

# **粒子物理學、核物理學、原子物理學、量子化學 與量子力學**

沈威宇

2025 年 2 月 10 日

# 目錄

第一章 粒子物理學 (Particle Physics)、核物理學 (Nuclear Physics)、原子物理學 (Atomic Physics)、量子化學 (Quantum Chemistry) 與量子力學 (Quantum Mechanics)	1
第一節 標準模型 (Standard Model, SM)	1
第二節 自然界的四種基本交互作用 (Four basic interactions in nature)	2
一、 強交互作用/強核力/強力/核力	3
二、 弱交互作用/弱力/弱核力	3
三、 電弱交互作用	3
第三節 核物理學 (Nuclear physics)	3
一、 核種	3
二、 原子量	4
三、 莫耳	4
四、 電子伏特 (Electron volt, eV)	4
五、 核子與電子質量	4
六、 原子與原子核的大小	5
七、 穩定原子核質子數和中子數關係	5
八、 衰變 (Decay)	6
(一) 三種自然放射線的比較	6
(二) 衰變 (Decay)	6
(三) 輻射曝露	7
(四) 放射衰變定律	8
(五) 平均壽命 (Mean life)	8
(六) 釷系/釷-232 (Thorium-232, Th-232) 的衰變鏈	8
(七) 錒系/錒-237 (Neptunium-237, Np-237) 的衰變鏈	9
(八) 鈾系/鈾-238 (Uranium-238, U-238) 的衰變鏈	9
(九) 錒系/鈾-235 (Uranium-235, U-235) 的衰變鏈	10

(十) 鈾-239 (Uranium-239, Pu-239)	10
(十一) 鈾-233 (Uranium-233, U-233) 的衰變鏈	10
(十二) 鈾-232 (Uranium-232, U-232)	10
(十三) 常見衰變的半衰期	11
九、 核分裂 (Nuclear fission)	11
(一) 核分裂反應	11
(二) 核分裂的原料	12
(三) 核電廠	13
十、 核融合 (Nuclear fusion)	13
(一) 核融合反應的條件	13
(二) 太陽的核融合反應	13
(三) 核融合的應用	13
十一、 原子核束縛能 (Binding energy, B.E.)	14
(一) 原子核束縛能	14
(二) 核子平均束縛能與質量數的關係	14
第四節 元素週期性	15
一、 元素週期表 (Periodic table)	15
二、 原子半徑 (Atomic radius)	16
(一) 原子半徑	16
(二) 不同元素的原子半徑比較	16
三、 熔沸點	16
四、 游離能 (Ionization energy, IE)	17
(一) 游離能	17
(二) 影響因素	17
(三) 不同元素同序游離能比較	18
(四) 同元素不同序游離能比較	18
五、 電子親和力 (Electron affinity, EA)	19
(一) 電子親和力	19
(二) 不同元素同序電子親和力比較	19
(三) 同元素不同序電子親和力比較	19
六、 電負度 (Electronegativity, EN)	20
(一) 電負度	20

(二) 不同元素同序電負度比較 . . . . .	20
(三) 電負度與鍵結 . . . . .	20
七、 金屬與非金屬 . . . . .	21
八、 原子容 . . . . .	21
九、 價 (US: Valence, UK: Valency) /價電子 (Valence electron) /價數 . . . . .	21
第五節 原子光譜 (Atomic spectrum) . . . . .	22
一、 光譜 . . . . .	22
(一) 光譜/光學頻譜 (Spectrum) . . . . .	22
(二) 原子光譜/特徵光譜 (Characteristic spectrum) . . . . .	22
(三) 原子發射光譜 (明線光譜) . . . . .	22
(四) 焰色 . . . . .	22
(五) 原子吸收光譜 (暗線光譜) . . . . .	23
二、 分子光譜 (帶狀光譜) . . . . .	23
(一) 電子能階 . . . . .	23
(二) 振動能階 . . . . .	23
(三) 旋轉能階 . . . . .	23
(四) 光譜類型 . . . . .	23
三、 氫原子光譜與波耳模型 . . . . .	23
(一) 巴耳末公式 (Balmer's formula) . . . . .	23
(二) 芮得柏公式 (Rydberg formula) . . . . .	23
(三) 氫原子光譜的系列譜線/光區 . . . . .	24
(四) 波耳模型 (Bohr Model) . . . . .	24
(五) 波耳模型之假設 . . . . .	24
(六) 氫原子電子躍遷能量 . . . . .	24
(七) 單電子離子 (似氫離子) 適用波耳模型之修正 . . . . .	25
(八) 波耳半徑 (Bohr radius) . . . . .	25
四、 激發電子 . . . . .	25
(一) 生命期 (lifetime) . . . . .	25
(二) 雷射/激光 (Light application by stimulated emission of radiation, Laser) . . . . .	25
第六節 原子軌域理論 . . . . .	25
一、 原子軌域 . . . . .	25
(一) 原子軌域 . . . . .	25

(二) 電子雲/電子密度圖 (electron density map)	26
二、 量子數	27
(一) 主量子數 (main quantum number)	27
(二) 角量子數 (azimuthal quantum number)	27
(三) 磁量子數 (magnetic quantum number)	28
(四) 軌域數目	28
(五) 自旋量子數 (spin quantum number)	28
(六) 可容納電子數	28
(七) 總自旋角動量量子數 (total spin angular momentum)	28
(八) 自旋多重度 (multiplicity)	28
(九) 總角動量量子數 (total angular momentum)	28
(十) 副殼層與軌域的名稱	28
三、 電子組態 (electron configuration)	28
四、 電子裝填原子軌域之原則	29
(一) 軌域能階	29
(二) 遞建原理 (aufbau principle)	29
(三) 包立不相容原理 (Pauli exclusion principle)	29
(四) 罕德最大自旋多重度定則 (Hund's rule)	29
(五) 異常穩定狀態	30
(六) 離子態之電子組態	30
五、 元素週期規則	30
六、 不同種粒子的能階比較	30
七、 元素週期表與電子組態之關係	31
第七節 量子論 (Quantum Theory) 與波粒二象性 (Wave-particle duality)	31
一、 黑體輻射 (Black body radiation) 與普朗克量子論	31
(一) 黑體輻射	31
(二) 普朗克 (Planck) 的量子論 (Quantum Theory)	32
(三) 普朗克定律 (Planck's law)	32
(四) 史蒂芬-波茲曼定律 (Stefan-Boltzmann Law)	32
(五) 維恩位移定律 (Wien's displacement Law)	32
二、 光電效應 (Photoelectric effect) 與愛因斯坦光量子論 (Light Quantum Theory)	32
(一) 外光電效應	32

(二) 內光電效應 . . . . .	32
(三) 雷納 (Lenard) 實驗 . . . . .	33
(四) 光量子論 . . . . .	33
三、 康普頓效應 (Compton effect) /康普頓散射 (Compton scattering) . . . . .	33
(一) 康普頓效應/康普頓散射 . . . . .	33
(二) 逆康普頓效應 . . . . .	34
四、 德布羅意的物質波學說 . . . . .	34
(一) 瓊森 (Claus Jönsson) 電子雙狹縫實驗 . . . . .	34
第八節 化學鍵結 (Chemical Bonding) . . . . .	34
一、 化學鍵 (Chemical bond) . . . . .	34
(一) 化學鍵 . . . . .	34
(二) 鍵能與分子間作用力能量比較 . . . . .	34
二、 共價鍵 (Covalent bond) . . . . .	34
(一) 路易斯的八隅體規則 (Octet rule) . . . . .	34
(二) 單中心原子分子路易斯電子點式判斷法 . . . . .	35
(三) 不符合八隅體原則的分子 . . . . .	35
(四) 形式電荷 (Formal charge, FC) . . . . .	35
(五) 離域 (Delocalized) 電子 . . . . .	35
(六) 典型 (Normal) 與配位 (Coordinate) 共價鍵 . . . . .	35
(七) 共價鍵鍵能比較 . . . . .	36
(八) 共價鍵鍵能比較 . . . . .	36
(九) 共振 (Resonance) . . . . .	36
三、 價鍵理論 (Valence bond theory, VB theory) . . . . .	36
(一) 鍵結軌域 . . . . .	37
(二) 鍵級 (Bond order) . . . . .	37
四、 混成軌域 (Hybrid orbital) . . . . .	37
(一) 混成條件 . . . . .	37
(二) 混成軌域種類 . . . . .	37
(三) 鍵結規則 . . . . .	38
五、 價殼層電子對互斥理論 (Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory, VSEPR Theory) . . . . .	38
(一) 單中心分子相同鍵結軌域鍵角比較原則 . . . . .	38

(二) 單中心分子的軌域與形狀預測 . . . . .	39
(三) 多中心原子分子形狀 . . . . .	39
六、 分子軌域理論 (Molecular Orbital Theory, MO Theory, MOT) . . . . .	39
(一) 原子軌域線性組合法 (Linear combination of atomic orbitals method, LCAO method) . . . . .	40
(二) 分子軌域類型 . . . . .	40
(三) 鍵級 . . . . .	40
七、 離子鍵 . . . . .	40
(一) 鍵能 . . . . .	40
(二) 離子晶體晶格能估計 . . . . .	40
八、 金屬鍵 . . . . .	41
(一) 金屬鍵強弱 . . . . .	41
九、 能帶理論 (Energy Band Theory) . . . . .	41
(一) 能帶結構 . . . . .	41
(二) 電洞 . . . . .	42
(三) 電致發光 . . . . .	42
(四) 絕緣體、半導體和導體 . . . . .	42
(五) 費米能階 (Fermi level) . . . . .	42
(六) 晶格結構對能帶的影響 . . . . .	42
(七) 溫度效應 . . . . .	42
(八) 摻雜 (Doping) 效應 . . . . .	42
(九) 內光電效應 . . . . .	42
(十) 光伏效應 . . . . .	43
(十一) 光伏電池 . . . . .	43
十、 鍵三角 (Bond triangle, Van Arkel-Ketelaar triangle) . . . . .	43
十一、 配位錯合物 (Coordination complex) . . . . .	43
十二、 不同化學鍵組成的物質 . . . . .	44
(一) 特性比較 . . . . .	44
(二) 共價分子 . . . . .	44
(三) 共價網狀固體 (Covalent network solid) . . . . .	44
(四) 離子晶體 . . . . .	44
(五) 金屬晶體 . . . . .	45

十三、 共價分子舉例 . . . . .	45
(一) 氫氧化物 . . . . .	45
(二) 氮氧化物 . . . . .	45
(三) 氯氧化物 . . . . .	46
(四) 硫氧化物 . . . . .	46
(五) 碳氧化物 . . . . .	46
第九節 分子間作用力 (Intermolecular forces) . . . . .	47
一、 極性 (Polarity) . . . . .	47
(一) 偶極矩 (Dipole moment) . . . . .	47
(二) 共價分子的極性 . . . . .	47
(三) 極性共價鍵 . . . . .	47
(四) 非極性分子 . . . . .	47
(五) 極性分子 . . . . .	47
(六) 極性大小判斷 . . . . .	47
(七) 極性的效應 . . . . .	47
二、 氫鍵 (Hydrogen bond) . . . . .	48
(一) 氫鍵 . . . . .	48
(二) 雙氫鍵 (Dihydrogen bond) . . . . .	48
(三) 氫鍵強度 . . . . .	48
(四) 分子間氫鍵 . . . . .	48
(五) 分子內氫鍵 . . . . .	49
三、 凡得瓦力 (Van der Waals forces) . . . . .	49
(一) 分類 . . . . .	49
(二) 凡得瓦力強度 . . . . .	50
四、 同類互溶 (Like-dissolve-like) 規則 . . . . .	50
五、 共價分子比較規則 . . . . .	50
(一) 沸點比較 . . . . .	50
(二) 熔點比較 . . . . .	51
(三) 芳香化合物 (Aromatic compound) . . . . .	51
(四) 氫化物 . . . . .	52
(五) 二聚體 . . . . .	53
(六) 第一週期 . . . . .	53



(七) 烴類 . . . . .	53
(八) 順丁烯二酸與反丁烯二酸 . . . . .	54
第十節 晶體 (Crystal) . . . . .	54
一、 分類 . . . . .	55
二、 晶胞 (Cell) /晶格 (Lattice) . . . . .	55
(一) 原始晶胞 (primitive cell) . . . . .	55
(二) 二維晶胞常見表示法 . . . . .	55
(三) 三維晶胞常見表示法 . . . . .	55
三、 晶格能 . . . . .	56
(一) 晶格能 (Lattice energy) . . . . .	56
(二) 水合能 (Hydration energy) . . . . .	56
(三) 波恩-哈伯循環 (Born-Haber cycle) . . . . .	56
四、 晶族 (crystal family)、晶系 (crystal system) 與晶格系 (lattice system) . . . . .	56
(一) 分類 . . . . .	56
(二) 金屬晶體立方晶族 . . . . .	56
(三) 離子晶體立方晶族 . . . . .	57
(四) 金屬晶體六方晶族 . . . . .	57
(五) 離子晶體堆積判斷 . . . . .	57
(六) 冰 . . . . .	58
第十一節 金屬 (Metal) . . . . .	58
一、 金屬光澤 . . . . .	58
二、 金屬的用途 . . . . .	58
三、 合金 (Alloy) . . . . .	58
(一) 金屬間化合物 . . . . .	58
(二) 金屬固溶體 . . . . .	59
(三) 合金的製造 . . . . .	59
(四) 常見合金 . . . . .	59
第十二節 發展史 . . . . .	59

# 第一章 粒子物理學 (Particle Physics)、核物理學 (Nuclear Physics)、原子物理學 (Atomic Physics)、量子化學 (Quantum Chemistry) 與量子力學 (Quantum Mechanics)

## 第一節 標準模型 (Standard Model, SM)

粒子	種類	世 代 (Generations)	反 粒 子 (Antiparticles)	色 (Colors)	總計
夸克 (Quark)	2	3	成對	3	36
輕子 (Lepton)	2	3	成對	無色	12
膠子 (Gluon) $g$	1	1	自身	8	8
W 玻色子 (W boson) $W$	1	1	成對	無色	2
Z 玻色子 (Z boson) $Z$	1	1	自身	無色	1
光子 (Photon) $\gamma$	1	1	自身	無色	1
希 格 斯 玻 色 子 (Higgs boson) $H$	1	1	自身	無色	1
總計					61

- 夸克：分為三代，包含正三分之二基本電荷的上 (Up, u)、魅 (Charm, c)、頂 (Top, t) 夸克，與負三分之一基本電荷的下 (Down, d)、奇 (Strange, s)、底 (Bottom, b) 夸克，每一味 (Flavor) 夸克都具有紅、綠及藍三種色的版本。夸克之反粒子為反夸克。
- 質子 (Proton, p)：二個上夸克與一個下夸克組成的粒子。
- 中子 (Neutron, n)：一個上夸克與二個下夸克組成的粒子。
- 核子 (Nucleon)：中子和質子的合稱。
- 強子 (Hadron)：夸克或反夸克通過強作用力綑綁在一起的複合粒子。

