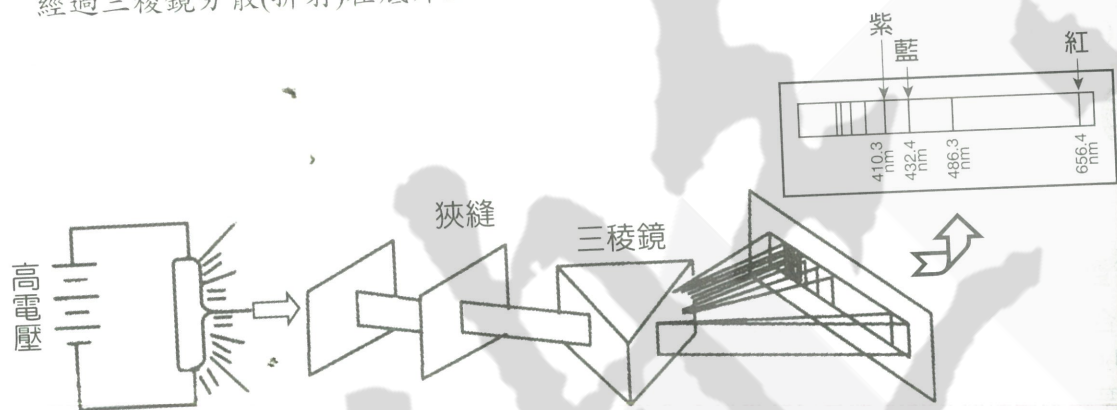
日常生活中，我們常利用原子所發出來的光，例如日燈光、國慶煙火等。會先賦予原子較高的能量，再使高能量的原子以光的形式放出能量。若以分光儀將其成分色光分散開來，即得原子光譜。

離子	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Cu ²⁺
焰色	紅	黃	紫	無	橘紅	深紅	綠	藍綠

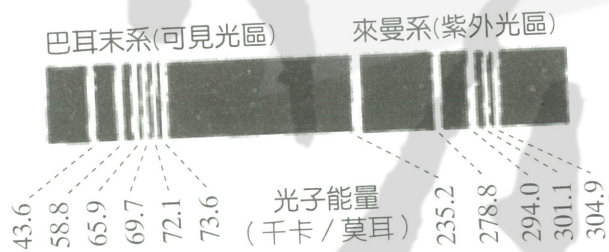
- 各種元素的原子光譜僅含某些特定波長的光譜線，且譜線間有間隔非連續
- 每一種元素的原子都有其獨特的原子光譜，可用來鑑定物質中所含的元素

2. 氫原子光譜的形成：

放電管中充入低壓的氫氣，外接高電壓(近萬伏特)，氫分子(H₂)被電子束分解為氫原子(H)。同時放電管放出肉眼可見之紫紅色光，此輻射光通過狹縫，再經過三稜鏡分散(折射)在底片上，而得一系列之明線光譜，即是氫原子光譜。



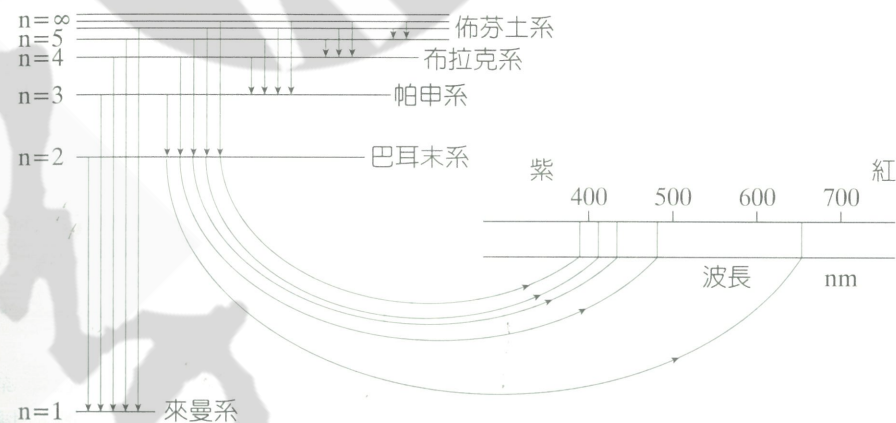
- 1886年發現，氫原子光譜在可見光區有一組譜線，稱巴耳末系。
- 1906年發現，氫原子光譜在紫外光區有一組譜線，稱來曼系。



