

LU HAUE  
盧濤化學

CHEMISTRY

原子的性質

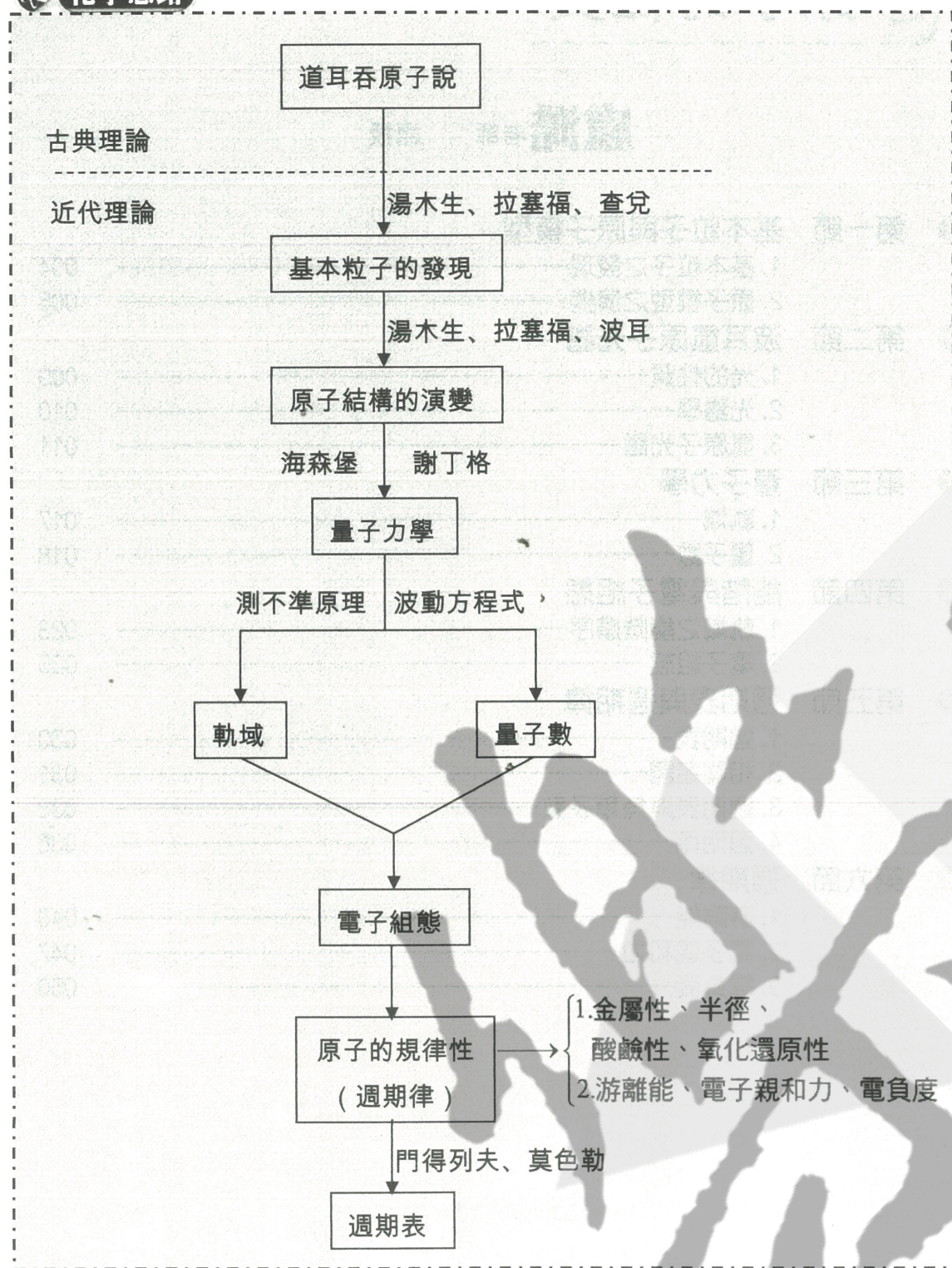
CHEMISTRY

# 原子的性質

盧濤老師 編授

● 第一節	基本粒子與原子模型	
	1. 基本粒子之發現	004
	2. 原子模型之演變	005
● 第二節	波耳氫原子光譜	
	1. 光的性質	009
	2. 光譜學	010
	3. 氫原子光譜	011
● 第三節	量子力學	
	1. 軌域	017
	2. 量子數	018
● 第四節	能階與電子組態	
	1. 軌域之能階順序	023
	2. 電子組態	025
● 第五節	週期表與週期律	
	1. 週期表	030
	2. 相關名詞	031
	3. 週期表與角量子數	032
	4. 週期律	036
● 第六節	週期律	
	1. 游離能	040
	2. 電子親和力	047
	3. 電負度	050

化學思路



年代	研究者	實驗與原理	發現
1804	道耳吞	①質量守恆定律 ②定比定律 ③倍比定律	原子說