- 色荷 (Color charge)：強交互作用中一種類似電磁交互作用中電荷的荷，存在於夸克與膠子。
- 色禁閉 (Color confinement)：指夸克和膠子無法以單獨的形式存在於自然界，其中對於夸克又稱夸克禁閉 (Quark confinement)。
- 費米子 (Fermion)：所有夸克與輕子與任何由奇數個夸克或輕子組成的複合粒子。
- 重子 (Baryon)：由三個夸克或三個反夸克組成的複合粒子，自旋總是半整數。
- 輕子：不參與強交互作用、自旋為  $1/2$  的基本粒子。包括帶負或正基本電荷的：電子 (Electron)  $e^-$ 、正電子 (Positron)  $e^+$ 、繃子 (Muon)  $\mu^-$ 、反繃子 (Antimuon)  $\mu^+$ 、陶子 (Tauon)  $\tau^-$ 、反陶子 (Antitauon)  $\tau^+$ ；與電中性的微中子 (Neutrino) 與反微中子 (Antineutrino)：電子微中子  $\nu_e$ 、反電子微中子  $\bar{\nu}_e$ 、繃子微中子  $\nu_\mu$ 、反繃子微中子  $\bar{\nu}_\mu$ 、陶子微中子  $\nu_\tau$ 、反陶子微中子  $\bar{\nu}_\tau$ 。
- 玻色子 (Boson)：不是費米子的基本粒子。
- 規範玻色子 (Gauge boson)：作為交互作用媒介的玻色子。標準模型中的規範玻色子包含膠子，強交互作用的媒介、光子，作為電磁交互作用的媒介、W 玻色子與 Z 玻色子，作為弱交互作用的媒介。
- 純量玻色子 (Scalar boson)：自旋為零的玻色子，如希格斯玻色子。

## 第二節 自然界的四種基本交互作用 (Four basic interactions in nature)

力 (Force) 或交互作用 (Interaction)，即粒子間發生的造成粒子狀態改變的作用。

基本交互作用	相 對 強 度 (以兩質子相距 $2 \times 10^{-15}$ m 時的強核力為一)	作用範圍 (m)	提出者
強 (核) 力 (Strong force) / 強交互作用 (Strong interaction) / 核力 (Nuclear force)	1	$[0, 10^{-15}]$	1935 年湯川秀樹 (Yukawa Hideki)
電 磁 力 (Electromagnetic force)	$10^{-2}$	$[0, \infty]$	厄 斯 特 (Ørsted)、安 培 (Ampere)、法拉第 (Faraday)、馬克思威 (Maxwell) 等
弱 (核) 力 (Weak force) / 弱交互作用 (Weak interaction)	$10^{-13}$	$[0, 10^{-18}]$	1934 年費米 (Fermi)
重力 (Gravity)	$10^{-38}$	$[0, \infty]$	1687 年牛頓 (Newton)

## 一、 強交互作用/強核力/強力/核力

強子間的交互作用力，將夸克或反夸克結合成強子、將核子結合成原子核，作用範圍小，力大於電磁力而小於重力。一般質子或中子裡，大部份的質能是以強交互作用場能量的形式存在，夸克只提供了 1% 的質能。

## 二、 弱交互作用/弱力/弱核力

弱力是由玻色子的發射或吸收所造成的，非接觸力，作用範圍較強力小，力小於電磁力。這種發射中最有名的是  $\beta$  衰變。

## 三、 電弱交互作用

是電磁力與弱交互作用的統一描述，而這兩種作用都是自然界中四種已知基本力。雖然在日常的低能量情況下，電磁作用與弱作用存在很大的差異，然而在超過統一溫度，即數量級在 100 GeV 的情況下，這兩種作用力會統合成單一的電弱作用力。

# 第三節 核物理學 (Nuclear physics)

## 一、 核種

- 原子序 (Atomic number,  $Z$ )：特定來源的原子之質子數。
- 質量數 (Mass number,  $A$ )：特定來源的原子之質子數  $Z$  與中子數  $N$  之和。
- 核種 (Nuclide)：一核種為一類質量數  $A$ 、原子序  $Z$  與能階 (Energy level) 均相同的原子。
- 核種/元素符號表示法：可將核種記為記作  ${}_Z^AX$ ，其中  $X$  為該核種所屬的元素的符號。 ${}_Z^AX$  符號可用於  $X$  為費米子 (Fermion) 時，對於夸克、強子或輕子， $A$  指質量數， $Z$  指電荷數。對於元素離子，又可在右上加以電荷，符號在印度—阿拉伯數字後。對於化合物的組分元素，又可在其右下加以該化合物中該組分元素的數量。
- 同位素 (Isotope)：指同一元素之下的不同核種。同位素有相似的化學性質與不同的物理性質。可使同位素離子射流通過質譜儀測量之。
- 元素 (Element)：一元素  $X$  為一類原子序  $Z$  相同的原子，記作  $X$  或  ${}_ZX$ 。
- 天然豐度 (Natural abundance,  $NA$ )：一元素的一同位素的天然含量占該元素全部天然含量之比例。
- 同量素 (Isobar)：原子量相同且原子序不同的原子。
- 同系物 (Homologue)：同系列 (Homologous series) 指結構與化學性質相似，相鄰成員的組成相差相同化學單元的一系列化合物，常為有機化合物。如直鏈烷烴系列、直鏈飽和一元伯醇系列。同系列中的化合物互為同系物。
- 同素異形體 (Allotropy)：指由相同的化學元素組成，而結構形態卻不相同的單質。
- 同分異構物 (Isomer)：指擁有相同分子式，但結構式卻不相同的多種分子。

## 二、 原子量

- IUPAC 相對原子質量 (Relative atomic mass) 1961 年起新定義：特定來源的元素的相對原子質量是該元素每個原子的平均質量與  $^{12}\text{C}$  原子質量的  $\frac{1}{12}$  之比，無因次。
- 過去對原子量的定義：特定來源的元素的相對原子質量是該元素每個原子的平均質量與  $^1\text{H}$  原子質量之比。
- 原子量 (Atomic mass,  $m$ )：特定來源的原子，其原子量之數值為其質量與  $^{12}\text{C}$  原子質量的  $\frac{1}{12}$  之比，單位為道爾頓 (Dalton, Da) 或統一原子質量單位 (atomic mass unit, u, amu)，因次為質量。
- 平均原子量 (Average atomic mass)：以一元素的不同同位素的天然豐度為權重的原子量加權平均。週期表上，天然元素之原子量指平均原子量。
- 分子量 (Molecular mass)：分子式中各原子之原子量總和。
- 式量 (Formula mass)：實驗式中各原子之原子量總和。

## 三、 莫耳

- IUPAC 莫耳 (Mole) 新定義：1 莫耳的物質恰好包含  $6.02214076 \times 10^{23}$  個基本實體。
- IUPAC 莫耳舊定義：1 莫耳的物質包含的基本實體個數同 12.0000 克的碳-12 所包含的原子數量。
- 莫耳質量 (Molar mass)：每莫耳的質量，因次為質量除以物量。數值同式量（對於非分子）或分子量（對於分子）。
- 莫耳分率 (Mole fraction)：混合物中，某物質的莫耳分率等於混合物中該物質之莫耳數除以混合物中各物質之總莫耳數。
- 莫耳體積 (Molar volume)：每莫耳的體積，因次為長度的立方除以物量。STP 下氣體莫耳體積為 22.4 公升，NTP 下氣體莫耳體積為 24.5 公升。
- 體積莫耳濃度 (Volume molar concentration,  $C_M$ )：每公升數所包含某物質的莫耳數，單位 mol/L。

## 四、 電子伏特 (Electron volt, eV)

能量單位，等於電子電量乘以伏特，即  $1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$ 。

## 五、 核子與電子質量

電子質量  $m_e$ 、中子質量  $m_n$ 、質子質量  $m_p$ ：

$$u = \frac{1}{N_A} \text{g} = 931.5 \text{ MeV}/c^2 = 1.6606 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$m_e = 0.511 \text{ MeV}/c^2 = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg} = 0.000549 u$$

$$m_n = 1.6749 \times 10^{-27} \text{ kg} = 1.008665 \text{ u} = 1839m_e$$

$$m_p = 1.6726 \times 10^{-27} \text{ kg} = 1.007277 \text{ u} = 1836m_e$$

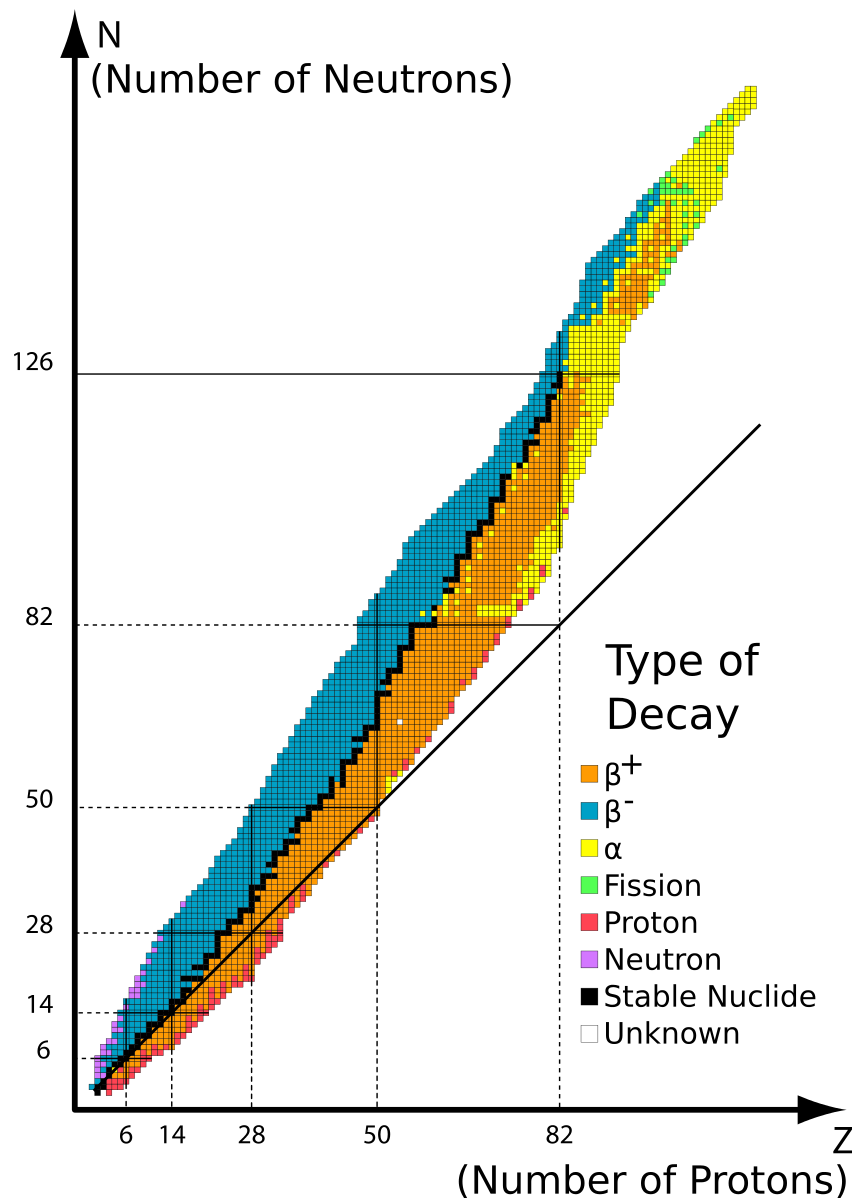
質子荷質比  $9.566 \times 10^7 \text{ C/kg}$ ，電子荷質比  $1.759 \times 10^{11} \text{ C/kg}$ 。

## 六、 原子與原子核的大小

- 原子直徑約  $0.3 \times 10^{-10}$  到  $3 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。氫原子最小，直徑約  $0.031 \text{ nm}$ ；氫原子次之，直徑約  $0.053 \text{ nm}$ ；銻原子最大，直徑約  $0.298 \text{ nm}$ 。
- 原子核直徑約  $1 \times 10^{-15}$  到  $1 \times 10^{-14} \text{ m}$ ；密度約  $10^{17} \text{ kg/m}^3$ 。氫核最小，直徑約  $1 \text{ fm}$ ；氦核次之，直徑約  $1.9 \text{ fm}$ ；鈾核直徑約  $7.4 \text{ fm}$ 。
- 原子核半徑  $R$ 、質量數  $A$ ， $R_0 \approx 1.2 \text{ fm}$ ：

$$R = R_0 A^{\frac{1}{3}}$$

## 七、 穩定原子核質子數和中子數關係



Napy1kenobi & Sjlegg, 2009.

質子數  $Z$ ，中子數  $N$ ：

- $Z < 20$ :  $N \approx Z$
- $Z > 20$ :  $N > Z$ ，因為原子核內靜電排斥力增加，需要更多中子增加強核力。

## 八、 衰變 (Decay)

### (一) 三種自然放射線的比較

	$\alpha$ 射線	$\beta$ 射線	$\gamma$ 射線	高能量中子束
本體	氦核	電子	0.01 奈米以下波長的電磁波	中子
電荷	+2e	-e	0	0
靜止質量	4 u	0.00055 u	0	1.008665 u
速度	$< 0.1c$	0.4 至 $0.6c$	$c$	
能量	最少	次少	次多	最多
游離氣體能力	強	中	弱	中
感光能力	弱	中	強	否
穿透能力	弱，紙片即可屏蔽	中，鋁箔或金屬板即可屏蔽	強，2 毫米厚鉛板難以完全屏蔽，足夠厚的鉛板可屏蔽	強，厚鉛板難以完全屏蔽，富含氫核者可屏蔽，如混凝土、水
電場中偏折	負極，小	正極，大	否	否

### (二) 衰變 (Decay)

- 母核 (Parent nucleus)：衰變前的發射性原子核。
- 子核 (Daughter nucleus)：衰變後的原子核。
- $\beta$  衰變：

$$n \rightarrow p + e^- + \bar{\nu}$$

中子轉變成質子；放出之電子稱  $\beta$  粒子，該射線稱  $\beta$  射線；反微中子質量極小（原先包立提出時以為沒有質量，實驗證實有之），有二分之一的自旋，其能量為  $\beta$  衰變放出之能量減去  $\beta$  粒子之能量，其中後者之最大值等於前者。

- $\gamma$  衰變： $\alpha$  或  $\beta$  衰變後的子核常處於不穩定 (meta-stable) 激發態，放出  $\gamma$  射線躍遷到較低能量的狀態。原子核躍遷的能量可達 MeV 量級，為  $\gamma$  射線範圍；電子躍遷的能量僅約 eV 量級，範圍為紅外線到紫外線。

- 自然衰變 (Spontaneous decay)：原子序大於 82 (鉛) 者皆具放射性，會自然衰變，其中天然存在者有 Ra, Ac, Th, Pa, U (半衰期  $>4.5 \times 10^9$  年)，原子序大於 92 稱超鈾元素 (Transuranics) 皆人工合成。
- 衰變鏈 (Decay chain)：一些原子核經衰變後之子核仍會自發衰變，需經過多次衰變才能形成穩定的原子核。
- 衰變的發生是一種機率性的過程，無法預測哪一個原子核、哪一個時刻會發生衰變，每一次的衰變都是獨立事件，其機率與其半衰期屬於原子核本身的特性，不受化學作用、溫度、壓力等影響。
- 放射性原子核的放射強度與實際所含該放射性原子核的密度有關，與其相與結合狀態無關。
- 半衰期 (Half-life)：母核數量減少一半所需的時間，常以  $\tau$  或  $T_{\frac{1}{2}}$  表示，常用在放射性元素定年法 (Radiative dating)。

