

1-1 氫原子光譜

- 黑體輻射 $\Rightarrow$ M. Planck 量子論

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} \quad \text{電磁波能量與其頻率成正比}$$

且為「最小能量單位(量子, $h\nu$)」的整數倍。

- 光電效應 $\Rightarrow$ A. Einstein 光子理論

電磁波由光子組成；光同時具有波動性及粒子性

- 氫原子光譜 $\rightarrow$ 是線光譜 (line spectrum)

1. 1885, J.J. Balmer (可見光區)

$$\frac{1}{\lambda} = 1.097 \times 10^{-2} \times \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

2. Rydberg Formula

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\lambda} \times \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$\nu = R_{\nu} \times \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

$$R_{\lambda} = 1.0974 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$$

$$R_{\nu} = 3.289 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$$

$\leftarrow$ Rydberg's constant

3. 氫原子光譜各系列譜線

λ (nm)

能 量 ↑	高	n_f	系列	名稱	波長範圍	λ (nm)				
						2 $\rightarrow$ 1	3 $\rightarrow$ 1	4 $\rightarrow$ 1	5 $\rightarrow$ 1	$\infty \rightarrow$ 1
		$n_f=1$	萊曼系列	Lyman Series	紫外波段	121.6	102.5	97.2	94.9	91.15
		$n_f=2$	巴耳末系列	Balmer Series	可見光~紫外波段	656.3	486.1	434.1	410.2	364.6
		$n_f=3$	帕申系列	Paschen Series	紅外波段	1875.6	1282.2	1094.1	1005.2	820.6
		$n_f=4$	布拉克系列	Brackett Series	"	4052.5	2625.9	2166.1	1945.2	1458.0
		$n_f=5$	蒲芬德系列	Pfund Series	"	7476	4664	3749	3304	2279
		$n_f=6$	韓福瑞系列	Humphreys Series	"	12368	7503	5905	5129	3281

低

註1. Balmer Series 的命名: H- α , H- β , H- γ , H- δ ; 其餘命名: [系列名]-[希臘字母]

註2. Balmer Series 的譜線自 H- ϵ (397.0nm) 開始為近紫外線 (UVA, 315~400nm)

單位換算

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ m} \cdot 1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$$

$$1 \text{ erg} = 1 \text{ cm} \cdot 1 \text{ dyne} = 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^2/\text{s}^2$$

$$1 \text{ J} = 10^7 \text{ erg}$$

1-2 波耳氫原子模型與氫原子能階

• Rutherford's 原子模型之矛盾

1. 原子崩潰
2. 連續光譜

• Bohr's 氫原子模型

【假設1】氫原子上的某些特定能量可使電子穩定存在。

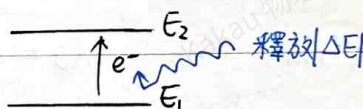
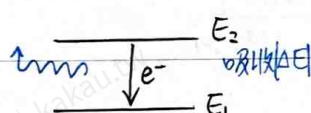
電子在能階中的能量 $E_n = -\frac{K}{n^2}$ $K = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J}$ 或 1312 kJ/mol 或 13.6 eV

主量子數 (principal quantum number) $n = 1, 2, 3, \dots$ $K = hR_\infty = hcR_\infty$

【假設2】電子的躍遷伴隨特定能量的吸收或釋放。

$n=1$ 基態 (ground state)

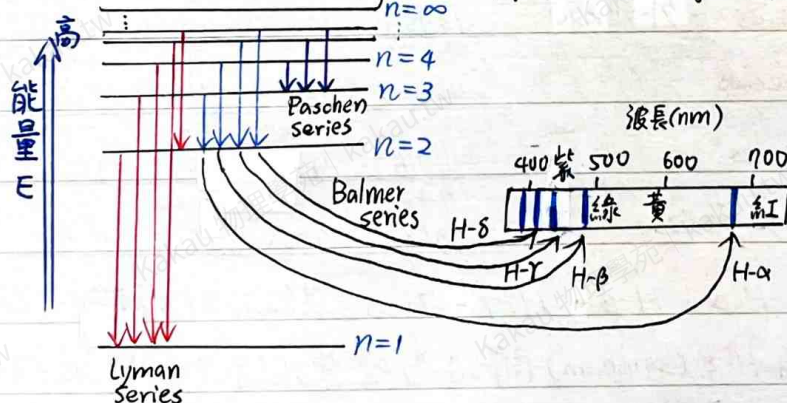
$n>1$ 激發態 (excited state)



註1. $n=1$ 躍到 $n=\infty$ 的能量差即為氫原子的游離能

註2. $n=\infty$, $E=0$ 視為電子已離開原子核之引力範圍

$$|\Delta E| = |E_f - E_i| = \left| -\frac{K}{n_f^2} - \left(-\frac{K}{n_i^2} \right) \right| = K \times \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right)$$