1897	湯木生	陰極射線 外加電磁場	①電子的發現 ②電子之 $\frac{e}{m}$ 比
1909	密力根	油滴實驗	電子電量
1911	拉塞福	$\alpha$ 粒子撞擊金箔	①原子核 ②行星模型
1913	莫士勒	元素之 X 射線波長	$\frac{1}{\sqrt{\text{波長}}} \propto \text{原子序}$
1913	波耳	氫原子光譜	早期量子化模型
1919	拉塞福	$\alpha$ 粒子撞擊氮原子核	質子
1924	德布洛依	物質波	$\lambda = \frac{h}{mv}$
1926	海森堡	測不準原理	軌域
1927	謝丁格	波動方程式	量子數
1932	查兌克	$\alpha$ 粒子撞鈹核	中子

我打江南走過  
那等在季節裏的容顏如蓮花的開落

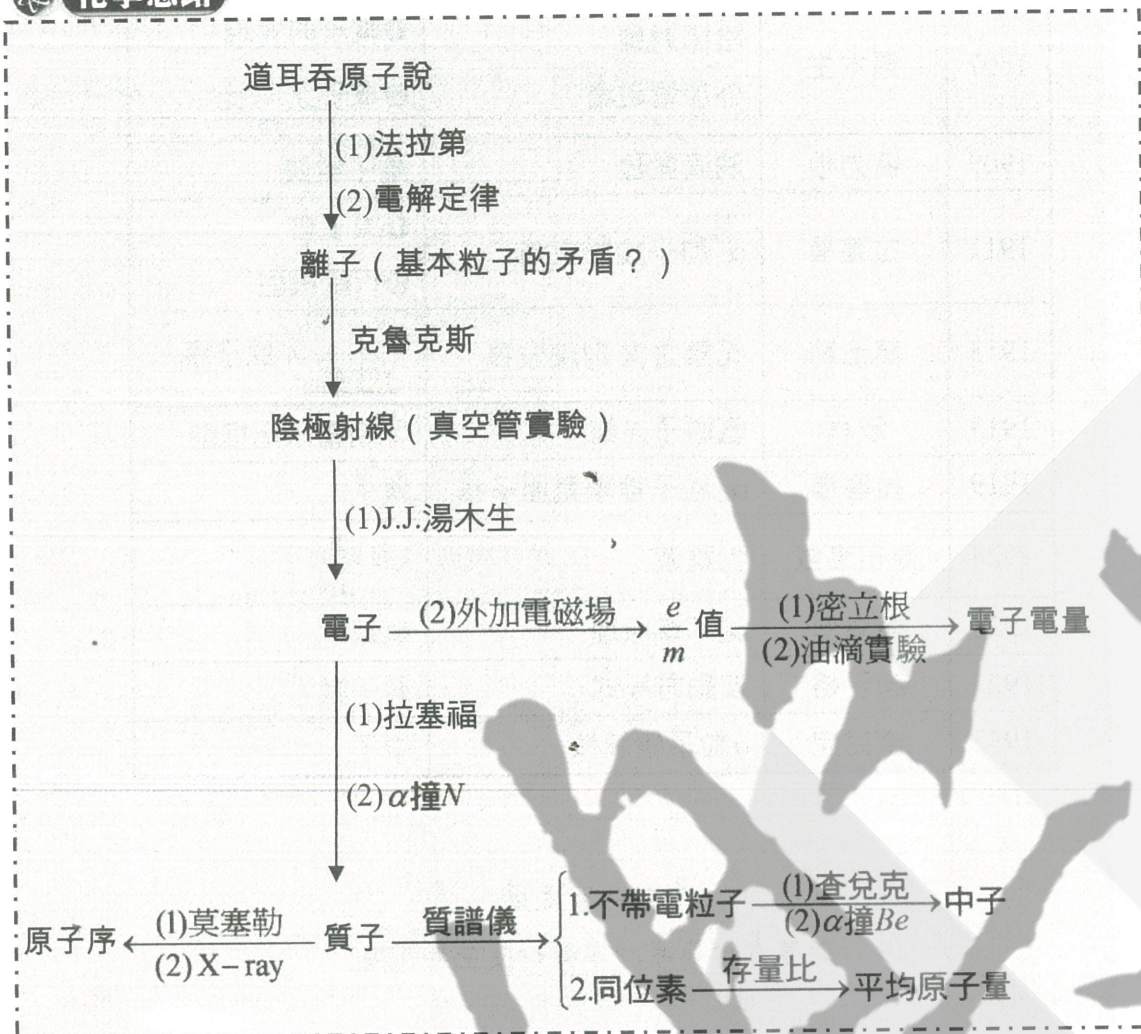
東風不來，三月的柳絮不飛  
你底心如小小寂寞的城  
恰若青石的街道向晚  
音不響，三月的春帷不揭  
你底心是小小的窗扉緊掩