### (三) 輻射曝露

- 西弗 (Sievert, Sv)：輻射曝露等效劑量之單位，每公斤生物組織吸收一焦耳輻射能稱一西弗。
- 碘片：服用足夠量三十分鐘後可發生阻塞游離碘集入甲狀腺的功能，放射性碘由曝露環境吸入到甲狀腺約需要十到十二小時，故吸入後三到四小時服用碘片可阻擋約一半。日本福島核輻射災害時，日本政府以福島電廠半徑 30 公里內民眾為發放碘片對象。
- 口腔 X 光攝影：0.01 mSv/次。
- 中華民國核電廠界外年劑量法規限值 0.5 mSv/yr。
- 乳房 X 光攝影：0.7 mSv/次。
- 臺灣人接受天然背景輻射劑量：1.6 mSv/yr。
- 腸胃鋇劑攝影：8 mSv/次。
- 心臟冠狀動脈電腦斷層掃描：16 mSv/次。
- 輻射工作人員年劑量限值：20 mSv/yr。
- 全身一次急性曝露噁心、嘔吐：1000~2000 mSv。
- 鈷 60 遠隔治療：2000 mSv。
- 全身一次急性曝露致死：6000 mSv。
- 癌症放射治療總劑量：20000~100000 mSv。



#### (四) 放射衰變定律

放射性強度/活性 (activity)  $R$ ：指單位時間內衰變的原子核數，單位居里 (Curie) 為一克鐳的衰變率，約為  $3.7 \times 10^{10}$  衰變每秒，與母核數  $N$  呈正比。

放射衰變定律指出：

$$R = -\frac{dN}{dt} = \lambda N = \lambda N_0 e^{-\lambda t}$$

其中  $\lambda$  為衰變常數。

衰變常數  $\lambda$  乘以半衰期  $\tau$  等於  $\ln(2) \approx 0.693$ 。

#### (五) 平均壽命 (Mean life)

平均壽命  $\langle t \rangle$  定義為：

$$\begin{aligned}\langle t \rangle &= \frac{-\int_{\infty}^0 t \cdot N(t) dt}{N_0} \\&= -\lambda \int_{\infty}^0 t e^{-\lambda t} dt \\&= -\left( e^{-\lambda t} \left( t - \frac{1}{\lambda} \right) \right) \Big|_{\infty}^0 \\&= \frac{1}{\lambda}\end{aligned}$$

#### (六) 釷系/釷-232 (Thorium-232, Th-232) 的衰變鏈

原子核質量數為四的倍數。自然中存在。

1. Th-232  $\rightarrow$  Ra-228 (經  $\alpha$  衰變，半衰期：1.405 億年)
2. Ra-228  $\rightarrow$  Ac-228 (經  $\beta$  衰變，半衰期：5.75 年)
3. Ac-228  $\rightarrow$  Th-228 (經  $\beta$  衰變，半衰期：6.15 小時)
4. Th-228  $\rightarrow$  Ra-224 (經  $\alpha$  衰變，半衰期：1.91 年)
5. Ra-224  $\rightarrow$  Rn-220 (經  $\alpha$  衰變，半衰期：3.66 天)
6. Rn-220  $\rightarrow$  Po-216 (經  $\alpha$  衰變，半衰期：55.6 秒)
7. Po-216  $\rightarrow$  Pb-212 (經  $\alpha$  衰變，半衰期：0.145 秒)
8. Pb-212  $\rightarrow$  Bi-212 (經  $\beta$  衰變，半衰期：10.64 小時)

• 64%：

(i) Bi-212  $\rightarrow$  Tl-208 (經  $\beta$  衰變，半衰期：61 分鐘)

(j) Tl-208  $\rightarrow$  Pb-208 (經  $\beta$  衰變，半衰期：3.05 分鐘)

• 36%：

(i) Bi-212  $\rightarrow$  Po-212 (經  $\alpha$  衰變，半衰期：61 分鐘，36%)

(j) Po-212  $\rightarrow$  Pb-208 (經  $\alpha$  衰變，半衰期：0.3 微秒)

• Pb-208 (穩定)

### (七) 錒系/錒-237 (Neptunium-237, Np-237) 的衰變鏈

原子核質量數除以四餘一。自然中罕見。

1. Np-237  $\rightarrow$  Pa-233 (經  $\alpha$  衰變, 半衰期: 2,144 萬年)
2. Pa-233  $\rightarrow$  U-233 (經  $\beta$  衰變, 半衰期: 27 天)
3. U-233  $\rightarrow$  Th-229 (經  $\alpha$  衰變, 半衰期: 15.68 萬年)
4. Th-229  $\rightarrow$  Ra-225 (經  $\alpha$  衰變, 半衰期: 7,340 年)
5. Ra-225  $\rightarrow$  Ac-225 (經  $\beta$  衰變, 半衰期: 14.9 天)
6. Ac-225  $\rightarrow$  Fr-221 (經  $\alpha$  衰變, 半衰期: 10.0 天)
7. Fr-221  $\rightarrow$  At-217 (經  $\alpha$  衰變, 半衰期: 4.8 分鐘)
8. At-217  $\rightarrow$  Bi-213 (經  $\beta$  衰變, 半衰期: 32.3 毫秒)
9. Bi-213  $\rightarrow$  Po-213 (經  $\alpha$  衰變, 半衰期: 45.6 分鐘)
10. Po-213  $\rightarrow$  Pb-209 (經  $\alpha$  衰變, 半衰期: 4.2 微秒)
11. Pb-209  $\rightarrow$  Bi-209 (經  $\beta$  衰變, 半衰期: 3.25 小時)
12. Bi-209 (穩定)

### (八) 鈾系/鈾-238 (Uranium-238, U-238) 的衰變鏈

原子核質量數除以四餘二。自然中存在。

1. U-238  $\rightarrow$  Th-234 (經  $\alpha$  衰變, 半衰期: 4.468 億年)
2. Th-234  $\rightarrow$  Pa-234m (經  $\beta$  衰變, 半衰期: 24.1 天)
3. Pa-234m  $\rightarrow$  U-234 (經  $\beta$  衰變, 半衰期: 1.17 分鐘)
4. U-234  $\rightarrow$  Th-230 (經  $\alpha$  衰變, 半衰期: 24.5 萬年)
5. Th-230  $\rightarrow$  Ra-226 (經  $\alpha$  衰變, 半衰期: 7,538 年)
6. Ra-226  $\rightarrow$  Rn-222 (經  $\alpha$  衰變, 半衰期: 1,600 年)
7. Rn-222  $\rightarrow$  Po-218 (經  $\alpha$  衰變, 半衰期: 3.8 天)
8. Po-218  $\rightarrow$  Pb-214 (經  $\alpha$  衰變, 半衰期: 3.1 分鐘)
9. Pb-214  $\rightarrow$  Bi-214 (經  $\beta$  衰變, 半衰期: 26.8 分鐘)
10. Bi-214  $\rightarrow$  Po-214 (經  $\beta$  衰變, 半衰期: 19.9 分鐘)
11. Po-214  $\rightarrow$  Pb-210 (經  $\alpha$  衰變, 半衰期: 164 微秒)
12. Pb-210  $\rightarrow$  Bi-210 (經  $\beta$  衰變, 半衰期: 22.3 年)

13. Bi-210  $\rightarrow$  Po-210 (經  $\beta$  衰變, 半衰期: 5 天)
14. Po-210  $\rightarrow$  Pb-206 (經  $\alpha$  衰變, 半衰期: 138.4 天)
  - Pb-206 (穩定)

### (九) 錒系/鈾-235 (Uranium-235, U-235) 的衰變鏈

原子核質量數除以四餘三。自然中存在。鈾-235 是今核電廠主要燃料。

1. U-235  $\rightarrow$  Th-231 (經  $\alpha$  衰變, 半衰期: 7.04 億年)
2. Th-231  $\rightarrow$  Pa-231 (經  $\beta$  衰變, 半衰期: 25.52 小時)
3. Pa-231  $\rightarrow$  Ac-227 (經  $\beta$  衰變, 半衰期: 3.28 萬年)
4. Ac-227  $\rightarrow$  Th-227 (經  $\beta$  衰變, 半衰期: 21.77 年)
5. Th-227  $\rightarrow$  Ra-223 (經  $\alpha$  衰變, 半衰期: 18.68 天)
6. Ra-223  $\rightarrow$  Rn-219 (經  $\alpha$  衰變, 半衰期: 11.43 天)
7. Rn-219  $\rightarrow$  Po-215 (經  $\alpha$  衰變, 半衰期: 3.96 秒)
8. Po-215  $\rightarrow$  Pb-211 (經  $\alpha$  衰變, 半衰期: 1.78 毫秒)
9. Pb-211  $\rightarrow$  Bi-211 (經  $\beta$  衰變, 半衰期: 36.1 分鐘)
10. Bi-211  $\rightarrow$  Tl-207 (經  $\alpha$  衰變, 半衰期: 2.14 分鐘)
11. Tl-207  $\rightarrow$  Pb-207 (經  $\beta$  衰變, 半衰期: 4.77 分鐘)
  - Pb-207 (穩定)

### (十) 鈾-239 (Uranium-239, Pu-239)

1. U-239  $\rightarrow$  Np-239 (經  $\beta$  衰變, 半衰期: 23.45 分鐘)
2. Np-239  $\rightarrow$  Pu-239 (經  $\beta$  衰變, 半衰期: 2.36 天)
3. Pu-239  $\rightarrow$  U-235 (經  $\alpha$  衰變, 半衰期: 24,110 年)
  - 進入錒系/U-235 的衰變鏈。

### (十一) 鈾-233 (Uranium-233, U-233) 的衰變鏈

1. U-233  $\rightarrow$  Th-229 (經  $\alpha$  衰變, 半衰期: 159,200 年)
  - 進入錒系/Np-237 的衰變鏈

### (十二) 鈾-232 (Uranium-232, U-232)

1. U-232  $\rightarrow$  Th-228 (經  $\alpha$  衰變, 半衰期: 68.9 年)
  - 進入釷系/Th-232 的衰變鏈。

### (十三) 常見衰變的半衰期

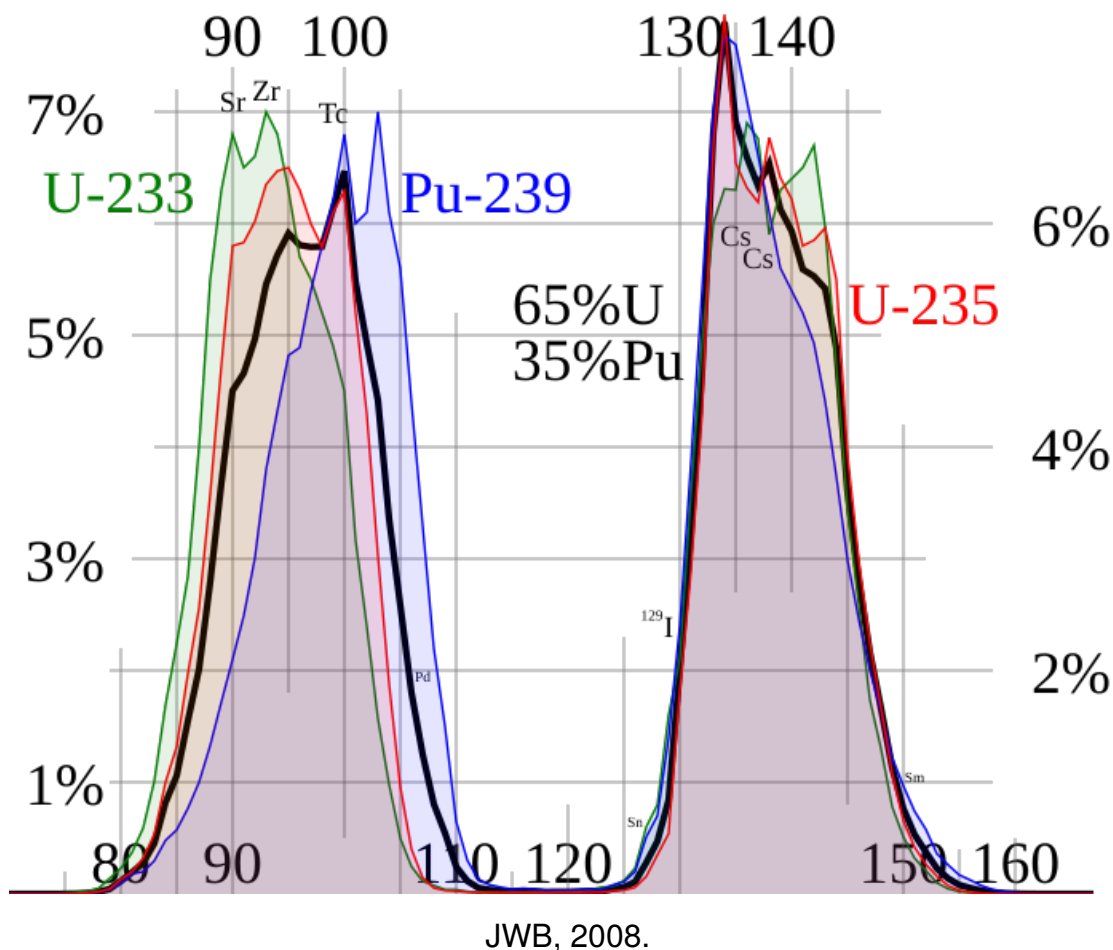
母核	子核	衰變形式	半衰期
自由中子	質子	$\beta$	615 秒，平均壽命 887 秒
$^{14}_6\text{C}$	$^{14}_7\text{N}$	$\beta$ 衰變	5730 年
$^{60}_{27}\text{Co}$	$^{60}_{28}\text{Ni}$	$\beta$ 衰變	5.27 年
$^{131}_{53}\text{I}$	$^{131}_{54}\text{Xe}$	$\beta$ 衰變	8.04 天
$^{190}_{78}\text{Pt}$	$^{186}_{76}\text{Os}$	$\alpha$ 衰變	$6.5 \times 10^{11}$ 年
$^{226}_{88}\text{Ra}$	$^{222}_{86}\text{Rn}$	$\alpha$ 衰變	1600 年

## 九、核分裂 (Nuclear fission)

核分量指一個原子核分裂成兩個較輕的原子核，反應後總質量減少釋出能量。

### (一) 核分裂反應

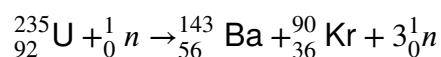
- 核分裂的反應物：由一中子轟擊一原子核為反應物。
- 慢中子/熱中子：約等於室溫下的氣體分子的速率，能量約 40 電子伏特，較高能量的快速中子轟擊原子誘發核分裂更有效。
- 核分裂的產物：核分裂時，分裂成兩個原子核，並放出快中子，產物每次並不相同，可觀察到在質量數-產量比圖一有兩個高峰的分布。