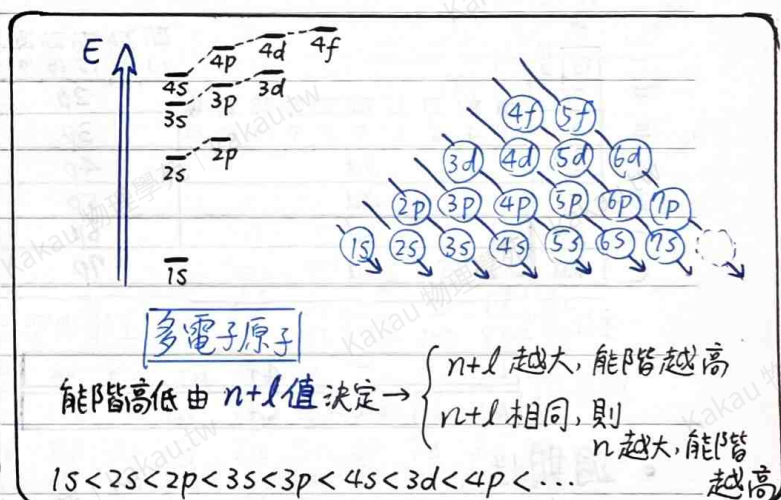
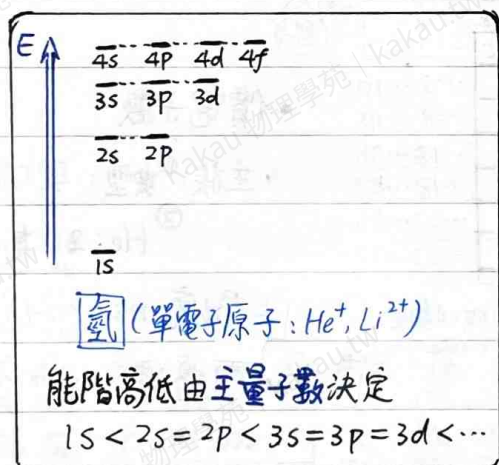


註3. 單電子離子 (類氫粒子, 如 He^+ , Li^{2+}) 能階修正: $E_n = -\frac{K}{n^2} \times Z^2$

1-3 原子軌域

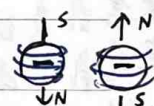
殼層	主量子數 n	角量子數 l	副殼層	磁量子數 m_l	副殼層中 的軌域 總數	副殼層 可容納 電子數	殼層中 的軌域 總數	殼層 可容納電子數
K	1	0	1s	0	1	2	1	2
L	2	0	2s	0	1	2	4	8
		1	2p	-1, 0, +1	3	6		
M	3	0	3s	0	1	2	9	18
		1	3p	-1, 0, +1	3	6		
		2	3d	-2, -1, 0, +1, +2	5	10		
N	4	0	4s	0	1	2	16	32
		1	4p	-1, 0, +1	3	6		
		2	4d	-2, -1, 0, +1, +2	5	10		
		3	4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7	14		

• 軌域能量



1-4 電子組態：如何填電子？

原則1: **包立不相容原理** (Pauli exclusion principle): 每個軌域最多只存有2個電子, 且兩者自旋方向相反。



原則2: **遞建原理** (aufbau principle): 由低能階填至高能階。

(但書寫時, 先依 n 再依 l) *

原則3: **洪德定則** (Hund's rule)

數個電子要填入同能階的同型軌域時(如: $2p_x, 2p_y, 2p_z$), 電子先以相同的自旋方向分別進入不同方位的軌域而不成對, 待各軌域均有一電子時, 才允許自旋方向相反的電子進入而成對†。

鎵的電子組態

date/

page/

* 鎵的電子組態

1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓
↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓
↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓
↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓
↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓

33 Ga: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$
或簡化為 $33 \text{ Ga}: [\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^1$

※ 激發態的原子可不遵守 aufbau principle & Hund's rule.

† (A) $\frac{1}{1s} \frac{1}{2s} \frac{1}{2p}$ 碳
(B) $\frac{1}{1s} \frac{1}{2s} \frac{1}{2p}$ 最低能量 (基態)

★ Hund's Rule 的例外: 3d 軌域半滿或全滿時可使能量降低.

24 Cr: $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ $\frac{1}{3d} \frac{1}{3d} \frac{1}{3d} \frac{1}{3d} \frac{1}{3d} \frac{1}{4s}$

29 Cu: $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ $\frac{1}{3d} \frac{1}{3d} \frac{1}{3d} \frac{1}{3d} \frac{1}{3d} \frac{1}{4s}$

離子的電子組態

- 陰離子: 繼續依三大原則填電子.
- 陽離子: 由最外層 (n 最大) 先去掉

價軌域

Period	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	6f	7s	7p	7d	7f
1	1s																					
2		2s	2p																			
3				3s	3p																	
4						3d	4s	4p														
5									4d		5s	5p										
6										4f			5d		6s	6p						
7												5f		6d		7s	7p					