我達達的馬蹄是美麗的錯誤  
我不是歸人，是個過客……～鄭愁予（錯誤）～

## 主題 I：基本粒子與原子模型

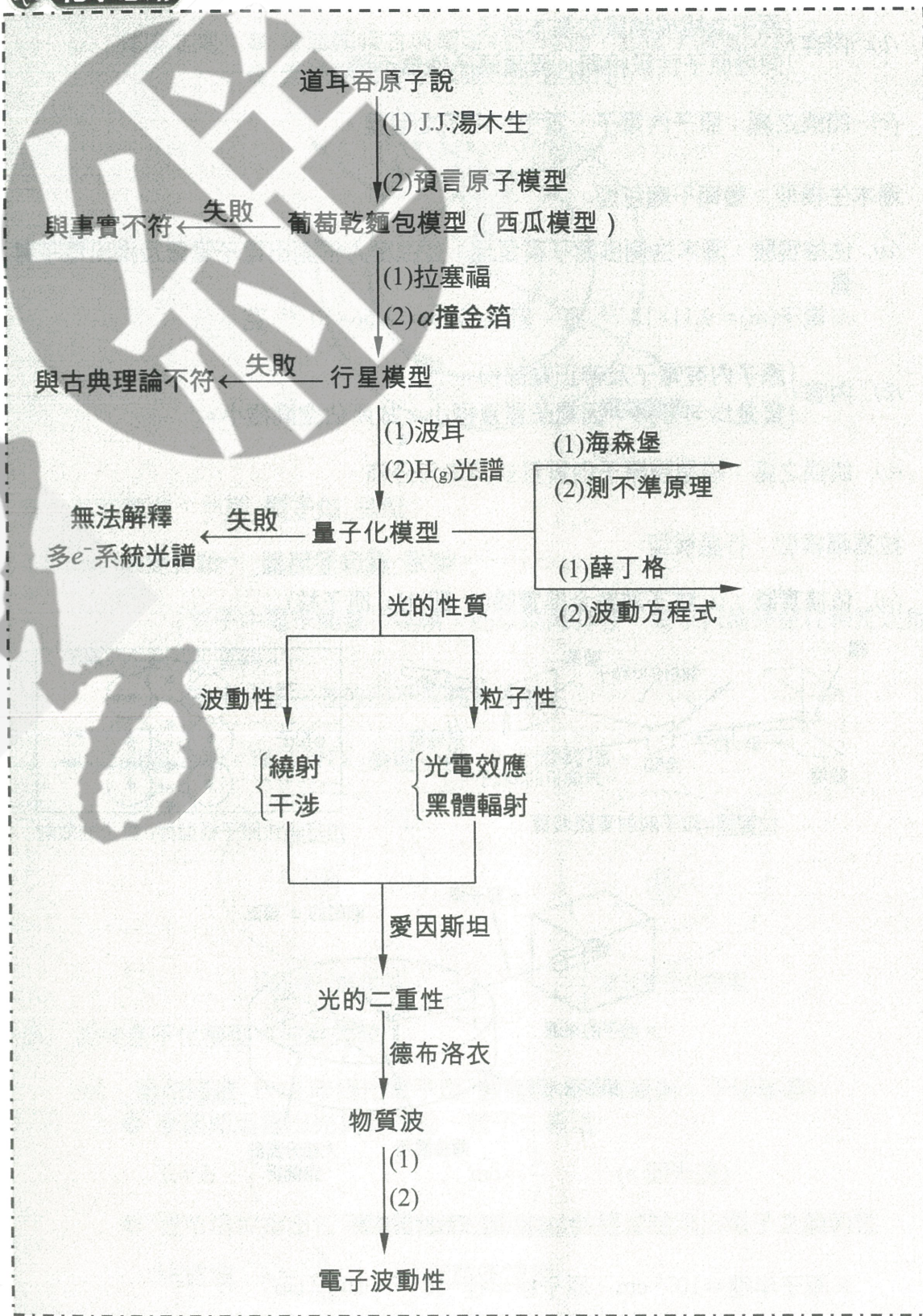
### 1 基本粒子之發現

#### 化學思路



### 2 原子模型之演變

#### 化學思路



1. 道耳吞原子說

(a). 依據實驗：①定比定律 ②倍比定律 ③質量不減定律。

(b). 內容 { 原子為組成物質的基本粒子。  
同種原子性質相同，異種原子性質不同。