- 核分裂的核能：核分裂反應後總質量減少，服從愛因斯坦質能互換公式  $E = mc^2$  轉換成能量。
- 連鎖反應（Chain reaction）：核分裂產生的中子可用於參與其他核分裂反應，故核分裂可持續不斷地進行。

## (二) 核分裂的原料

- U-235 核分裂最高比例之反應之一為



質量約減少 0.1%，1 個 U-235 原子分裂放出的可用能量約 202.5 MeV  $\approx 3.24 \times 10^{11}$  J，即約 19.54 TJ/mol  $\approx 83.14$  TJ/kg，其中兩個分裂出的核共約有動能 169.1 MeV，中子約共有動能 4.8 MeV， $\gamma$  射線約有能量 7.0 MeV，另外又約 8.8 MeV 給反微中子逃逸而不可用。單位質量放出能量約是石油的 2M 倍、煤炭的 3M 倍。

- 天然鈾中 U-238 占 99.3%，U-235 占 0.7%。
- U-238 會吸收中子但不會核分裂，而是形成 U-239 的激發態，而後  $\beta$  衰變成 Np-239，再  $\beta$  衰變成 Pu-239。Pu-239 與 U-235 較易分離，U-238 與 U-235 則較難。
- 最常用的核分裂材料為 U-235，用於核電廠（濃度約 3%）、原子彈（Atomic bomb）等；次之為 Pu-239，用於原子彈等。

### (三) 核電廠

- 反應器/原子爐：內含燃料棒、減速劑、控制棒、冷卻劑。
- 燃料棒：U-235。
- 減速劑：重水或石墨，使快中子變成慢中子。
- 冷卻劑：水，吸熱蒸發。
- 控制棒：硼或鎘，可吸收中子，故用於控制反應速率。
- 發電機組：水受熱蒸發，推動渦輪機，帶動發電機發電。

## 十、核融合 (Nuclear fusion)

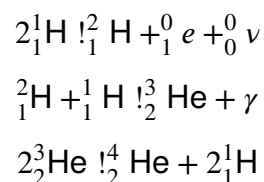
核融合指兩個原子核融合成一個較重的原子核，反應後總質量減少釋出能量。

### (一) 核融合反應的條件

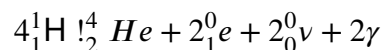
- 一千萬度以上的高溫，使核有足夠動能得以克服電斥力，此種溫度下所有電子均已遊離，形成核與電子檔混合體，稱等離子態或電漿。因為核融合需要此種高溫，故稱熱核反應。
- 很大的粒子密度，使碰撞機率增加。
- 足夠長的拘束時間。

### (二) 太陽的核融合反應

太陽的核融合反應為：



故淨反應為：



放出能量約 26.7MeV 或  $4.27 \times 10^{-12}$  J。

太陽每日約消耗  $5.13 \times 10^{16}$  kg 的氫融合成氦，放出約  $3.4 \times 10^{31}$  J 的能量，功率約  $3.9 \times 10^{29}$  W，每秒約有五十兆個微中子穿過人體，但微中子與其他物質交互作用極弱。

太陽之各核融合反應為逆  $\beta$  衰變反應。

### (三) 核融合的應用

- 氫彈 (Hydrogen bomb)：由小型原子彈開啟無控制核融合反應，其威力可達原子彈千倍。
- 能源：核融合無輻射汙染，碳排放亦遠低於燃燒化石燃料，故未來可能用於發電。目前主要嘗試使用氘核和氚核變成氦-4 核與中子，所需燃料氘和氚只需從海水提煉。

## 十一、 原子核束縛能 (Binding energy, B.E.)

### (一) 原子核束縛能

原子核內受有強力束縛，將所有核子分開所需加入的最小能量稱該原子核的束縛能。因加入的能量轉換為系統質量的增加  $\Delta m$ ，故  $B.E. = (\Delta m)c^2$ 。

設  $m_X$  為  ${}_Z^AX$  原子之質量， $m_H$  為氫原子的質量， $m_n$  為中子之質量，則  ${}_Z^AX$  原子核之束縛能 B.E. 為：

$$B.E. = (Zm_H + (A - Z)m_n - m_X)c^2$$

其中  $Zm_H$  與  $m_X$  均有  $Z$  個電子可抵銷。

以  ${}_2^4\text{He}$  為例， $m_H = 1.007825u$ ， $m_{He} = 4.002604u$ ， $m_n = 1.008665u$ ：

$$B.E. = (2 \times 1.007825u + 2 \times 1.008665 - 4.002604u)c^2 = 0.030376uc^2 = 28.30\text{MeV}$$

${}_Z^AX$  原子核的核子平均束縛能為其原子核束縛能除以其質量數。

如  ${}_2^4\text{He}$  中核子平均束縛能為

$$\frac{B.E.}{A} = \frac{28.30}{4}\text{MeV} = 7.075\text{MeV}$$

### (二) 核子平均束縛能與質量數的關係

若每個原子核中兩個核子之間的束縛能均同，則原子核束縛能應正比於  $\frac{A(A-1)}{2}$ ，故核子平均束縛能與質量數完全正相關，但實際上強力作用距離短，較遠的核子間交互作用和為斥力，故核子平均束縛能-質量數曲線在  ${}^{56}\text{Fe}$  的  $8.75\text{MeV}$  附近達到最大後開始緩降，到  ${}^{238}\text{U}$  時為  $7.6\text{MeV}$ 。

因此，質量數遠小於 62 的核融合放能，質量數遠大於 62 的核融合吸能，這解釋了為何當恆星核融合產生鐵後開始降溫。

## 第四節 元素週期性

### 一、 元素週期表 (Periodic table)

Group ▶	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18										
Period ▼																												
Nonmetals	1 H																	2 He										
Metals	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne										
	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar										
	19 K	20 Ca											21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
	37 Rb	38 Sr											39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
	55 Cs	56 Ba	La to Yb										71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
	87 Fr	88 Ra	Ac to No										103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
	s-block (plus He)		f-block	d-block									p-block (excluding He)															
Lanthanides			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb												
Actinides			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No												

Sandbh, 2023.

根據原子序排列，同族價電子數相同（除氦）、化學性質相似，同週期主量子數相同，共 7 週期 18 族 118 元素。

族：

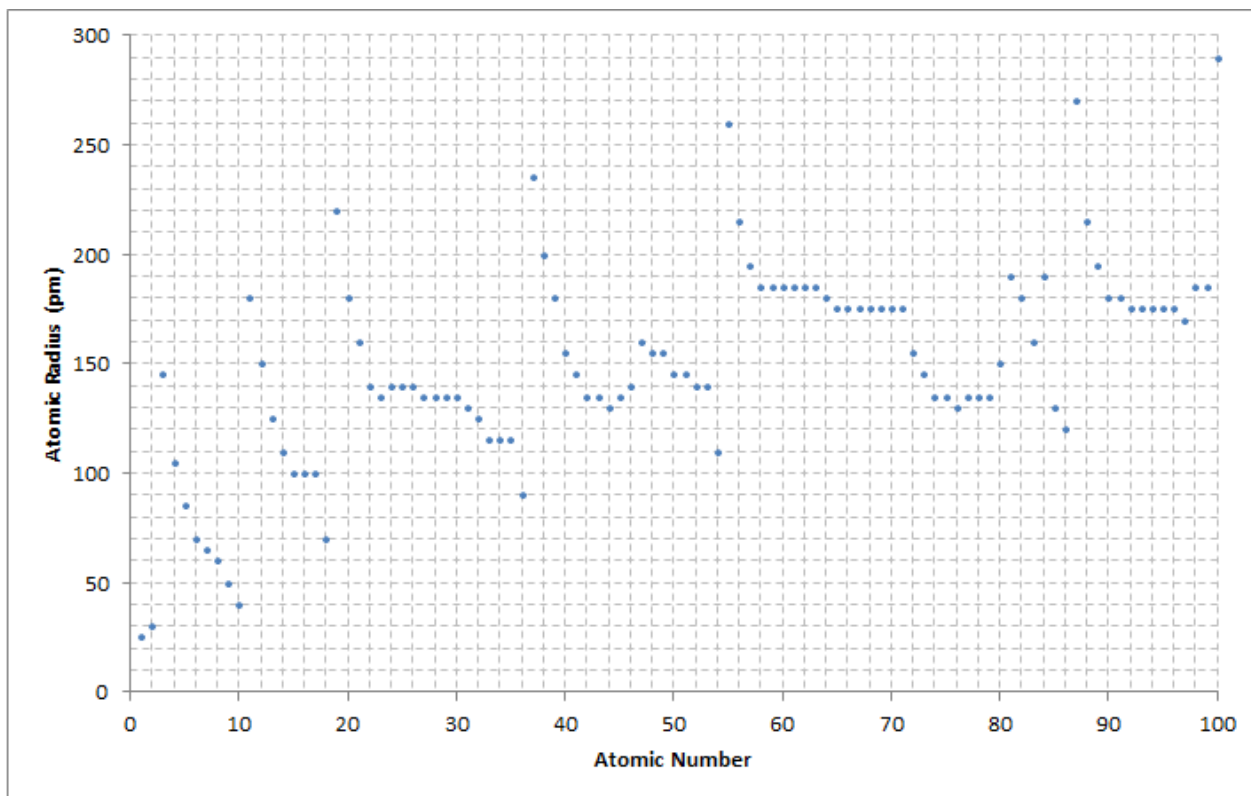
- 新式分類法：IUPAC 制定，由左至右編號 1 至 18。
- 舊式分類法：新式分類的 1 到 18 族依序為 IA, IIA, IIIB, IVB, VB, VIB, VIIB, VIIIB, VIIIB, VIIIB, VIIIB, IB, IIB, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA 族。

舊式分類法稱某 A 者稱主族元素，稱某 B 者稱過渡元素，鑷系與銅系元素稱內過渡元素。



## 二、 原子半徑 (Atomic radius)

### (一) 原子半徑



Dot145, 2010.

原子半徑通常指共價半徑與金屬半徑。共價半徑與金屬半徑分別指共價鍵或金屬鍵結之兩原子之原子核距離（核間距）之一半。原子核間距離可用 X 射線繞射法測得。共價單鍵之鍵長約等於兩原子半徑和。

凡得瓦半徑：元素分子晶體中相鄰未鍵結原子間距之一半。

### (二) 不同元素的原子半徑比較

- 同族者隨原子序增而增，同族週期增減一的影響約為同週期減增 0.5-1.5 個副殼層的影響。
- 同週期者隨原子序增而減，過渡元素不太符合，第十族反彈向上，第十二或十三族反彈向下。
- 同原子隨電子數增而增，增減一個電子的影響約為增減 1.25-2.25 個週期或副殼層的影響。
- 同電子數隨質子數增而減。
- 略可近似為：先看週期，週期大半徑大，中性次看質/電子數，多者半徑小，等電子數次看電荷，負越多半徑大。

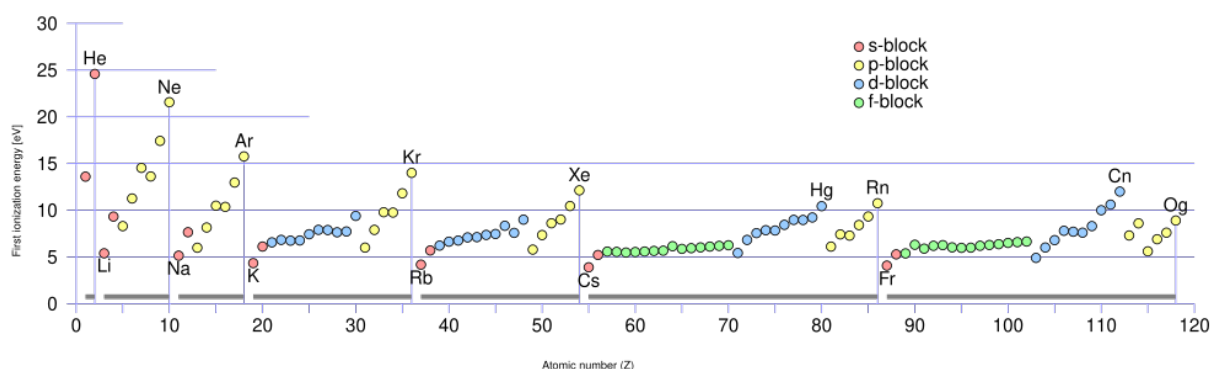
## 三、 熔沸點

第三週期元素熔沸點：

- 熔點：Si>Al>Mg>Na>S<sub>8</sub>>P<sub>4</sub>>Cl<sub>2</sub>>Ar
- 沸點：Si>Al>Mg>S<sub>8</sub>>Na>P<sub>4</sub>>Cl<sub>2</sub>>Ar

## 四、 游離能 (Ionization energy, IE)

### (一) 游離能



First ionization energies. Double sharp, 2021.

- 游離能：指氣體原子移去束縛力最弱的電子到無窮遠處所需之能量。非陰離子者，必大於零；陰離子者，稱電子親和力，另討論。
- 連續游離能：基態氣體原子，由外向內依序游離，第  $i$  個游離的電子的游離能為第  $i$  游離能 ( $IE_i$ )。未指定者，通常指  $IE_1$ 。如： $\text{Na(g)} + 496 \text{ kJ} \rightarrow \text{Na}^+(\text{g}) + \text{e}^-$ ，故 Na 之  $IE_1 = 496 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。
- 測定方法：在陰極射線管裝入少量氣體原子，加以電壓，測電流。若提高電壓到某一值時電流強度劇增，該電壓稱游離電位，所相當之能量即游離能，第一次電流劇增為  $IE_1$ ，以此類推。

### (二) 影響因素

- 週期愈大，電子離核愈遠，IE 愈小。
- 核電荷愈大，對電子束縛力愈大，IE 愈大。
- 電子組態全滿、半滿較穩定，增加 IE。
- 激發態 IE 較小。
- 遮蔽效應：內層電子會減弱原子對外層電子的吸引力，使 IE 降低。同一元素，每進一副殼層，游離能劇增，因遮蔽效應劇增。