主族-典型 過渡 主族-典型 主族-惰性 Noble gas

內過渡 (La, Ac) 4f, 5f

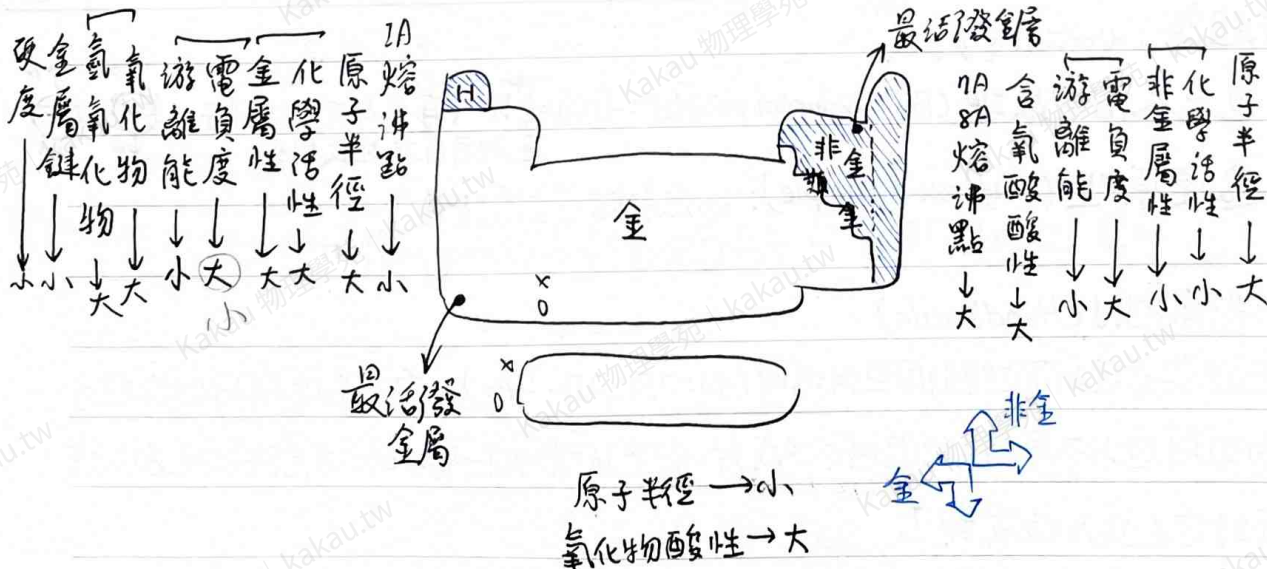
價電子數

- 主族: ① 典型: 與「族數 (舊式)」同
② He: 2; 其他: 8

過渡 ns, (n-1)d

內過渡 ns, (n-1)d, (n-2)f

週期性

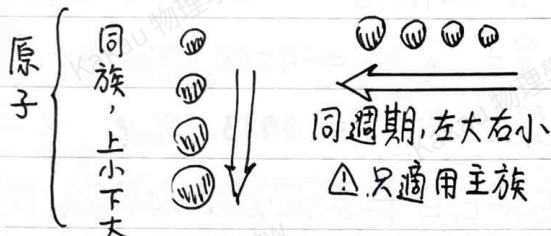


1-5 元素性質的週期性

1. 原子半徑

思考方向

① 主量子數 (有效核電荷) (內殼層屏蔽)
② 核電荷
③ 核外電子數



For 同種元素間共價鍵

有加成性: 共價半徑 = 核間距一半

For 金屬原子半徑 = 核間距一半

離子

① 等電子數 (電子層結構相同) 者, 核電荷越大, 半徑越小.

如: $Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+}$

② 同族形成相同電荷數者, 核電荷越大, 半徑越大.

如: $Na^+ < K^+$ (原子序)

③ 同一元素, 電子數越多, 半徑越大.

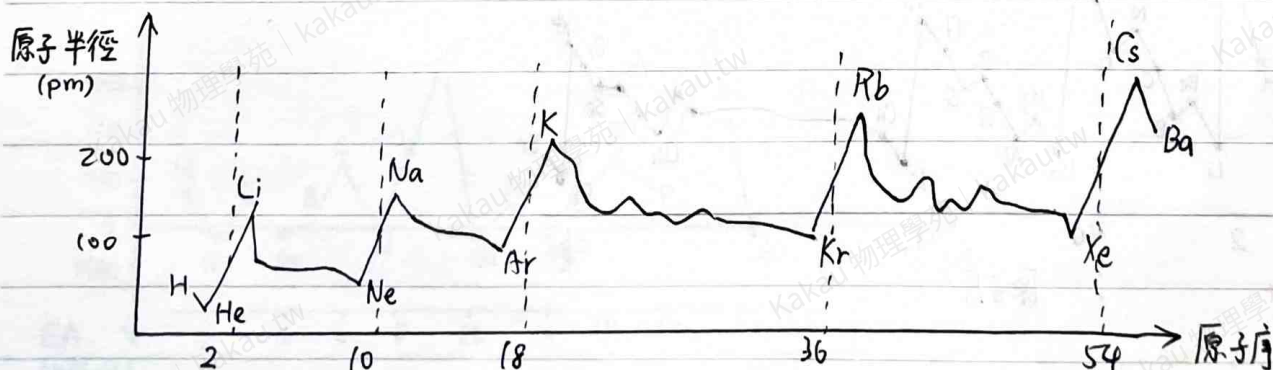
如: $Na^+ > Na$, $F^- > F$, $Fe^{2+} > Fe^{3+}$

N^{3-}	O^{2-}	F^-	Ne	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}
171	140	136	65	97	66	51