(c). 錯誤之處：原子內電子、質子、中子之發現。

2. 湯木生模型：葡萄干麵包型

(a). 依據實驗：湯木生測出電子荷質比，並由密力根測出電子電量及推出電子質量。

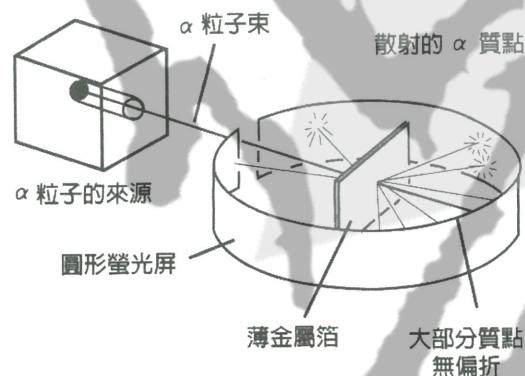
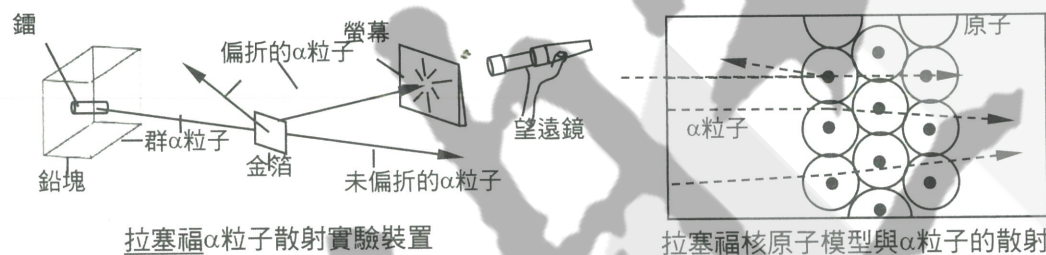
※電子(m)= $9.11 \times 10^{-28}$  克，氫原子(m)= $1.66 \times 10^{-24}$  克