### (三) 不同元素同序游離能比較

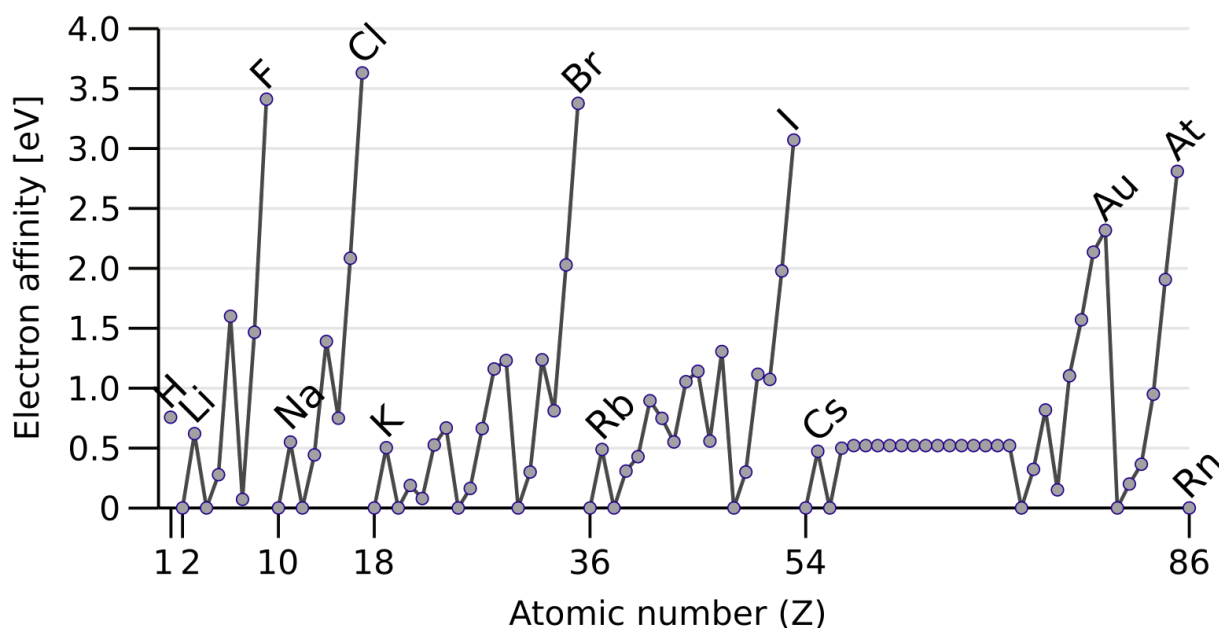
- 同族元素游離能隨原子序（週期）增而減，因外層電子離核較遠，且內層電子數較多（遮蔽效應）。
- 同週期元素游離能隨原子序增而增，因外層電子距核距差不大，但質子數增故核與電子吸引力增，但過渡元素增勢較緩且多例外。通常，族差一較週期差負一之游離能增加小。
- 令  $j = i + 1$ ，若游離同週期  $j$  個價殼層電子者前的最外副殼層能量高於游離  $i$  個價殼層電子者前的最外副殼層能量（包含不同副殼層之能階不同及填滿數量造成的穩定度差異），游離能  $j$  個價殼層電子者  $< i$  個價殼層電子者，即逆勢下降。如：
  - 同週期游離能二個價電子者  $>$  三個價電子者，因為  $ns^2$  較  $np^1$  穩定。
  - 二週期之  $IE_1$ 、 $IE_2$  及三週期之  $IE_1$  中，五個價電子者  $>$  六個價電子者，因為五個價電子之  $np$  副殼層半填滿，較穩定。
- He 為  $IE$  最大之元素；Cs 為自然界  $IE$  最小之元素。
- 第一列過渡元素：
  - $IE_1$ ：Zn 最大、Sc 最小、前九相近。
  - $IE_2$ ：Cu 最大、Sc 最小。
  - $IE_1$ ：Zn 最大、Sc 最小。

### (四) 同元素不同序游離能比較

- 因價電子數多斥力較大，游離最後填入的兩顆電子的  $IE$  大約正比於  $\frac{Q^+Q^-}{r}$ ，其中  $Q^+$  = 質子數， $Q^-$  = 當下之電子數，但對於該二電子不在同一副殼層者不適用。如：IIA 之  $\frac{IE_2}{IE_1} \approx 2$ ，IIIA 之  $\frac{IE_3}{IE_2} \approx \frac{3}{2}$ ，但 IIIA 之  $\frac{IE_2}{IE_1} \gg 2$ 。
- $\forall i < j, IE_i < IE_j$ （即包含  $EA < IE$ ）。
- 自半滿、全滿等穩定態游離電子者，較前一游離能劇增更多，自同情性氣體價電子者游離者較前一游離能劇增尤多。
- $IE_{i+1}$  對原子序之圖形略同  $IE_i$  對原子序之圖形向原子序正向移一單位、能量正向移一些之圖形。

## 五、 電子親和力 (Electron affinity, EA)

### (一) 電子親和力



DePiep, 2012.

- 一原子  $EA_i$  為該原子的負  $i$  價離子放出一個電子變成負  $i - 1$  價離子所須吸收的能量， $EA_i$  可視為  $IE_{-i+1}$ 。電子親和力過去的定義為現今定義（以上所述之定義）之相反數。
- $EA$  多為正（放出電子須吸熱），但 2A 部分、8A 和 5A 部分（N 等）為負值（因軌域全滿或半滿）。
- 不論是否同一原子  $EA$  均小於  $IE$ ，因為  $IE$  最小之 Cs 的  $IE = 377 \text{ kJ/mol} > EA$  最大之 Cl 的  $EA = 349 \text{ kJ/mol}$ 。

### (二) 不同元素同序電子親和力比較

- $EA$  在週期表上的趨勢略同  $IE$ 。連續電子親和力一次向原子序移負一單位、能量向負移一些。但同族週期增之電子親和力無明顯減勢。以  $EA_1$  為例，同週期中，1A 正，2A 降（第一二週期負），3、4A 升，5A 降（第一週期負），6A 次大，7A 最大，8A 負。
- 大略趨勢：在元素週期表上，1/原子半徑、電負度、游離能均為右上大左下小之趨勢。
- $EA$  有氟斥效應。氟斥效應指第三週期半徑較小，電子間斥力較大，故  $EA: \text{Cl} > \text{F} > \text{Br} > \text{I}$ 、 $\text{S} > \text{O}$ ；鍵能： $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{F}_2 > \text{I}_2$ 。

### (三) 同元素不同序電子親和力比較

略同  $IE$ ，將  $EA_i$  視為  $IE_{-i+1}$ ，同一原子  $\forall i < j$ ， $IE_i < IE_j$ 。

## 六、電負度 (Electronegativity, EN)

### (一) 電負度

Periodic table of electronegativity using the Pauling scale																		
→ Atomic radius decreases → Ionization energy increases → Electronegativity increases →																		
Group →	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
↓ Period																		
1	H 2.20																	He
2	Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne
3	Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar
4	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00
5	Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.6	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe 2.60
6	Cs 0.79	Ba 0.89	*	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.20	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 1.62	Pb 1.87	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn 2.2
7	Fr 0.7	Ra 0.9	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
* Lanthanoids			La 1.1	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.2	Gd 1.2	Tb 1.1	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.1	Lu 1.27	
** Actinoids			Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.38	Np 1.36	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr 1.3	

DMacks, 2013.

電負度指原子對鍵結電子之相對吸引力。1923 年，鮑林 (Pauling) 設定氟的電負度為 4.0 (電負度最大，最活潑非金屬)，以之為基準得其他之電負度。Cs 為自然界電負度最小 (0.7)，即最活潑金屬。密立坎之電負度公式：電負度等於第一游離能與第一電子親和力之和的二分之一。

### (二) 不同元素同序電負度比較

- 鈍氣除外，同週期的電負度略隨原子序增而增，同族的電負度略隨原子序增而減，即略為：鈍氣除外，愈右上電負度愈大、金屬性愈小、非金屬性愈大，反之亦然，即略同第一游離能趨勢但無因半滿或全滿軌域顛倒順序。過渡元素較不守此原則。
- 主族元素， $n$  週期  $m$  族元素電負度約在  $n - 1$  週期  $m - 2$  族電負度與  $m - 1$  族電負度之間。
- 第二週期電負度約恰為鋰為 1.0，A 族數每加一，電負度加 0.5。

### (三) 電負度與鍵結

- 非極性共價鍵 (Nonpolar covalent bond)：均等共用，電子在兩原子附近出現之機率相等。
- 極性共價鍵 (Polar covalent bond)：非均等共用，電子在兩原子附近出現之機率不等，出現機率高者略帶負電，為  $\delta^-$ ，反之略帶正電，為  $\delta^+$ 。

- 電負度差  $<0.4$  視為非極性共價鍵，電負度差  $<1.9$  且  $\geq 0.4$  視為極性共價鍵，餘者視為離子鍵。鍵兩側，電負度大者視為得到電子（氧化數減少），反之亦然。

## 七、 金屬與非金屬

- 金屬性（還原性）：在化學反應中原子、分子或離子失去電子的能力。金屬性愈大，氧化物愈鹼。
- 非金屬性（氧化性）：在化學反應中原子、分子或離子得到電子的能力。非金屬性愈大，氧化物愈酸。
- 另有定義金屬性為延展性、導電性（因自由電子流動）、導熱性（因自由電子碰撞）者，非金屬性反之，但趨勢同上之定義。
- 導電性：Ag 最大， $Ag > Cu > Au > Al > Fe$ ，Hg 最小。
- 氫氧化物水溶液酸鹼性：非金屬氫化物、氧化物溶於水為酸性，但氨溶於水為鹼性；金屬氫化物、氧化物、氫氧化物溶於水為鹼性；酸度略與電負度正相關。以第三週期為例：鈉、鎂溶於水得氫氧化物，為鹼；鋁不溶於水，氫氧化物為兩性；矽不溶於水，矽酸微酸；磷、硫、氯溶於水為酸。
- 類金屬：已知包括 B, Si, Ge, Sb, Te, Po。導電程度介於金屬與非金屬間，隨溫度（因高溫自由電子更多）與微量雜質占比增（與金屬相反，金屬因高溫陽離子振動加劇故電子傳遞不易，且雜質增導電減），加 3A 族元素可製成 p 型半導體，加 5A 族元素可製成 n 型半導體。

## 八、 原子容

一莫耳原子在固或液態的體積。第一週期 He  $>$  H<sub>2</sub>。第二週期 8A 最大 1A 次之 3A 最小。三到六週期 1A 最大 8A 次之 3A 最小。不規律。

## 九、 價 (US: Valence, UK: Valency) /價電子 (Valence electron) /價數

- 使一個原子可有不同價數的定義：可以與二元氫化物中的元素結合的氫原子數，或與其氧化物中的元素結合的氧原子數的兩倍。
- 只取最大價數的定義（IUPAC 使用）：可與所考慮元素的原子、片段或該元素的原子可被取代的單價原子（最初為氫或氯原子）的最大數量。
- 價（數）以印度-阿拉伯數字表示，並不省略正號。
- 價軌域 (Valence orbital)：指價電子所在的軌域。

價電子判斷：

- 主族元素：最外主殼層之所有電子。
- 過渡元素：無簡單方法判斷。

## 第五節 原子光譜 (Atomic spectrum)

### 一、光譜

#### (一) 光譜/光學頻譜 (Spectrum)

指複色光經稜鏡分光後，依照光的頻率排列成之圖案。分為連續光譜 (Continuous spectrum)、發射光譜 (Emission spectrum) 與吸收光譜 (Absorption spectrum)。

#### (二) 原子光譜/特徵光譜 (Characteristic spectrum)

指原子發射光譜與吸收光譜，前者之明線與後者之暗線重合，各元素不同，可用光譜儀鑑定元素。外加磁場或電場會影響之。

#### (三) 原子發射光譜 (明線光譜)

由某元素之低壓氣體 ( $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$  atm) 經高壓放電管 ( $1 \times 10^4$  V) 放出之光，或某元素受熱燃燒之焰色光，經狹縫 (Slot) 與稜鏡 (Prism) 所得到的明線光譜。

#### (四) 焰色

主要來自電子躍遷，當加熱到高溫時，電子受到激發，回到基態時釋放特定波長的光，形成焰色。

- 鋰：深紅色或洋紅色
- 鈉：強烈的黃色
- 鉀：淺紫色
- 銣：紫紅色
- 銫：藍色
- 鈣：磚紅色
- 鋇：鮮紅色
- 鋇：黃綠色
- 銅：藍綠色
- 鐵：金黃色
- 鈷：白色到淡紫色 (微弱)
- 鎳：銀白色 (微弱)
- 鋁：幾乎無色
- 鉛：淡藍色 (微弱)
- 硼：黃綠色

## (五) 原子吸收光譜 (暗線光譜)

連續光譜通過某元素之低溫氣體後，經狹縫與稜鏡所得到的暗線光譜。

## 二、 分子光譜 (帶狀光譜)

除了原子既有的電子躍遷，各個原子核之間以及與電子之間的相互作用造成更多譜線，故略呈帶狀。明者又稱明帶光譜，暗者又稱暗帶光譜。第一組交互作用可依能量數量級降序分為三類：電子交互作用、振動交互作用和旋轉交互作用。

### (一) 電子能階

分子中的電子由於其運動而具有動能，並且由於原子核的吸引和電子相互排斥而產生位能，再加上原子核靜電互斥力所產生的位能一起構成了分子的電子能。

### (二) 振動能階

分子框架內原子核的運動會產生振動能階。

### (三) 旋轉能階

在氣相中，分子相對於它們的尺寸被廣泛分離，可以進行自由旋轉，具有量子化的旋轉能量。

### (四) 光譜類型

電磁輻射與這些分子能階的相互作用構成了電子光譜、可見光、紅外線 (IR) 和紫外線 (UV) 光譜、拉曼 (Raman) 光譜。第二組分子交互作用構成了核磁共振 (NMR) 光譜、電子自旋共振 (ESR) 光譜，以及核四極共振 (NQR) 光譜，前兩者分別是由原子核與電子的磁矩與外部磁場的相互作用所產生，後者是由於核電四極矩與周圍電子產生的電場相互作用所致，這種相互作用高度依賴原子核或電子所在的分子環境。

## 三、 氫原子光譜與波耳模型

### (一) 巴耳末公式 (Balmer's formula)

1885 年巴耳末提出氫原子光譜可見光區前四條譜線符合巴耳末公式：

$$\lambda = \frac{\lambda_0 \cdot n^2}{n^2 - 4}$$

其中  $\lambda_0 = 364.56 \text{ nm}$ ， $n = 3, 4, 5, \dots$ 。

### (二) 芮得柏公式 (Rydberg formula)

1888 年萊得柏提出氫原子所有譜線均符合芮得柏公式：

$$\frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

其中  $R_H$  稱為芮得柏常數 (Rydberg constant)，其值為  $1.0973731568527 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-1} = 1.0973731568527 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ； $n_1 \in \mathbb{N}$ ， $n_2 \in \mathbb{N} \cup \{\infty\}$ ， $n_1 < n_2$ 。



### (三) 氫原子光譜的系列譜線/光區

依發現者命名：

- 來曼 (Lyman) 系列： $n_1 = 1$ ，紫外光區
- 巴耳末 (Balmer) 系列： $n_1 = 2$ ，可見光區 (末為紫外光區)
- 帕申 (Paschen) 系列： $n_1 = 3$ ，紅外光區
- 布拉克 (Brackett) 系列： $n_1 = 4$ ，紅外光區
- 蒲芬德 (Pfund) 系列： $n_1 = 5$ ，紅外光區

每一系列，第一條光譜線為頻率最低者 (主量子數差最小)，最後一條為頻率最高者 ( $n = \infty$  回來)。

### (四) 波耳模型 (Bohr Model)

1913 年，波耳 (N. Bohr) 提出波耳模型 (只適用於氫原子，似氫離子，如  $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$  等，可修改之後用之，不適用於多電子者)。