S^{2-}	Cl^-	Ar	K^+	Ca^{2+}
184	181	95	133	99

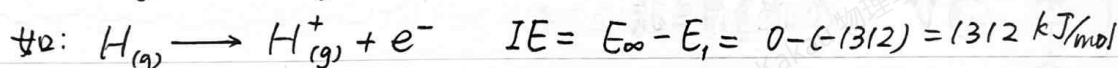
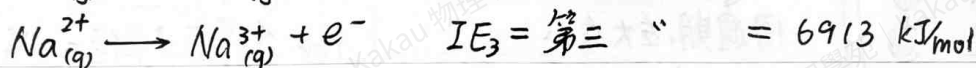
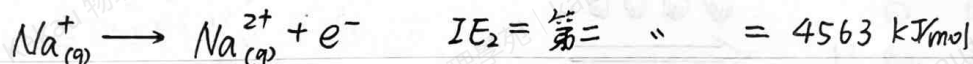
(pm)

H 37																			He 32
Li 134	Be 90											B 82	C 77	N 75	O 73	F 71		Ne 69	
Na 154	Mg 130											Al 118	Si 111	P 106	S 102	Cl 99		Ar 97	
K 196	Ca 174	Sc 144	Ti 136	V 125	Cr 127	Mn 139	Fe 125	Co 126	Ni 121	Cu 138	Zn 131	Ga 126	Ge 122	As 119	Se 116	Br 114		Kr 110	
Rb 211	Sr 192	Y 162	Zr 148	Nb 137	Mo 145	Tc 156	Ru 126	Rh 135	Pd 131	Ag 153	Cd 148	In 144	Sn 141	Sb 138	Te 135	I 133		Xe 130	
Cs 265	Ba 210		Hf 154	Ta 143	W 137	Re 138	Os 134	Ir 136	Pt 139	Au 144	Hg 147	Tl 189	Pb 175	Bi 155	Po 167	At 145		Rn 140	
Fr 270	Ra 220																		



2. 游離能 (ionization energy, IE) 是一種 ΔH

【定義】從一個基態氣相原子、離子或分子移走一個電子至無窮遠所需的最小能量
(孤立) (從基態之最高價軌域移至 $n=\infty$)



特徵、規律:

(1) 所有原子的 IE 均為正值。

(2) 同一元素各級 IE: $IE_1 < IE_2 < IE_3$

(3) 特殊關係: IIA 族元素之 $IE_2/IE_1 \approx 2$; IIIA 族元素之 $IE_3/IE_2 \approx 3/2$

(4) 同族元素, 原子序越大, IE 越小 ($\therefore$ 內殼層屏蔽)

(5) 同週期元素, $\text{IIIA} > \text{IIA} > \text{VA} > \text{IVA} > \text{IIIA} > \text{IIA} > \text{IA}$
(只適用於第二、三週期 & 第四週期主族) 鋸齒狀!!

原因: ① 原子序 $\uparrow \Rightarrow Z^* \uparrow \Rightarrow$ 吸引力 $\uparrow$

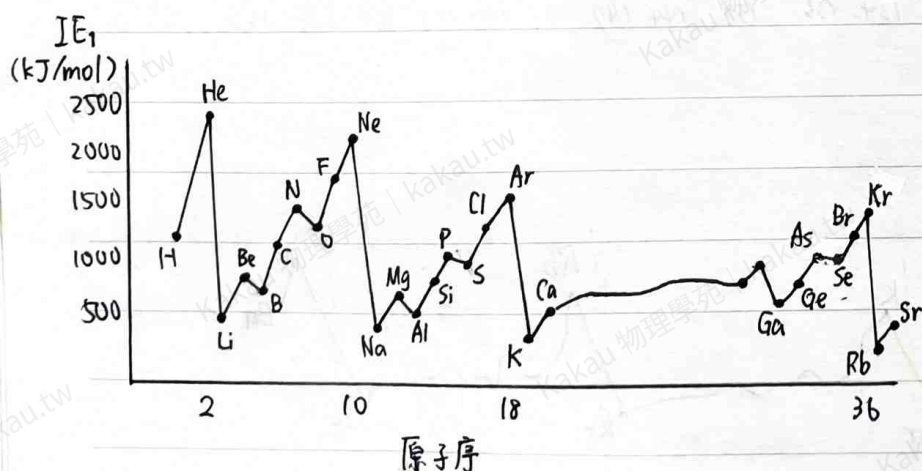
② IIIA 族 ns, np 全滿 $\Rightarrow$ 絕對穩定

IIA 族 np 半滿 $\Rightarrow$ 相對穩定 $\therefore \text{VA} > \text{IVA}$

IIA 族 ns 全滿 $\Rightarrow$ " $\therefore \text{IIA} > \text{IIIA}$

(b) 同週期過渡元素, IE 不規則

(7) 陽離子之 IE $>$ 中性原子之 IE $>$ 陰離子之 IE. 如: $\text{Na}^+ > \text{Na} > \text{Cl}^-$



3. 電子親和力 (electron affinity, EA)

【舊定義】

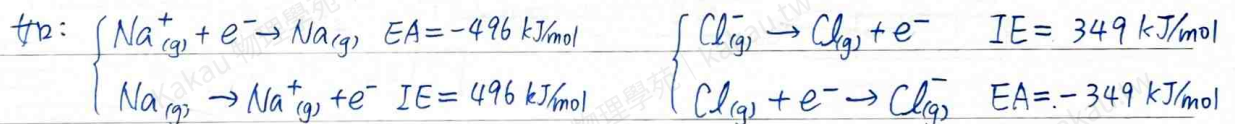
元素的氣態中性原子得到一個電子而形成氣態陰離子所改變的能量。如： $\text{Cl}_{(g)} + e^- \rightarrow \text{Cl}_{(g)}^-$
 $EA = -349 \text{ kJ/mol}$