5. 氫原子光譜的特性：

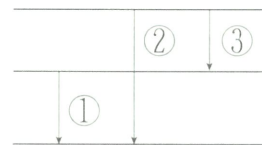
- 光譜並非連續性，僅存有某些特定頻率的明線(線狀)光譜；每一譜線對應某一頻率的光，亦為發射光譜。
- 各群線條的頻率有間隔，非連續性；且均隨頻率(能量)的增高，譜線彼此間漸趨接近，間隔漸密。
- 光譜線條分為多群：一在紫外光區、一在可見光區、其他則在紅外光區；光譜依發現者命名之，包括來曼(Lyman)、巴耳末(Balmer)、帕申、布拉克、佈芬士等光譜系列。

- n > 1 返回 n = 1 在紫外光區，稱來曼系。
波長範圍為 912 ~ 1216 Å 或 91.2 ~ 121.6 nm
- n > 2 返回 n = 2 在可見光區，稱巴耳末系。
波長範圍為 3650 ~ 6565 Å 或 365 ~ 656.5 nm
- n > 3, 4, 5... 返回 n = 3, 4, 5... 在紅外光區。



(4) 電子在各光區跳渡之加成性

- 能量可加成： $E_2 = E_1 + E_3$
- 頻率可加成： $\nu_2 = \nu_1 + \nu_3$
- 波長之倒數可加成： $\frac{1}{\lambda_2} = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_3}$ ($\bar{\nu}_2 = \bar{\nu}_1 + \bar{\nu}_3$)



Tips

- 1 莫耳的氫原子電子從 n = 5 返回 n = 1 時，共可產生 _____ 種不同頻率之譜線。
- 1 個氫原子電子從 n = 5 返回 n = 1 時，最多可產生 _____ 種不同頻率之譜線。

C 氫原子光譜之重要結論

1. 電子能階能量： $E_n = -\frac{K}{n^2}$

(1) K 值隨使用單位而變，常用值如下

$$K = \frac{\text{kJ/mol}}{\text{mol}} = \frac{\text{kcal/mol}}{\text{mol}}$$

$$= \frac{\text{J}}{\text{個}} = \frac{\text{eV}}{\text{個}}$$

(2) 位能為相對值，氫原子光譜係訂 $n = \infty$ 時能量為 0，如果基準點改變，則各能階能量同時等量改變。

2. 光譜能量(譜線能量，能階差)： $\Delta E = E_H - E_L = K\left(\frac{1}{n_L^2} - \frac{1}{n_H^2}\right)$

- (1) 電子在各能階間跳渡會放出或吸收其能階能量差。
- (2) 光譜能量為二能階差值，故與位能基準點改變無關。
- (3) K 值單位同前。

3. 光譜頻率： $\nu = R\left(\frac{1}{n_L^2} - \frac{1}{n_H^2}\right)$

(1) $\Delta E = h\nu = K\left(\frac{1}{n_L^2} - \frac{1}{n_H^2}\right)$ $\nu = \frac{K}{h}\left(\frac{1}{n_L^2} - \frac{1}{n_H^2}\right)$

$$\therefore R = \frac{K}{h} = 3.29 \times 10^{15} \text{ 赫茲(芮得柏常數)}$$

$$\begin{cases} \text{來曼系: } n_L = 1 & n_H = 2, 3, 4, \dots \\ \text{巴耳末系: } n_L = 2 & n_H = 3, 4, 5, \dots \end{cases}$$

- (2) 波耳理論導出之 R 值與實驗結果測定之 R 值一致，此即波耳成功之處。
- (3) 氫原子光譜之波長可由計算頻率後再換算而來。

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \Rightarrow \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{\nu_2}{\nu_1}$$