### (五) 波耳模型之假設

- 第一假設：電子在某些特定軌道，稱定態 (stationary state)，即 (主) 殼層 (shell)，最內為  $n = 1$  或 L，向外每層  $n+ = 1$ 、大寫字母下一個，作橢圓周運動，此時不吸收或放出能量而成穩定態。
- 第二假設：在軌道中運動的電子的角動量大小  $L$  被量子化為正整數乘以約化普朗克常數 ( $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ )。
- 第三假設：電子在各軌道上具有特定能量，稱能階 (energy level)。電子由低能階躍遷 (transition) 到高能階吸收能量 (以熱、電或光)，以光即暗線光譜，反之以光子釋放能量，即明線光譜，其能量為兩能階之能階差  $E_{\text{high}} - E_{\text{low}}$ 。

### (六) 氫原子電子躍遷能量

氫原子游離成氫離子所需能量 ( $\text{H}(g) \rightarrow \text{H}^+(g) + e^-$  之  $\Delta H$ ) 即  $n = \infty$  與  $n = 1$  能階之能量差 (稱游離能)。

無電子躍遷之原子或無躍遷之電子稱基態 (ground state)，如  ${}_9F = (2, 7)$ ；有電子躍遷之原子或躍遷至較高能階之電子稱激發態 (excited state)，如  ${}_9F = (2, 6, 1)$ 。

最低能階之主量子數 (principal quantum number，又稱主殼層數)  $n = 1$ ，自內而外之能階依序增加一； $n = \infty$  時，游離，能量最高，其值為 0。最內主殼層稱 K，後依序為 L, M, N, ...。

電子能階之能量符合電子能階公式：

$$E_n = -\frac{k}{n^2}$$

其中  $k$  為氫原子的游離能， $= 2.18 \times 10^{-18} \text{ J/個} = 1312 \text{ kJ/mol} = 13.6 \text{ eV/個} = 313.6 \text{ kcal/mol}$ 。

電子躍遷之能量差符合公式：

$$\Delta E = k \left( \frac{1}{n_L^2} - \frac{1}{n_H^2} \right) \text{ J/個}$$

推導得

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{91.2} \left( \frac{1}{n_L^2} - \frac{1}{n_H^2} \right) = 1.097 \times 10^{-2} \left( \frac{1}{n_L^2} - \frac{1}{n_H^2} \right)$$

即芮得柏方程式。故波耳氫原子模型可解釋氫原子發射光譜之芮得柏方程式，即芮得柏方程式表示自  $n_2$  能階躍遷至  $n_1$  能階所放電磁波。其中  $n_i$  後發現代表主量子數。

### (七) 單電子離子（似氫離子）適用波耳模型之修正

如  ${}_2\text{He}^+$ ,  ${}_3\text{Li}^{2+}$  等單電子離子（似氫離子）：

$$E_n = -\frac{Z^2 k}{n^2}$$

其中  $Z$  為原子序。

### (八) 波耳半徑 (Bohr radius)

氫原子  $n = 1$  的半徑為波耳半徑  $a_0$ ，其餘者之半徑為  $n^2 a_0$ ：

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \approx 0.529 \text{ \AA}$$

其中  $\epsilon_0$  是真空介電常數， $\hbar$  是約化普朗克常數， $m_e$  是電子的質量， $e$  是電子的電荷。

## 四、 激發電子

激發電子之方法如：加熱、以電子撞擊、以光子撞擊。以電子撞擊者，可將部分能量（等於能階差的能量）給予躍遷。以光子撞擊者，需光子能量（ $E = hf$ ）剛好等於能階差才能激發，故有吸收光譜。普朗克常數  $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$ 。

能量幫浦：使物質空出基態進入激發態的手段。

### (一) 生命期 (lifetime)

停留在某一狀態的時間。典型激發態生命期多為幾  $10^{-9} \text{ s}$ ，生命期較長者（可能幾  $10^{-3} \text{ s}$ ），即去激發（de-excitation）延遲較久者，稱介穩狀態（metastable state）。

居量反轉（population inversion）：介穩態原子數較基態原子數。

### (二) 雷射/激光 (Light application by stimulated emission of radiation, Laser)

透過另外光子誘導介穩態躍遷到基態的原子較從基態躍遷到介穩態的原子多，放出單一波長的光，且所有光子有相同相位與偏振性可疊加，且狹窄集中。

## 第六節 原子軌域理論

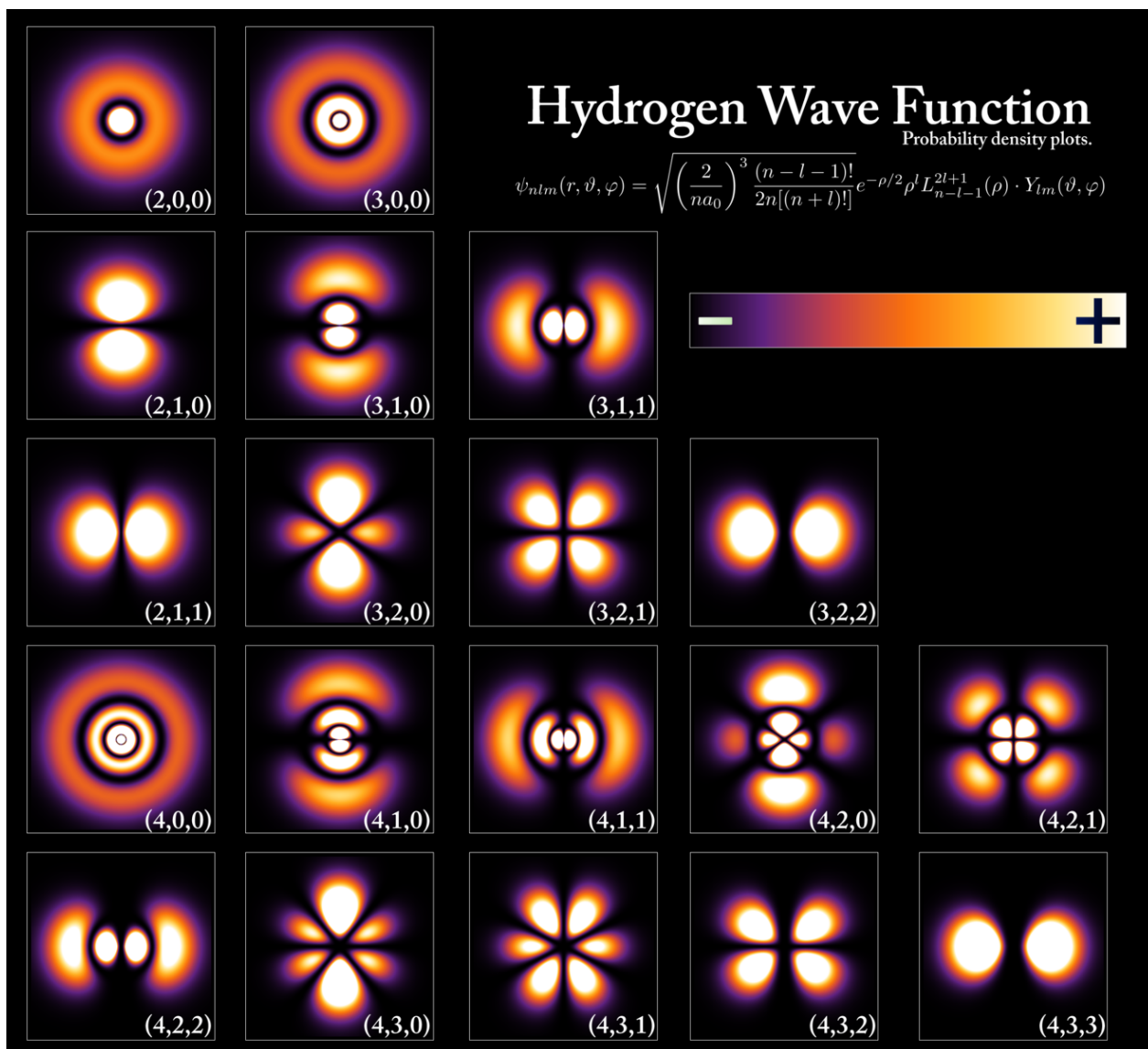
### 一、 原子軌域

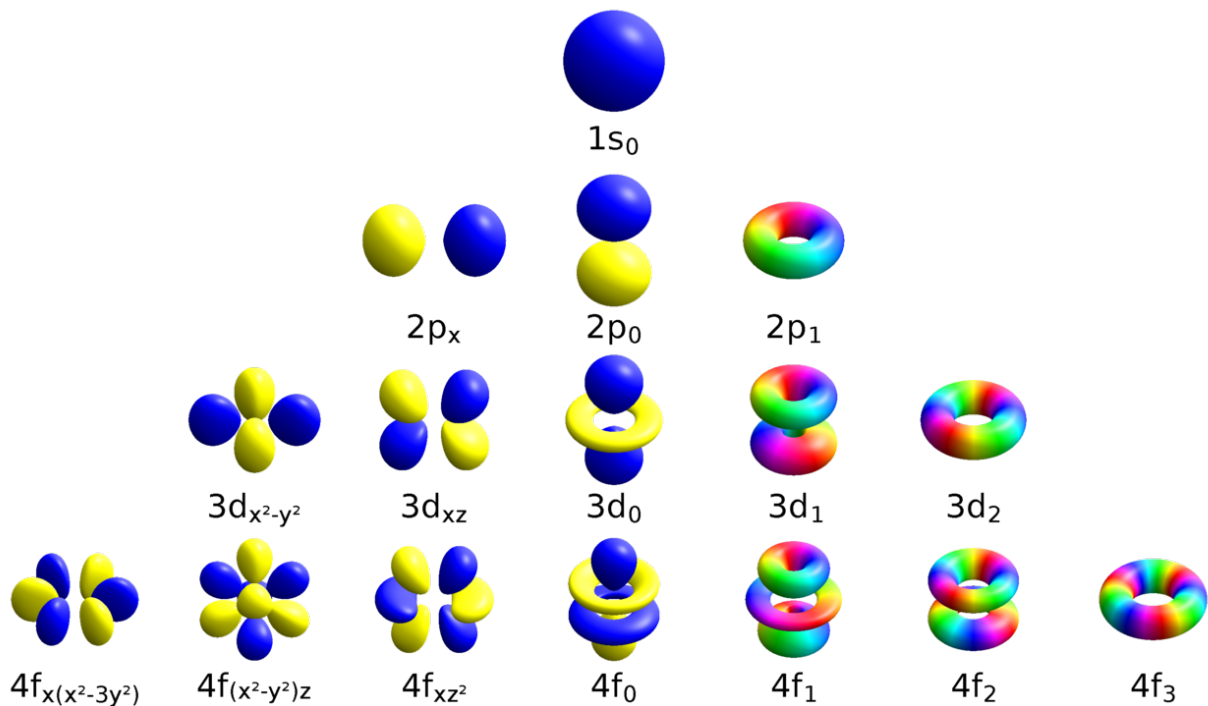
#### (一) 原子軌域

原子軌域理論指出電子運動軌跡無法預測，但可預測電子在空間中某一點的機率，即以薛丁格方程式預測機率波函數。

角量子數定義的副殼層與磁量子數定義的軌域均稱軌域，前者（給定  $n$ 、 $\ell$ ）定義軌域的種類，後者（給定  $n$ 、 $\ell$ 、 $m_\ell$ ）定義指定的單一軌域，即一個主殼層中一個副殼層中的一個位向。

## (二) 電子雲/電子密度圖 (electron density map)





Geek3, 2018.

將電子在原子核外出現機率高低以點狀之疏密表示。電子雲密度即電子在原子核外出現的機率。簡化成軌域形狀而非機率時，一般繪製電子在原子核外出現的 90%（或 95%）機率區間範圍的區域，其形狀由機率波函數給出。

電子出現機率以節點（電子雲密度為零處）作為分層，每一層均為一上升下降之機率函數圖形，峰值向內逐層遞減，其中軌域中機率最大處必在最外層，故同角量子數與磁量子數下主量子數愈大，機率最大值處愈靠外。

1s 軌域 90% 邊界半徑 140 pm、95% 邊界半徑 160 pm、機率最大之處為距原子核 52.9 pm。僅 s 軌域的電子分布機率沒有方向性，其餘軌域均有方向性。

## 二、 量子數

### (一) 主量子數 (main quantum number)

主量子數  $n$  描述軌域的大小。決定（主）殼層 (shell) / 電子層名， $n = 1$  為 K、 $n = 2$  為 L，後依序遞增。

### (二) 角量子數 (azimuthal quantum number)

角量子數  $\ell$  又稱（軌域）角動量量子數 (orbital angular momentum quantum number)、副量子數，描述軌域的形狀。決定副殼層/亞電子層名（英文字母）， $\ell = 0$  為 s 軌域、 $\ell = 1$  為 p 軌域、 $\ell = 2$  為 d 軌域、 $\ell = 3$  為 f 軌域、 $\ell = 4$  為 g 軌域，後依序遞增。

角量子數服從：

$$\ell \in \{x \in \mathbb{N} \mid x < n\}$$

### (三) 磁量子數 (magnetic quantum number)

磁量子數  $m_\ell$  描述電子產生的磁場方向，即軌域的位向。在角量子數  $\ell$  的軌域中，有不同位向的軌域，由磁量子數決定，且在沒有外加磁場或電場下，它們的能量均相同。磁量子數服從：

$$m_\ell \in \{x \in \mathbb{Z} \mid |x| \leq \ell\}$$

### (四) 軌域數目

$$\text{角量子數 } \ell \text{ 之副殼層的軌域數目} = \text{其位向種數} = |\{m_\ell\}| = 2\ell + 1$$

$$\text{主量子數 } n \text{ 之軌域數目} = n^2$$

### (五) 自旋量子數 (spin quantum number)

自旋量子數  $m_s$  又稱旋量子數，描述電子自旋狀態， $= \pm \frac{1}{2}$ ，或可用  $\uparrow$ 、 $\downarrow$  分別表示正方向與逆方向，即順時針與逆時針或 N 極在上與在下。

### (六) 可容納電子數

因自旋量子數  $= \pm \frac{1}{2}$ ，故一個軌域可容納兩個電子、一個副殼層的可容納電子數  $= 2(2\ell + 1)$ 、主量子數為  $n$  之殼層可容納電子數  $= 2n^2$ 。

### (七) 總自旋角動量量子數 (total spin angular momentum)

總自旋角動量量子數  $S$  等於軌域中各電子的自旋量子數和。

### (八) 自旋多重度 (multiplicity)

$$\text{一個副殼層的自旋多重度} = 2S + 1 = \text{不成對電子的數量} + 1$$

### (九) 總角動量量子數 (total angular momentum)

$$\text{總角動量量子數 } J = \ell + S$$

### (十) 副殼層與軌域的名稱

主量子數、角量子數、磁量子數描述核外電子的分布，自旋量子數描述電子的自旋，故一個副殼層的名稱為主量子數加上副殼層的英文字母，如 1s；一個軌域的名稱可記為  $(n, \ell, m_\ell)$ ；一個核外電子可記為  $(n, \ell, m_\ell, m_s)$ 。

## 三、 電子組態 (electron configuration)

電子組態：電子在能階中分布的表示法，一般指基態原子的電子排列方式。

$$\left[ \text{原子序 } Z, \text{可省略} \mid \text{元素符號 } X \mid \text{電荷數, } 0 \text{ 省略} \mid \text{基態/激發態, 基態可省略} \right]$$