【新定義】

將一個帶負電的氣態陰離子移除一個電子所改變的能量。如： $\text{Cl}_{(g)}^- \rightarrow \text{Cl}_{(g)} + e^-$ $EA = 349 \text{ kJ/mol}$

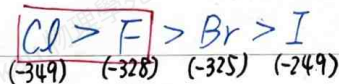
【特性、規律】(根據舊定義)

1. 對大部分中性原子 & 陽離子而言, EA 是負值 (放熱~)。
 負值越大, 代表中性原子越易得 e^- , 形成之陰離子越穩定。
2. IIA、IIA、IIIA 族中性原子之 EA 出現正值。
 (∵ 電子組態較穩定, 得 e^- 會破壞穩定, 故多吸熱)
3. 所有陰離子之 EA 均為正值。(∵ 同性電相斥, 再得 e^- 須吸熱)
4. 「帶 +1 價電荷的離子之 EA」與「其相應原子之 IE」等值異號;
 「帶 -1 價電荷的離子之 EA」與「其相應原子之 IE」等值異號。



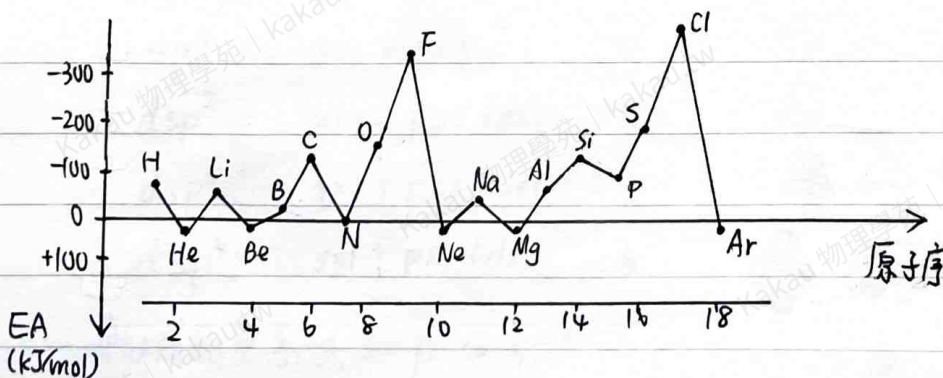
5. EA 最大: $\text{Cl} (-349 \text{ kJ/mol})$
 IE 最小: $\text{Cs} (+377 \text{ kJ/mol})$ } 所有元素之 IE 必大於
 所有元素之 EA 的絕對值。

6. 同族元素, 原子序越大, EA 越小
 但 IIIA、IIA、IIA、IIA、IIA 族
 在第二、三週期都顛倒



← 得 e^- 放熱多
 較 $\heartsuit e^-$ 得 e^- 放熱少
 較不 $\heartsuit e^-$

7. 同週期元素, 除 IIA、IIA、IIIA 族外, 原子序越大, EA 越大



4. 電負度 (electronegativity)

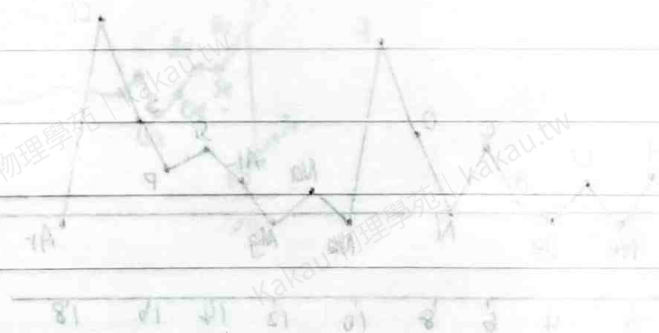
- (1) L. C. Pauling 根據化學鍵強度定出的「比較值」。
- (2) 是化合物中，原子對共用電子吸引力的大小指標。
- (3) 鍵結原子的電負度相差越大，該化學鍵越接近離子鍵。

Hand-drawn periodic table showing electronegativity values (χ) for various elements. The values are written below the element symbol, which is enclosed in a box. A red box highlights the elements N, O, F, Cl, and Br.

Element	Electronegativity (χ)
H	2.1
Li	1.0
B	2.0
C	2.5
N	3.0
O	3.5
F	4.0
Si	1.8
P	2.1
S	2.5
Cl	3.0
As	2.0
Se	2.4
Br	2.8
I	2.5
Ru	3.2
Rh	2.3
Pd	2.2
Os	2.2
Ir	2.2
Pt	2.2
Au	2.4

Additional electronegativity ranges shown on the right:

- $\chi \geq 3.0$
- $2.1 \sim 2.0$
- $\chi \leq 2.0$



2. 化學鍵結

◆ date/

◆ page/

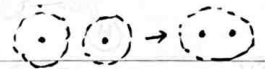
2-1 化學鍵的種類 (暫略)

不具有方向性

- 離子鍵: 晶格, 晶格能 (判大小)
- 金屬鍵: 電子海 (價帶, 傳導帶, 能階差)