(b). 內容 { 原子內有電子及帶正電部份。  
質量均勻分佈，因電子質量極小，故所佔空間極小。

(c). 錯誤之處：經發現原子內質量並非均勻分佈。

3. 拉塞福模型：行星模型

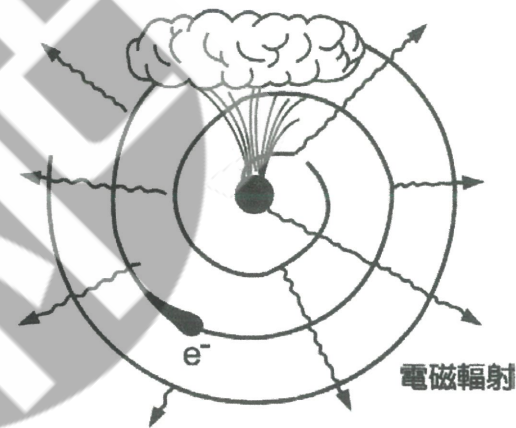
(a). 依據實驗：α 粒子散射金箔實驗(α 即 He 原子核)



※原子半徑= $10^{-8}$  cm，原子核半徑= $10^{-12} \sim 10^{-13}$  cm

(b). 內容 { 原子中質量幾乎全集中在帶正電之原子核內，帶負電之電子  
以圓周運動繞原子核運轉。  
電子所佔空間極大，原子核只佔極小部份。

(c). 錯誤之處：① 無法解釋古典電磁輻射理論，即電子將墜入原子核內。  
② 無法解釋原子光譜之不連續性。

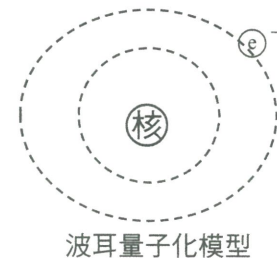
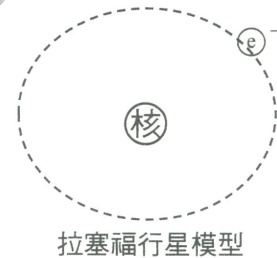


4. 波耳模型：早期 量子化 模型

(a). 依據實驗：氫原子光譜 數據。

(b). 內容 { 原子中電子能量不連續，而以能階存在，電子只能停留在特定之能  
階運轉。  
電子停留在基態即不再輻射能量。

(c). 錯誤之處：無法解釋 多電子系 之光譜數據。



5. 近代量子化模型：波動力學

(a). 德布洛依 1924 年提出電子之 波動性 (即有繞射，干涉現象)

① 愛因斯坦提出光具有波動、粒子二重性

$$E = h \cdot \frac{c}{\lambda} = mc^2 \quad \therefore mc = \frac{h}{\lambda} \quad (c \text{ 即光速})$$

② 德布洛依指出任何物質均有波動性，並經實驗測出電子之繞射性

$$\text{物質波 } \lambda = \frac{h}{mv} \quad (v \text{ 指粒子速度})$$

③ 後來 達維生-革馬與 G. P. 湯木生 經實驗證明。

海森保 1927 年提出 **測不準原理**。

- 以光子來定粒子之軌跡在微視世界裡有其極限，亦即無法同時精確定出電子之 **位置** 與 **動量** 變化。  
 $\rightarrow (\Delta X)(\Delta mv) \geq \text{常數}$
- 無法確認電子“軌跡”，只能計算其可能出現之位置，即“**軌域**”。

(c). 薛丁格 1927 年提出電子之 **波動方程式**。

$$\begin{cases} \hat{H}\Psi = E\Psi \\ \nabla^2\Psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\Psi = 0 \end{cases}$$



盧浩小語

波動方程式之根即為“量子數”，可描述電子之能量、形狀、空間方向。

(d). 結論：

- 解釋多電子系必須考慮電子之 **波動性**。
- 無論單電子系或多電子系，均不考慮電子之軌跡，而改以計算之 **軌域** 及 **量子數** 來描述電子行為。