電子組態依：「主量子數小者在前」、「主量子數相同，角量子數小者在前」之順序，寫下各副殼層及其中電子數，副殼層名稱以主量子數加上副殼層的英文字母表示，電子數以上標表示。

可在副殼層名稱上方以每個其中電子一個  $\uparrow$  或  $\downarrow$  的方式加註電子之自旋方向，有多個電子時，成對者先成對排於左起。

除惰性氣體外，若電子組態之前一定長度段等同於某惰性氣體基態的電子組態，則該段可改寫為 [該惰性氣體的元素符號]，價副殼層可分開寫各軌域。

電子組態又可簡寫為 (K 殼層電子數, L 殼層電子數, M 殼層電子數, ...)，主要用於前幾週期的元素。不同表示法比較：

$$\begin{aligned} [_{15}\text{P}] &= 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 \\ &= [\text{Ne}] 3s^2 3p^3 \\ &= (2, 8, 5) \\ &= [\text{Ne}] 3s^2 3p_x^1 3p_y^1 3p_z^1 \\ [_{20}\text{Ca}] &= 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 \\ &= [\text{Ar}] 4s^2 \\ &= (2, 8, 8, 2) \end{aligned}$$

## 四、 電子裝填原子軌域之原則

### (一) 軌域能階

單電子原子/離子，主量子數愈大軌域能階愈高；多電子原子/離子，如下（由左上而右下，由右上而左下，能階遞增）：

$$\begin{array}{ccccccc} 1s & & & & & & \\ 2s & 2p & & & & & \\ 3s & 3p & 3d & & & & \\ 4s & 4p & 4d & 4f & & & \\ 5s & 5p & 5d & 5f & \dots & & \\ 6s & 6p & 6d & \dots & & & \\ 7s & 7p & \dots & & & & \\ \vdots & \vdots & & & & & \end{array}$$

### (二) 遞建原理 (aufbau principle)

電子一個接一個進入最低能量（階）軌域。若違反者為激發態。

### (三) 包立不相容原理 (Pauli exclusion principle)

一個原子中，任兩個電子不會有完全相同的四個量子數，即一個軌域只能容納兩個自旋方向相反的電子。違反者不存在。

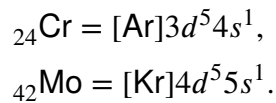
### (四) 罕德最大自旋多重度定則 (Hund's rule)

對於給定的電子組態，具有最大自旋多重度者的軌域具有最低的能量，即具有最多相同自旋方向電子者能量最低，故一副殼層已有電子且少於半填充，自旋相同者進入，半填充後才換相反自旋方向的電子進入。若違反者為激發態。

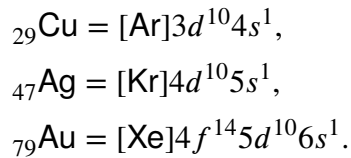
## (五) 異常穩定狀態

全滿/全空最穩定，半滿次穩定，口訣：逢四逢九，一五一十。亦有其他例外，通常主量子數愈大者，異常者愈多。

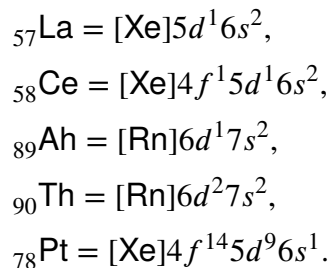
半滿者如：



全滿者如：



其他者如：



## (六) 離子態之電子組態

- 陰離子：遵循裝填原則。
- 陽離子：最外主殼層最外副殼層優先移去電子為原則。
- 典型元素（主族元素、A 族元素）若一離子與一原子電子數相同則電子組態相同。
- 過渡元素（B 族元素）若一離子與一原子電子書相同電子組態不必然相同，如： $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ar}]3d^6$ 、 $[\text{Cr}] = \text{Ar}3d^54s^1$ 。

## 五、 元素週期規則

- 族數 = 最高電子軌域的電子數
- 週期數 = 最高電子軌域的主量子數  $n$
- 主族元素（IA - VIIIA）： $s$ 、 $p$  軌域。 $n = \text{週期數}$ 。
- 過渡金屬（IB、IIB、IIIA - VIIB、VIII）： $d$  軌域。 $n = \text{週期數} - 1$ 。
- 鑷系元素（La - Lu）： $4f$  軌域。 $n = \text{週期數} - 2$ 。
- 錒系元素（Ac - Lr）： $5f$  軌域。 $n = \text{週期數} - 2$ 。

## 六、 不同種粒子的能階比較

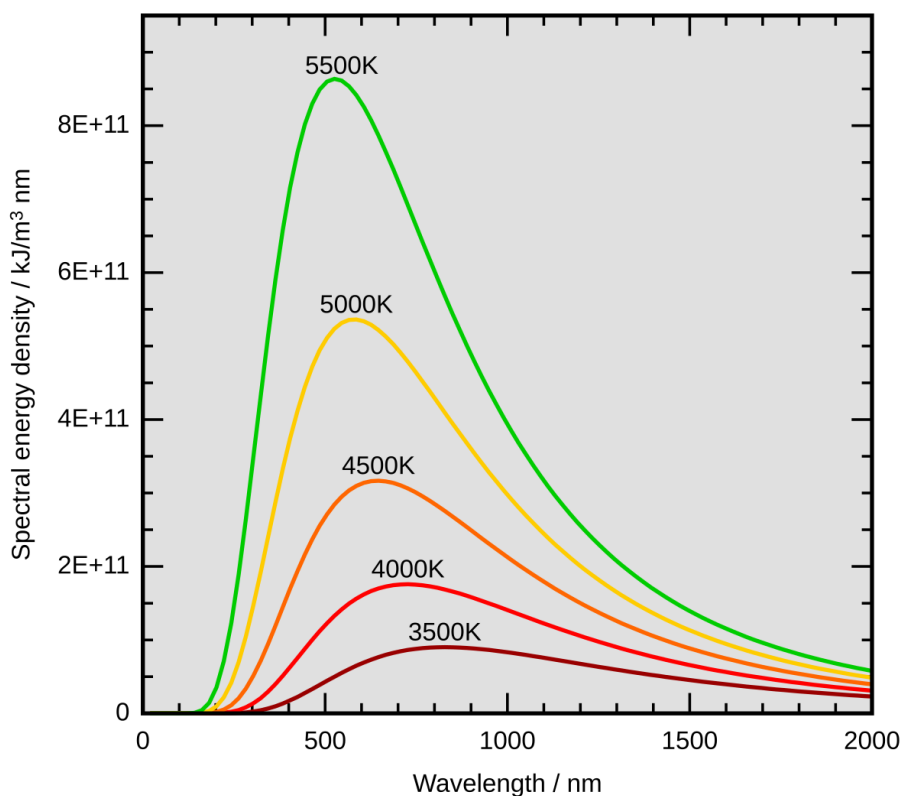
- 不同原子，同一軌域：原子序愈大，核引力愈大，能量愈低。
- 同一原子，不同電子數：電子愈多，半徑愈大，引力愈小，位能愈小，能量愈小。
- 有例外，如  ${}_7\text{N}$  之  $2p < {}_8\text{O}$  之  $2p$ ，因為軌域半滿。

## 七、 元素週期表與電子組態之關係

- 週期數等於主量子數。
- 典型元素價電子數與其 A 族數相同。
- 第一、二族及氦最後裝填電子的副殼層為  $ns$ ，稱 s 區。第十三到十八族除了氦最後裝填電子的副殼層為  $np$  稱 p 區。過渡元素及 Lu, Lr 最後裝填電子的副殼層為  $(n-1)d$ ，稱 d 區。內過渡元素除了 Lu, Lr 最後裝填電子的副殼層為  $(n-2)f$ ，稱 f 區。

## 第七節 量子論 (Quantum Theory) 與波粒二象性 (Wave-particle duality)

### 一、 黑體輻射 (Black body radiation) 與普朗克量子論



4C, 2006.

#### (一) 黑體輻射

- 熱輻射 (Thermal radiation)：具有內能的物體放出的輻射，為連續光譜，如白熾燈泡的光。
- 黑體 (Black body)：一個物體吸收落在它上面的電磁波輻射而完全沒有反射，並僅放出熱輻射。
- 有一小孔的空腔：入射輻射只能在空腔內不斷反射或被吸收，故近似黑體。



- 測量不同溫度時的黑體輻射波譜，該分布曲線為連續光譜，強度分布僅與溫度有關，溫度愈高，總能量愈高，即單位面積輻射功率 ( $\text{kW}/\text{nm m}^2$ ) 對波長 (nm) 的自零至無限大定積分愈大，其中當波長趨近零或無限大，輻射強度趨近於零，功率密度最大時的波長  $\lambda_{\text{max}}$  與絕對溫度  $T$  呈反比。

## (二) 普朗克 (Planck) 的量子論 (Quantum Theory)

1900 年普朗克提出振子振盪能量非連續的量子論，開創近代物理。

假設空腔腔壁有許多振子，為電偶極子，其各有振動頻率，可自輻射吸收能量及以輻射放出能量。振子的能量僅能為某一最小能量的整數倍，稱能量量子化，即  $E = nhf$ ，其中  $h$  為普朗克常數  $= 6.62607015 \cdot 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ， $f$  為頻率， $n$  為任意自然數。

## (三) 普朗克定律 (Planck's law)

描述任意溫度下，從一個黑體中發射出的電磁輻射的輻射率與頻率彼此之間的關係：

$$I_{\nu}(\nu, T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

其中： $I$  為功率密度，單位  $\text{J s}^{-1} \text{m}^{-2}$ ； $T$  為絕對溫度； $c$  為真空光速； $h$  為普朗克常數； $\nu$  為頻率，單位  $\text{s}^{-1}$ ； $k$  為波茲曼常數。

## (四) 史蒂芬-波茲曼定律 (Stefan-Boltzmann Law)

根據普朗克定律推導得總能量密度  $I_t$ ：

$$I_t = \int_0^{\infty} I_{\nu}(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi^5(kT)^4}{15c^3h^3}$$

## (五) 維恩位移定律 (Wien's displacement Law)

能量密度峰值之頻率與溫度之關係為：

$$\frac{T}{\nu_{\text{peak}}} \approx 2898 \mu\text{m} \cdot \text{K}$$

# 二、 光電效應 (Photoelectric effect) 與愛因斯坦光量子論 (Light Quantum Theory)

狹義上的光電效應指外光電效應，廣義上包含內光電效應。

## (一) 外光電效應

指在光的照射下，物質材料中電子逸出其表面成為光電子形成光電流的現象。常用於數位相機、光控電路元件、條碼掃描器等。

## (二) 內光電效應

電子吸收能量恰等於能隙的光子而從價帶躍遷到導帶。常用於太陽能發電。

### (三) 雷納 (Lenard) 實驗

1. 光電流產生若且唯若入射光頻率大於該物質的底線頻率 (threshold frequency)  $f_0$  (或  $f_c$ 、 $f_{in}$ )。若入射光頻率足夠即立即產生。不同物質有不同的  $f_0$ 。
2. 光電子的最大動能 (用截止電壓測量) 僅與入射光頻率相關。光電子最大動能  $K_{\max}$ 、入射光頻率  $f$ ：

$$K_{\max} \propto (f - f_0)$$

3. 光電流強度正比於光強度，其中光強度指單位時間單位面積接受到光的能量，單位  $\text{W/m}^2$ ，巨觀下符合古典電磁理論所預測電磁波能量密度正比於其振幅平方。

與古典電磁理論預測無論頻率只要照射足夠時間即可提供足夠能量產生光電流不符。

### (四) 光量子論

1905 年，愛因斯坦 (Einstein) 為解釋古典電磁理論無法解釋的外光電效應提出光量子論，主張：

1. 光有波粒二象性，粒子性指光由一個單位的能量團組成，稱光量子 (light quantum)，後稱光子 (photon)。
2. 光電效應交互作用過程中一個光子會把其全部能量轉移給一個電子。
3. 當且僅當入射光頻率夠大時，一個光子的能量才足夠使一個電子克服金屬的束縛而逸出。
4. 光的強度與單位面積光子數目呈正比。

光子能量  $E$ 、入射光頻率  $f$ 、光子動量  $p$ 、普朗克常數  $h$ 、光速  $c$ ：

$$E = hf = \frac{hc}{\lambda}$$

$$E(\text{eV}) = \frac{1240(\text{eV nm})}{\lambda(\text{nm})}$$

$$p = \frac{E}{c} = \frac{h}{\lambda}$$

紅光光子約 1.77eV，綠光光子約 2.25eV，紫光光子約 3.1eV。

使一個光電子逸出所需的最小能量稱該物質的功函數 (Work function)  $W$ ，未超過該能量則不發生光電效應。如鉀的  $W$  為 2.1 eV。

$$W = hf_0$$

一個光子的動能  $K$  整個被一個光電子吸收，定量用於脫離表面的束縛，剩餘則為其動能。電子吸收光子後，若沒有再發生碰撞，則具有最大的動能  $hf - W$ 。

$$E = W + K$$

## 三、 康普頓效應 (Compton effect) / 康普頓散射 (Compton scattering)

### (一) 康普頓效應/康普頓散射

光子失去能量波長變長。

## (二) 逆康普頓效應

光子獲得能量波長變短。

## 四、 德布羅意的物質波學說

認為任何具有動量的物體，均具有波粒二象性，其機率波，稱物質波，之波長，等於普朗克常數除以其動量。其中將電子的  $\lambda = \frac{h}{p}$  代入波耳的角動量量子化條件  $L = n\hbar$  得  $2\pi r = n\lambda$ ，其中  $r$  為電子繞核運動軌跡的曲率半徑，故電子為駐波。

### (一) 瓊森 (Claus Jönsson) 電子雙狹縫實驗

電子槍向雙狹縫射出電子，電子在光屏上呈現亮點，較少時看似隨機，呈現粒子性，待累積至上萬顆後類似光的雙狹縫干涉的圖形即慢慢顯現，呈現波動性。

## 第八節 化學鍵結 (Chemical Bonding)

化學鍵是使原子結合在一起的吸引力。

### 一、 化學鍵 (Chemical bond)

#### (一) 化學鍵

- 鍵能 (Bond energy)：打破鍵所須的能量（離子鍵為回到離子而非中性原子）。
- 鍵長 (Bond length)：鍵兩側原子之距離。
- 成鍵：吸引力和排斥力相同時，總位能最小，此時兩原子間距離為鍵長，位能較兩原子距離無限遠時減少的量為鍵能。若兩原子距離更遠則吸引力位能增加量大於排斥力位能減少量，若兩原子距離更近則排斥力位能增加量大於吸引力位能減少量。

#### (二) 鍵能與分子間作用力能量比較

- 共價鍵 (Covalent bonds)、離子鍵 (Ionic bonds)：150-400 kJ/mol
- 金屬鍵 (Metallic bonds)：50-150 kJ/mol
- 氫鍵 (Hydrogen bonds)：5-40 kJ/mol
- 凡得瓦力 (Van der Waals forces)：<5 kJ/mol