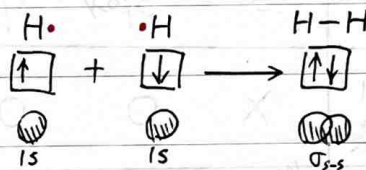
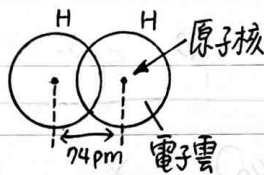
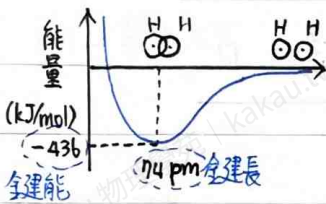
具有方向性

- 共價鍵: 鍵結電子(bp)/孤電子對(lp), 配位共價鍵, σ 鍵, π 鍵



2-2 價鍵理論——共價鍵結中的軌域重疊 (VBT)

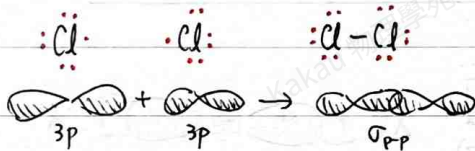
1. 單鍵



σ 鍵

• 頭碰頭

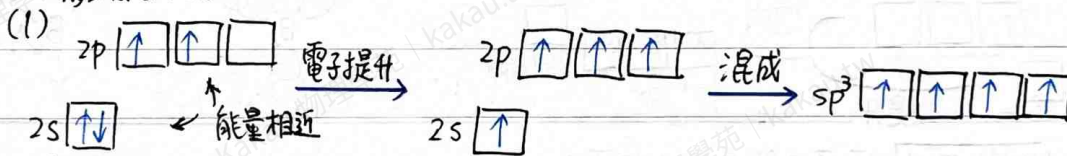
• 核間軸周圍
電子密度對稱



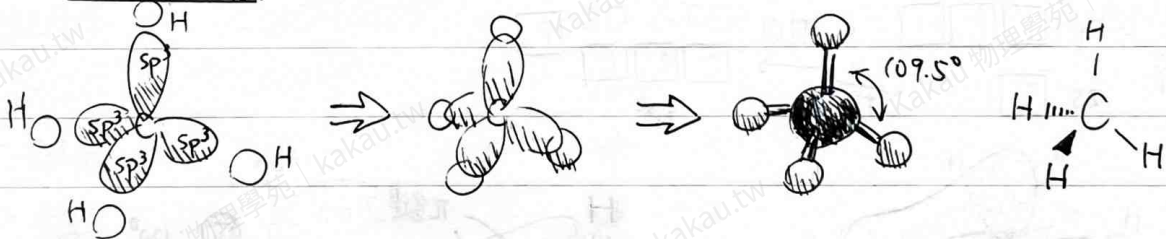
可解釋

2. 混成軌域與分子形狀

hybrid orbital

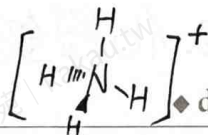
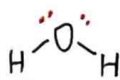
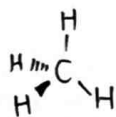


C的價電子組態

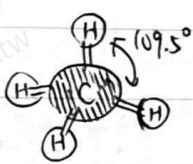


(2) 混成軌域	參與混成的原子軌域	混成軌域數目	圖示	幾何形狀	夾角
sp	$s \times 1 + p \times 1$	2		直線形	180°
sp^2	$s \times 1 + p \times 2$	3		平面三角形	120°
sp^3	$s \times 1 + p \times 3$	4		正四面體	109.5°
dsp^2	$s \times 1 + p \times 2 + d \times 1$	4		平面四邊形	90°
dsp^3	$s \times 1 + p \times 3 + d \times 1$	5		雙三角錐	$90^\circ, 120^\circ$
d^2sp^3	$s \times 1 + p \times 3 + d \times 2$	6		正八面體	90°

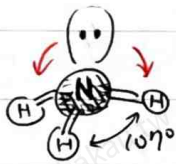
軌域能量高低: $p > sp^3 > sp^2 > sp > p$



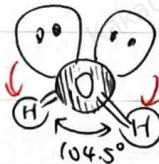
(3)



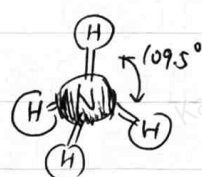
甲烷(正四面体)



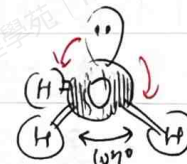
氨(角錐形)



水(角形)



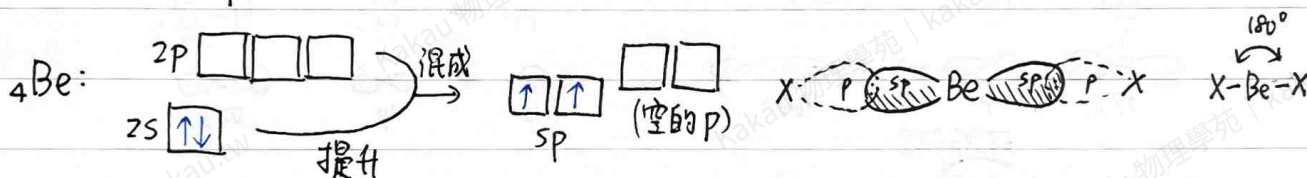
銨離子(正四面体)