### 觀念追蹤

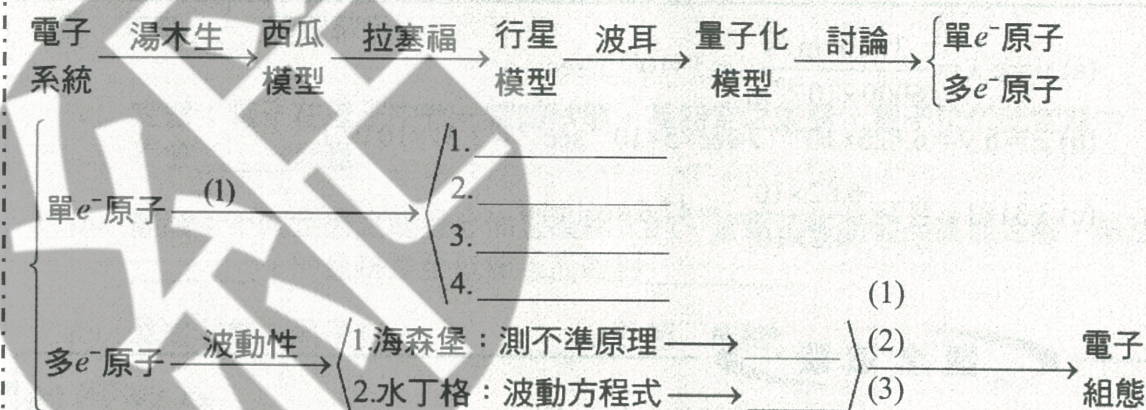
【91 研究】

- (1) 下述的原子性質，主要是由哪一個實驗(A-E)的觀察所提供？
- (A)愛因斯坦(Einstein)光電效應 (B)大衛生(Davisson)電子繞射實驗  
 (C)湯木生(Thomson)陰極射線 (D)波耳(Bohr)氫原子模型  
 (E)拉塞福(Rutherford)阿法( $\alpha$ )粒子撞擊金屬薄膜散射
- \_\_\_\_\_ 電子具波動性質  
 \_\_\_\_\_ 原子中的正電荷集中於很小的原子核，電子在外繞核運動  
 \_\_\_\_\_ 原子中包含帶負電荷的小粒子  
 \_\_\_\_\_ 原子中的電子能量為量子化而不連續

「永遠扮演你的角色——那麼你想成為什麼人就成為什麼人。」——麥克斯·雷因哈德

## 主題 II：波耳氫原子光譜

### 化學思路



### 1. 光的性質

#### 1. 光之波動性

- 光屬於一種 \_\_\_\_\_，具有波動的性質。
- 光速： $C = \lambda \times \nu$  ( $C =$  \_\_\_\_\_ m/sec)  
 $c$  即光速， $\lambda$  為波長， $\nu$  為頻率。
- 所有電磁波均以光速發射：  
**宇宙射線 >  $\gamma$  射線 > x 射線 > 紫外光 > 可見光 > 紅外光 > 微波 > 無線電波。**  
 ① 可見光的波長範圍約為 400nm~750nm。(指肉眼可見)  
 ② 廣義的可見光(儀器掃描用)約為 360nm~800nm。

#### 2. 光之粒子性

- 電磁波的能量，並非連續的，而是以能量最小的粒子(\_\_\_\_\_)傳遞的。
- 公式： $E = h\nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$ ， $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{sec}/\text{個}$ ，為蒲朗克常數。

觀念追蹤

- (1) 橙色光之波長為  $6000 \text{ \AA}$ ，求：  
 (a) 其頻率？ (b) 一個光子之能量為多少焦耳？  
 (c) 一莫耳光之能量為多少 kcal？

$$(a) \nu = c/\lambda = \frac{3 \times 10^8 \text{ m/s}}{6000 \times 10^{-10} \text{ m}} = 5 \times 10^{14} \text{ 1/sec}$$

$$(b) E = h\nu = 6.625 \times 10^{-34} \text{ J-sec} \times 5 \times 10^{14} \text{ sec}^{-1} = 3.31 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$(c) 3.31 \times 10^{-19} \text{ J} \times \frac{6.02 \times 10^{23}}{4.2 \times 10^3} = 47.6 \text{ kcal/mol}$$

觀念追蹤

- (2) 已知：光合作用  $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[h\nu]{\text{紅色光}} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \quad \Delta H = 673 \text{ kcal}$ ，若要製備 18g 葡萄糖 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) 所需之日光能均取自紅色光 (波長  $670 \text{ nm}$ )，試求：  
 (a) 紅色光之頻率？  
 (b) 1 莫耳之紅色光子能量 (kcal/mol)？  
 (c) 18g 之 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) 生成需要紅色光子之莫耳數？