4. 光譜波長：

$$\text{波長: } \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \times 10^{18}}{3.29 \times 10^{15} \left(\frac{1}{n_L^2} - \frac{1}{n_H^2}\right)} = 912 \frac{1}{\left(\frac{1}{n_L^2} - \frac{1}{n_H^2}\right)} \text{ \AA (注意使用單位)}$$

資優園地 氫原子光譜能量的另一種表示法

芮得柏方程式：瑞典物理學家芮得柏，重新解釋巴耳末系的數據結果，提出波數與能階的關係。

波數： $\bar{\nu}$ 波長之倒數值，為一種 "能量單位"，符號為 $\bar{\nu}$

① $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R' \left(\frac{1}{n_L^2} - \frac{1}{n_H^2} \right)$

證明：

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_L^2} - \frac{1}{n_H^2} \right) \quad \therefore \frac{1}{\lambda} = \frac{R}{c} \left(\frac{1}{n_L^2} - \frac{1}{n_H^2} \right) = R' \left(\frac{1}{n_L^2} - \frac{1}{n_H^2} \right) \quad R' \text{ 值依單位而定}$$

$$R' = \frac{3.29 \times 10^{15}}{3 \times 10^8} = 1.098 \times 10^7 \text{ m}^{-1}; \quad R' = \frac{3.29 \times 10^{15}}{3 \times 10^{10}} = 109678 \text{ cm}^{-1} \text{ (最常用)}$$

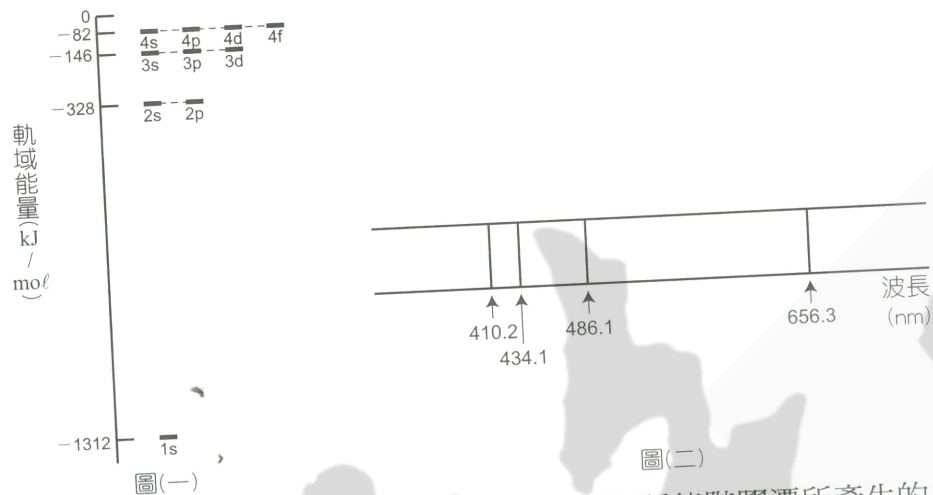
② 欲計算氫原子光譜之波長可利用頻率，亦可直接利用波數。

資優園地 光譜學概念

1. 光譜學通常分為發射(emission)與吸收(absorption)光譜學兩種。
2. 發射光譜之現象主要由於分子或原子受熱或電等能量的激發而引起，在激發過程中，原子或分子由基態變成激發態，當原子或分子再回到基態時，原先所吸收的能量，以光的形式放出。如氫原子光譜即其代表。
3. 吸收光譜是將待測物質放在光譜儀與所研究波長領域內的電磁輻射能源之間所得到的光譜，光譜儀可分析透射的能量與入射的能量比，如核磁共振光譜或 x 射線繞射等為其代表。
4. 依譜線形狀與來源分三類：
 - (1) 連續光譜：由高熔點金屬(鎢絲燈)或太陽光所產生之白光，經三稜鏡色散所產生。
 - (2) 線狀光譜：由原子中電子在不同能階跳渡所產生，又稱原子光譜如氫原子光譜。
 - (3) 帶狀光譜：由分子化學鍵振動，轉動所產生，又稱分子光譜，如紅外或微波光譜。