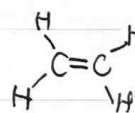
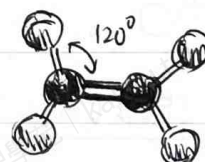
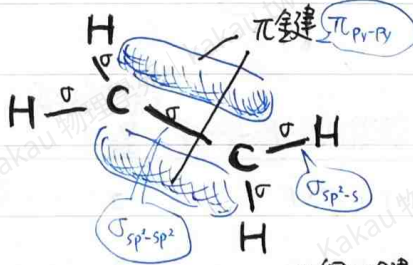
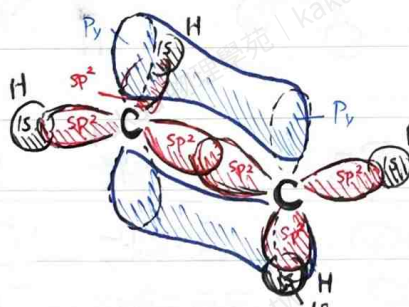
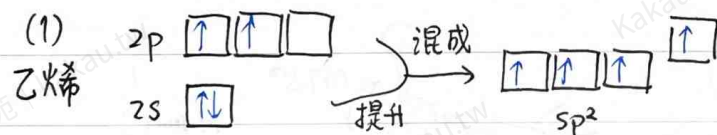
銨離子(角錐形)

(4) 第二週期元素之鹵化物與其混成軌域

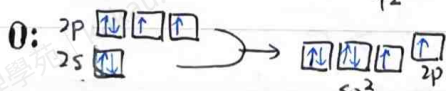
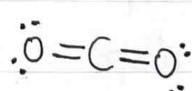
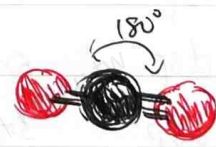
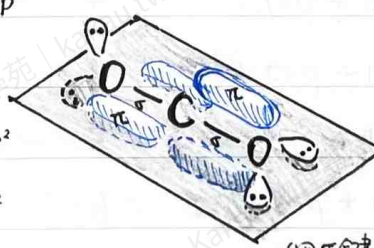
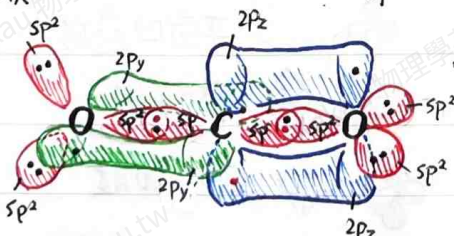
	LiX	BeX ₂	BX ₃	CX ₄	NX ₃	OF ₂	X ₂
中心原子混成軌域	s	sp	sp ²	sp ³	sp ³	sp ³	p
因電子提升增加σ鍵數	X	0	0	0	X	X	X



3. 雙鍵 $\sigma \times 1 + \pi \times 1$ 兩原子間共用4個電子



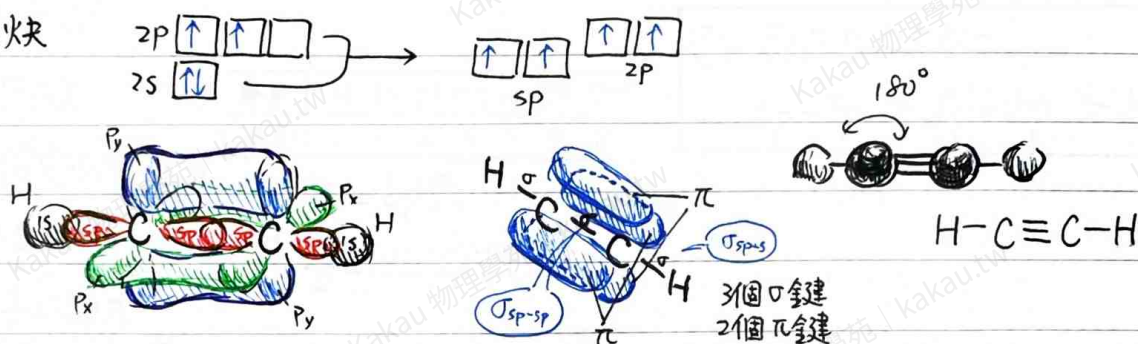
(2) 二氧化碳



2個σ鍵
2個π鍵

4. 參鍵

(1) 乙炔



(2) 一氧化碳

乙烷 C_2H_6

乙烯 C_2H_4

乙炔 C_2H_2

碳的混成軌域:

sp^3

sp^2

sp

分子維度

3D (立體)

2D (平面)

1D (直線)

$\angle\text{H-C-C}$

109.5°

120°

180°

C-C 鍵能

小

中

大

C-C 鍵長

長

中

短

C-C 鍵旋轉

可

否

否

(σ, π) 鍵數

(1, 0)

(1, 1)

(3, 2)