2 光譜學

- 光譜學通常分為發射(emission)與吸收(absorption)光譜學兩種。
- 發射光譜之現象主要由於原子受熱或電的激發而引起，在激發過程中，電子由基態變成激發態，當電子再回到基態時，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。
- 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。

3 氫原子光譜

1. 波耳理論 (1913 年)：波耳係依拉塞福理論(原子核與核外電子之庫侖力，作為電子繞核作圓周運動之向心力)。並引進了量子論之觀念，亦即其圓周運動之角動量，均為  $\frac{h}{2\pi}$  的整數倍。

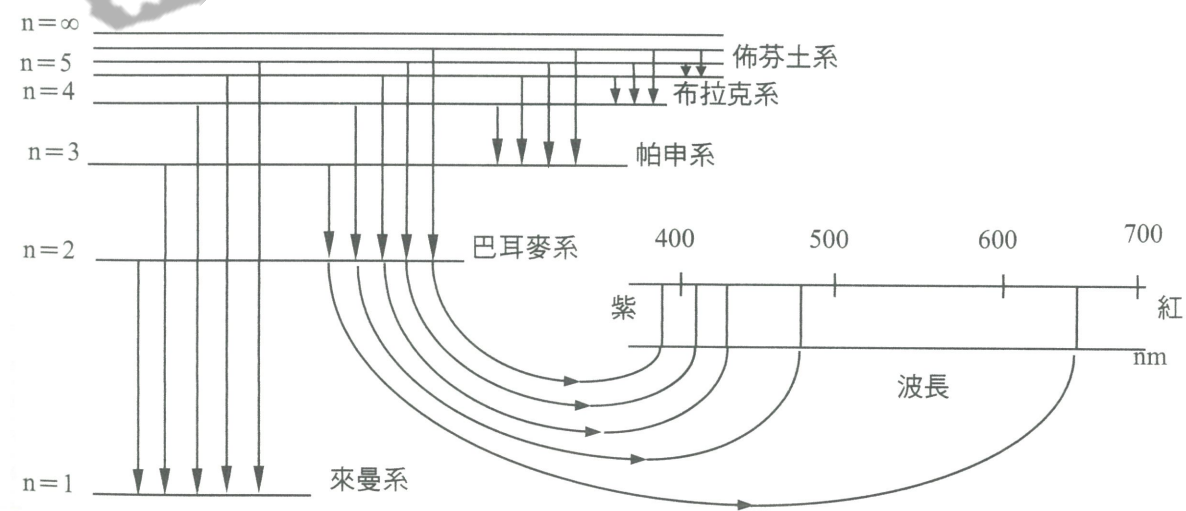
- (a) 定態：電子在原子中有一定的狀態，具特定之能量，電子位於此定態中，不會\_\_\_\_\_能量。  
 (b) 能階：不同定態之能量分佈是階梯式的，當電子被激發至高能定態，無法\_\_\_\_\_，於是跳渡至低能態而輻射\_\_\_\_\_。  
 (c) 基底狀態：原子有一\_\_\_\_\_之狀態，能夠\_\_\_\_\_。

觀念整合

【波耳 V.S. 拉塞福】

- 相同點：
  - 均認為電子做圓周運動
  - 均以庫侖力作用
- 不同點：
  - 波耳提出量子化觀念，角動量為  $h/2\pi$  之整數倍
  - 波耳認為同一能階之圓周運動不輻射能量。

2. 波耳公式：



(a). 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

$$K = 313.6 \text{ kcal/mol} = 1312 \text{ kJ/mol} = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J/個} = 13.6 \text{ eV/個}$$

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

(b). 光譜能量： $\Delta E = K \left( \frac{1}{n_{\text{低}}^2} - \frac{1}{n_{\text{高}}^2} \right)$

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。

(c). 光譜頻率： $\nu = R \left( \frac{1}{n_{\text{低}}^2} - \frac{1}{n_{\text{高}}^2} \right)$

①  $\Delta E = h\nu = K \left( \frac{1}{n_{\text{低}}^2} - \frac{1}{n_{\text{高}}^2} \right) \quad \therefore R = \frac{K}{h} = 3.289 \times 10^{15}$