LOOK >>> 精選範例 3

- (1) 在一氫原子中，電子由高能階(n_h)移到低能階(n_l)會以光的形式放出能量，下列何者所放出的光波長最長？ [2006 清華盃]
- (A) $n_h=2 \rightarrow n_l=1$ (B) $n_h=3 \rightarrow n_l=1$ (C) $n_h=5 \rightarrow n_l=2$
(D) $n_h=6 \rightarrow n_l=3$ 。
- (2) 氫分子解離時可形成氫原子，氫原子中的部分能階如圖(一)所示。圖(二)為氫原子被激發時所顯現的光譜。 [100 指考]



試問圖(二)中的 656.3 奈米的譜線是經過下列何種能階躍遷所產生的？

(A) $n=4 \rightarrow n=1$ (B) $n=4 \rightarrow n=3$ (C) $n=3 \rightarrow n=2$ (D) $n=3 \rightarrow n=1$
(E) $n=2 \rightarrow n=1$ 。

☞ (1) (D) ; (2) (C)

LOOK >>> 精選範例 4

氫原子光譜中，紫外光區第一條線、第二條線、可見光區第一條線之波長分別為 λ_1 、 λ_2 、 λ_3 ；頻率分別為 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 ；能量分別為 E_1 、 E_2 、 E_3 ，則下列關係何者為真？

- (A) $\lambda_1 + \lambda_3 = \lambda_2$ 且 $\nu_1 + \nu_3 = \nu_2$ (B) $\lambda_1 \lambda_3 = \lambda_2$ 且 $\nu_1 + \nu_3 = \nu_2$
(C) $\lambda_3 \cdot \lambda_1 = \lambda_1 \cdot \lambda_2 + \lambda_3 \cdot \lambda_2$ 且 $\nu_3 = \nu_2 - \nu_1$
(D) $E_3 = E_2 - E_1$ 且 $\lambda_3 \cdot \lambda_1 = \lambda_1 \cdot \lambda_2 + \lambda_3 \cdot \lambda_2$ (E) $\nu_1 > \nu_3$ 且 $\nu_2 - \nu_3 > \nu_2 - \nu_1$ 。

☞ (C)(D)(E)

LOOK >>> 精選範例 5

已知 $E_\infty = 0$ 時，氫原子能階 $E_n = -\frac{313.6}{n^2} \text{ kcal/mol}$ ，若訂 $H(g)$ 基態之能量為 0，則 $n=6$ 能階之能量為若干 kcal/mol？

☞ 304.9 kcal/mol

▶ 動手 try 1

已知 $E_\infty = 0$ 時，氫原子能階 $E_n = -\frac{313.6}{n^2} \text{ kcal/mol}$ ，若吾人定義氫原子之第二能階為 9.6 kcal/mol

- (1) 各能階值應如何表示？
(2) 將電子由 $n=1$ 提昇至 $n=\infty$ 所需的能量為若干 kcal/mol？

答 (1) $E_n = 88 - \frac{313.6}{n^2}$; (2) 313.6 kcal/mol

LOOK >>> 精選範例 6

已知氫原子的游離能為 $1.31 \times 10^3 \text{ kJ/mol}$ ，則氫原子光譜中電子由 $n=3$ 回到 $n=2$ 所放出的光波，每光子能量為： [80 日大]

(A) $1.82 \times 10^5 \text{ J}$ (B) $1.82 \times 10^{-19} \text{ J}$ (C) $3.03 \times 10^{-19} \text{ J}$ (D) $2.18 \times 10^{-18} \text{ J}$ 。

☞ (C)

▶ 動手 try 1

若氫原子中電子在各軌域的能量為 $E_n = -\frac{2.18 \times 10^{-18}}{n^2}$ 焦耳，假設基態氫原子的游離能為 a 焦耳，

而電子自 $n=1$ 躍遷至 $n=2$ 之激發能量為 b 焦耳，則 $\frac{a}{b}$ 之比值為下列何者？

- (A) 0.25 (B) 0.75 (C) 1.33 (D) 4。

答 (C)



選修化學
原子構造