5. 共振



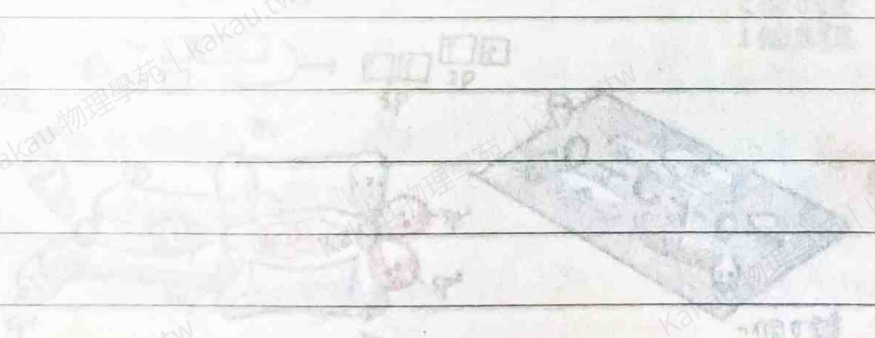
4. 共振 5. 共振

共振子問共角4倍平

共振 (面平) 0.5

(本面) 0.5

(1.2)



6. 價殼層電子對互斥理論 (Valence Shell Electron Pair Repulsion, VSEPR)

【方法】

1. 中心原子 A

原子	H	IA	IIA	IIIA	...	VIA	VIIA
價電子數	1	1	2	3	...	6	7

2. 算出價電子總數 N

$$3. N \div 8 = m \dots r \Rightarrow \begin{cases} m = \text{bp 數} \\ r = n = \text{lp 數} \end{cases}$$

* 分子以通式

AX_mE_n 表示

中心原子 鍵結原子 孤對電子

4. 特殊:

(1) N is odd: 先借一顆 e^- , determine 完再拿走.

(2) 酸分子: 完全解離再 determine.

(3) 共價網狀晶體: 找出單元體再 determine.

【例】



$$N = 2 + 7 + 7 = 16$$

$$16 \div 8 = 2 \dots 0$$

$$\Rightarrow \begin{cases} bp = 2 \\ lp = 0 \end{cases} \} 2$$

Be 混成軌域: sp



$$N = 5 + 6 + 6 = 17 (+1) = 18$$

$$18 \div 8 = 2 \dots 2$$

$$\Rightarrow \begin{cases} bp = 2 \\ lp = 1 \end{cases} \} 3$$

N 混成軌域: sp^2

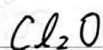


$$N = 4 + 6 \times 4 + 4 = 32$$

$$32 \div 8 = 4 \dots 0$$

$$\Rightarrow \begin{cases} bp = 4 \\ lp = 0 \end{cases} \} 4$$

Si 混成軌域: sp^3

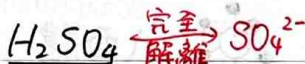


$$N = 7 + 7 + 6 = 20$$

$$20 \div 8 = 2 \dots 4$$

$$\Rightarrow \begin{cases} bp = 2 \\ lp = 2 \end{cases} \} 4$$

O 混成軌域: sp^3



$$N = 6 \times 5 + 2 = 32$$

$$32 \div 8 = 4 \dots 0$$

$$\Rightarrow \begin{cases} bp = 4 \\ lp = 0 \end{cases} \} 4$$

S 混成軌域: sp^3

中心原子 混成軌域	m+n	(m,n)	AX_mE_n	V	圖示	形狀	鍵角	舉例
sp	2	(2,0)	AX_2	16		linear 直線形	180°	$BeCl_2$ CO_2 HCN CS_2 SCN^-
sp^2	3	(3,0)	AX_3	24		trigonal planar 平面三角形	120°	BF_3 NO_3^- CO_3^{2-} SO_3
		(2,1)	AX_2E_1	18		V-shaped 彎曲形、角形	$<120^\circ$	SO_2 O_3 NO_2^-
sp^3	4	(4,0)	AX_4	32		tetrahedral 四面體	109.5°	CH_4 SO_4^{2-} NH_4^+ $H_2PO_4^-$ ClO_4^- PO_4^{3-} XeO_4
		(3,1)	AX_3E_1	26		trigonal pyramid (三)角錐	$<109.5^\circ$	NH_3 PH_3 PCl_3 ClO_3^- SO_3^{2-} XeO_3
		(2,2)	AX_2E_2	20		V-shaped 彎曲形、角形	$<109.5^\circ$	H_2O ClO_2 OF_2 Cl_2O ClO_2
dsp^3	5	(5,0)	AX_5	40		trigonal bipyramidal 雙三角錐	120° 90°	PCl_5 PF_5 P_5
		(4,1)	AX_4E_1	34		see-saw 翹翹板形	$<120^\circ$ $<90^\circ$	SF_4 $TeCl_4$
		(3,2)	AX_3E_2	28		T-shaped T字形	$<90^\circ$	ClF_3 ICl_3 BrF_3
		(2,3)	AX_2E_3	22		linear 直線形	180°	I_3^- XeF_2 ICl_2^- HF_2^{2-}
d^2sp^3	6	(6,0)	AX_6	48		octahedral 八面體	90°	SF_6 SiF_6^{2-} PCl_6^-
		(5,1)	AX_5E_1	42		square pyramidal (四角錐形)	$<90^\circ$	IF_5 ICl_5 BrF_5
		(4,2)	AX_4E_2	36		square planar 平面四邊形	90°	XeF_4 BrF_4^- ICl_4^-

三中心四電子鍵理論
Three-center
four-electron
bond