② 波耳理論導出之 R 值與實驗結果測定之 R 值完全一致，此即波耳成功之處。

(d). 光譜波長：氫原子光譜之波長無公式，先算出光譜頻率，再換算光譜波長

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

3. 譜線特性：

(a). 氫原子光譜為\_\_\_\_\_ (線狀)光譜。

(b). 隨著譜線能量的升高，各線間隔漸小。

(c). 共出現三個光區

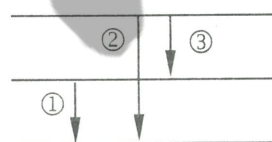
電子跳渡	光區	名稱	波長範圍
$n > 1 \rightarrow n = 1$	紫外光區	來曼系	91.2 ~ 121.6 nm (912 ~ 1216 Å)
$n > 2 \rightarrow n = 2$	可見光區	巴耳麥系	365 ~ 656.5 nm (3650 ~ 6565 Å)
$n > 3, 4, 5 \dots$ $\rightarrow$ $n = 3, 4, 5 \dots$	紅外光區	帕申系	

(d). 電子在各光區跳渡之加成性

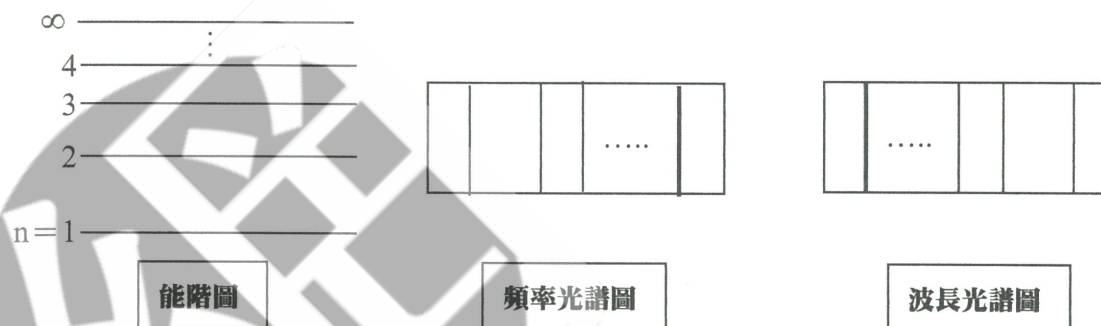
① 能量可加成： $\Delta E_2 = \Delta E_1 + \Delta E_3$

② 頻率可加成： $\nu_2 = \nu_1 + \nu_3$

③ 波長之倒數可加成： $\frac{1}{\lambda_2} = \frac{1}{\lambda_1} + \frac{1}{\lambda_3}$



4. 頻率光譜圖 v.s. 波長光譜圖



補充資料

【氫原子光譜公式之導證】

1. 波耳之假設：電子於核外做圓週運動，角動量 =  $\frac{h}{2\pi}$  的整數倍

$$mvr = n \left( \frac{h}{2\pi} \right)$$

※  $m$ : 電子重量  
 $v$ : 電子速率  
 $r$ : 圓週運動之半徑  
 $h$ : 普朗克常數

2. 電子受核吸引力 = 圓週運動之向心力

$$\frac{Ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r}$$

※  $Z$ : 原子序  
 $e$ : 電子電量

3. 電子總能量 = 動能 + 位能

$$E = \frac{1}{2}mv^2 + \left( -\frac{Ze^2}{r} \right) \xrightarrow{2. \times \frac{r}{2}} E = \frac{Ze^2}{2r} - \frac{Ze^2}{r} = -\frac{Ze^2}{2r}$$

4. 解1.2. 聯立得半徑，代入3.

$$r = \frac{n^2 h^2}{4Ze^2 m \pi^2} \quad \Rightarrow \quad E = \frac{-2\pi^2 m e^4 Z^2}{n^2 h^2}$$

$$\Rightarrow \text{令 } \frac{-2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^2} = K, \text{ 代入已知條件}$$

$$\Rightarrow K = 313.6 \text{ kcal/mol} = 1312 \text{ kJ/mol} = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J/個} = 13.6 \text{ eV/個}$$

$$\Rightarrow E_n = -\frac{K}{n^2}$$