### 二、 共價鍵 (Covalent bond)

兩原子間共用價電子藉由原子核與共用電子對的靜電引力形成化學鍵。

#### (一) 路易斯的八隅體規則 (Octet rule)

除H、He 價電子二個化性最安定外，其餘元素價電子八個化性最安定。路易斯之時尚不知有電子互斥、形式電荷、共振結構等。

## (二) 單中心原子分子路易斯電子點式判斷法

- 以電負度小者作為中心原子，但 H 除外。
- 將各周圍原子與中心原子以單鍵相連。
- 剩餘電子以孤電子對 (lone pair, l.p.) 填滿周圍原子為八隅體。
- 仍有剩餘電子以 l.p. 填入中心原子。
- 若中心原子不足八隅體，則把周圍原子的 l.p. 變鍵結/共用電子對 (bonding pair, b.p.)，即多鍵，直到中心原子滿足八隅體。

## (三) 不符合八隅體原則的分子

- 中心原子在化合物中具有單顆未成對非共用電子，稱自由基 (radical)，一般為總價電子數為奇數的分子，如：NO 的 N 與 NO<sub>2</sub> 的 N。
- 中心原子在化合物中價電子不足八個，一般中心原子為不足四個價電子者，故無法形成四個典型共價鍵，如：BF<sub>3</sub>、BeCl<sub>2</sub>、BH<sub>2</sub>。
- 中心原子在化合物中價電子超過八個，一般中心原子為第三週期 (含) 以後 5A, 6A, 7A 族者，或極端情況下中心原子為第三週期 (含) 以後 8A 族者，如：PCl<sub>5</sub>、PF<sub>5</sub>、SF<sub>6</sub>、I<sub>3</sub>、XeF<sub>2</sub>。

## (四) 形式電荷 (Formal charge, FC)

是一種過分考慮共價性的計算方法。使用印度-阿拉伯數字表示，並不省略正號。

- 原子上的孤對電子被分配到該原子。
- 原子周圍每個鍵中的一半電子被分配給該原子。
- 形式電荷總和等於電荷數。

合理結構應為依以下規則最有利者：

- 形式電荷的絕對值之和越小越有利。
- 負形式電荷位於電負性越強的原子上越有利。
- 同種電荷距離越遠越有利。

## (五) 離域 (Delocalized) 電子

不局限於特定原子間的電子。或譯非定域電子。如共振結構中的離域鍵的電子與金屬鍵的自由電子 (電子海)。

## (六) 典型 (Normal) 與配位 (Coordinate) 共價鍵

- 典型共價鍵：兩原子各提供一個半填滿的軌域，且其中電子自旋相反。
- 配位共價鍵：一個原子提供全滿軌域 (即原本的孤對電子)，另一原子提供空軌域。在結構式上畫作指向受電子原子的箭號。形式電荷為正的原子與為負的原子的鍵通常為配位鍵，由前者配給後者。如 CO 具碳捐出電子給氧的共價鍵。

## (七) 共價鍵鍵能比較

鍵能：與鍵級、原子及鍵結軌域等有關，略為：

- 鍵級大者強。
- 同鍵級，受極性與鍵長影響，兩者影響大小順序不一定：
  - 電負度差愈大，極性愈大，鍵能愈強。
  - 鍵長愈短鍵能愈強，因靜電位能與距離呈反比。例外如氟斥效應：鍵能  $\text{Cl} > \text{Br} > \text{F} > \text{I}$ 。
  - 同鍵級、同原子，s 軌域占混成比例愈大，鍵能愈強，即，一側鍵結軌域相同下，鍵能依另一側鍵結軌域： $sp > sp^2 > sp^3 > sp^3d > sp^3d^3$ 。

## (八) 共價鍵鍵能比較

鍵長：與鍵級及原子半徑有關，略為：

- 先比週期，週期小者短。
- 次比鍵級，鍵級多者短。
- 末比原子半徑（或原子序），半徑小（或原子序大）者短。

## (九) 共振 (Resonance)

依共價鍵結的一般法則（八隅體規則等）有多個合理電子點結構（l.p. 或  $\pi$  電子配置不同）時，均為共振結構，實際結構為所有共振結構的共振混成結構，即  $\pi$  鍵或 l.p. 並不固定在某位置，稱共振。共振混成結構能量較任一共振結構低。鍵級從該等共振結構之算數平均，混成軌域數目從鍵結最多者（混成軌域數目最少者）。共振結構以虛線或圓形（弧）或不同共振結構間  $\rightleftharpoons$  表示。共振結構常存在離域電子。例如：

- 石墨間以  $sp^2$  混成軌域形成  $\sigma$  鍵，未參與混成的 p 軌域則整圈六個 p 軌域平行重疊成  $\pi$  鍵，其中三個非定域化為非定域  $\pi$  電子使其具有共振結構及導電性，碳鍵鍵級為  $\frac{4}{3}$  鍵。
- $\text{O}_3$ : 鍵級  $\frac{3}{2}$  鍵，形式電荷中央氧 1、兩側氧各  $-\frac{1}{2}$ ，可表示為  $\text{O}=\text{O}^+ \rightarrow \text{O}^- \rightleftharpoons \text{O}^- \leftarrow \text{O}^+=\text{O}$ 。
- $\text{SO}_2$ : 鍵級  $\frac{3}{2}$  鍵，形式電荷中央硫 1、兩側氧各  $-\frac{1}{2}$ ，可表示為  $\text{O}=\text{S}^+ \rightarrow \text{O}^- \rightleftharpoons \text{O}^- \leftarrow \text{S}^+=\text{O}$ 。

## 三、 價鍵理論 (Valence bond theory, VB theory)

指化合物形成時，不同原子的價電子互相鍵結形成化合物。當原子間以共用電子形成共價鍵結合時，兩原子核吸引 b.p.，以原子軌域重疊說明，此時兩自旋方向相反的電子同時存在於重疊 (overlap) 的軌域中。不同軌域的重疊範圍與模式不同，故共價鍵有方向性與鍵角，可描述不同分子結構與形狀。

## (一) 鍵結軌域

- 軌域方向：s 軌域沒有方向性，每個方向都可以是頭也都可以是側（肩）。其餘軌域有方向，如  $p_x$  軌域之  $x$  軸正向、 $x$  軸負向為頭， $yz$  平面上任意方向皆為側（肩）。
- 核間軸：兩原子核中心之連線。
- $\sigma$  鍵：兩原子之軌域以頭碰頭方式重疊，可旋轉。
- $\pi$  鍵：兩原子之軌域以側對側（肩並肩）方式重疊，不可旋轉，故有  $\pi$  鍵之化合物可能因此形成順反異構物。
- 鍵能： $\sigma$  鍵  $>$   $\pi$  鍵。

## (二) 鍵級 (Bond order)

價鍵軌域中，鍵級即同二原子形成之鍵結軌域中的電子數。單鍵必為  $\sigma$  鍵，雙、參鍵則再加上  $\pi$  鍵，再多則再加上  $\pi$  或  $\delta$  鍵（視角量子數）。

## 四、 混成軌域 (Hybrid orbital)

中心原子在鍵結時，其原子軌域可重新混合，形成混成軌域，再與其他原子鍵結。

### (一) 混成條件

- 同一原子內能量相近的原子軌域方能混成穩定的混成軌域。
- 混成前，將混成的軌域內有電子者，先進行電子提升而使其能階均相同，稱 degenerate，惟部分認為無此過程。提升者如  $\text{BeH}_2$  之 Be 混成前先將一個 2s 軌域的電子提升至 2p 再混成為兩個  $sp$ 。不提升者如  $\text{H}_2\text{O}$  之 O、 $\text{NH}_3$  之 N 均直接混成為四個  $sp^3$  混成軌域。
- 混成軌域與混成前軌域數量相同。
- 混成後每個混成軌域等能量，該能量介於原先軌域能量之間，形狀相同，且彼此間以位能最小的特定方位與距離分布在原子周圍，並可與其他原子之軌域重疊結合。

### (二) 混成軌域種類

- $sp$  混成：一個 s 軌域與一個 p 軌域混成二個  $sp$  軌域，均鍵結時鍵角  $180^\circ$ （平面）。如  $\text{BeH}_2$  之 Be 經電子提升後混成兩個半滿的  $sp$  軌域（兩個空 2p 仍在）。
- $sp^2$  混成：一個 s 軌域與二個 p 軌域混成三個  $sp^2$  軌域，均鍵結時鍵角  $120^\circ$ （平面）。如  $\text{BF}_3$  之 B 經電子提升後混成三個半滿的  $sp^2$  軌域（一個空 2p 仍在）。
- $sp^3$  混成：一個 s 軌域與三個 p 軌域混成四個  $sp^3$  軌域，均鍵結時鍵角  $\arccos\left(-\frac{1}{3}\right) \approx 109.5^\circ$ （正四面體）。如  $\text{CH}_4$  之 C 經電子提升後混成四個半滿的  $sp^3$  軌域。
- $sp^3d$  混成：一個 s 軌域、三個 p 軌域與一個 d 軌域混成五個  $sp^3d$  軌域，均鍵結時平面三鍵鍵角  $120^\circ$ 、軸位二鍵鍵角  $180^\circ$ 。
- $sp^3d^2$  混成：一個 s 軌域、三個 p 軌域與二個 d 軌域混成六個  $sp^3d^2$  軌域，均鍵結時鍵角  $90^\circ$ 。

### (三) 鍵結規則

- 混成軌域用於形成  $\sigma$  鍵， $\pi$  鍵仍由 p 軌域形成。
- 中心原子之混成軌域個數等於鍵結電子對數與未鍵結電子對數之和。

## 五、 價殼層電子對互斥理論 (Valence Shell Electron Pair Repulsion Theory, VSEPR Theory)

包圍於中心原子的 b.p. 與 l.p. 都帶負電會互斥，故組成分子或離子時電子會盡量互相遠離，使原子的電子雲間排斥力降至最低。

### (一) 單中心分子相同鍵結軌域鍵角比較原則

- 中心原子不論，若無孤對電子且各周圍原子及鍵結方式均相同，則所有鍵角均同。不同分子，均符合前述，且周圍原子個數相同，則鍵角相同。如  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CF}_4$ 。
- 同原子上自由基會受擠壓，使鍵角變大。例如： $\text{NO}_2$  鍵角  $134.3^\circ$ 。
- 鍵結電子對同時受兩核吸引故電子雲成細長形，孤電子對僅受本身原子核吸引故電子雲較寬廣而占有較大空間，電子對斥力比較： $\text{l.p.-l.p.} > \text{l.p.-b.p.} > \text{b.p.-b.p.}$ ，故同原子上 l.p. 數愈多，鍵角愈小。以四面體為例： $\text{CH}_4$  (C 之  $\text{sp}^3$  配 H 之 s): 鍵角  $109.5^\circ$ 、 $\text{NH}_3$  (N 之  $\text{sp}^3$  配 H 之 s): 鍵角  $107^\circ$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  (O 之  $\text{sp}^3$  配 H 之 s): 鍵角  $104.5^\circ$ 。
- 同原子上有鍵級較大者對鍵角之影響趨勢類似 l.p.，鍵級愈大影響愈大，雙鍵影響一般略小於 l.p.。如丙酮的二號碳的  $=\text{O}$  對面的 C-C-C 鍵角  $116^\circ$  為雙鍵擠壓單鍵、 $\text{SO}_2$  的鍵角  $119^\circ$  為 l.p. 擠壓雙鍵。
- 中心原子相同，外圍原子不同，則外圍原子電負度愈大，鍵結電子愈遠離中心原子，鍵角愈小，如  $\text{H}_2\text{O}$  鍵角  $104.5^\circ > \text{OF}_2$  鍵角  $103^\circ$ 。
- 中心原子不同，外圍原子相同，則中心原子電負度愈大，鍵結電子愈靠近中心原子，鍵角愈大，如  $\text{H}_2\text{O}$  鍵角  $104.5^\circ > \text{H}_2\text{S}$  鍵角  $92.1^\circ$ 。
- 中心原子相同，外圍原子不同，則外圍原子半徑愈大，外圍原子自身的非鍵結電子擁擠程度增加，鍵結電子愈靠近中心原子，鍵角愈大，如  $\text{OCl}_2$  鍵角  $110.9^\circ > \text{OF}_2$  鍵角  $103^\circ$ 。
- 中心原子不同，外圍原子相同，則中心原子半徑愈大，中心原子自身的非鍵結電子擁擠程度增加，鍵結電子愈遠離中心原子，鍵角愈小，如  $\text{H}_2\text{O}$  鍵角  $104.5^\circ > \text{H}_2\text{S}$  鍵角  $92.1^\circ$ 。
- 中心原子異週期者比較通常原子半徑的影響較大；中心原子同週期者比較通常電負度的影響較大。
- 無中心原子者不適用此原則，如  $\text{P}_4$  的鍵角為  $60^\circ$ 。

## (二) 單中心分子的軌域與形狀預測

- 計算分子總價電子數  $x$ ，H 以 1 計。
- 中心原子  $\sigma$  鍵數  $m = \lfloor \frac{x}{8} \rfloor$ 。
- 中心原子未鍵結電子對數  $n = \frac{x \bmod 8}{2}$ ，小數點後有 .5 表存在單顆未共用電子。
- 中心原子混成軌域總數為  $y = m + n$ ，可以之推得中心原子混成軌域種類：

y	軌域
2	sp
3	sp <sup>2</sup>
4	sp <sup>3</sup>
5	sp <sup>3</sup> d
6	sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>

- 中心原子的電子排列形狀記作  $AX_mE_n$ ，其中 A 為中心原子，若  $m$  為零則則省略  $X_m$ ， $m$  為 1 則可省略  $m$ ，若  $n$  為零則省略  $E_n$ ， $n$  為 1 則省略  $n$ 。如：CO<sub>2</sub> 之 sp 為 AX<sub>2</sub>、BF<sub>3</sub> 之 sp<sup>2</sup> 為 AX<sub>3</sub>、O<sub>3</sub> 之 sp<sup>2</sup> 為 AX<sub>2</sub>E、H<sub>2</sub>O 之 sp<sup>3</sup> 為 AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub>。
- 將分子之化學式寫作 JK<sub>p</sub>，其中 J 為中心原子，K 為周圍原子（所有周圍原子視為相同）， $p$  為 K 之個數，則 J 上之  $\sigma$  鍵數  $m = p$ 。如 BeF<sub>2</sub> 為 AX<sub>2</sub>、O<sub>3</sub> 為 AX<sub>2</sub>E。
- 依價電子互斥理論預測電子排列形狀。
- 考慮鍵角。
- 均為 b.p. 則分子形狀同電子排列形狀，否則分子形狀為電子排列形狀去除所有 l.p. 與自由基。

## (三) 多中心原子分子形狀

- 各單中心原子附近之形狀不計鍵角一般可各自考慮。
- 存在單鍵使分子經旋轉該單鍵後形狀不為平面者，視為立體。

## 六、 分子軌域理論 (Molecular Orbital Theory, MO Theory, MOT)

MO 理論中的鍵結更加離域，使其較價鍵理論更適用於具有等效非整數鍵級的共振分子；MO 理論可解釋紫外可見光光譜 (UV-VIS)。



## (一) 原子軌域線性組合法 (Linear combination of atomic orbitals method, LCAO method)

每個分子都有一組分子軌域，並近似為組成原子軌域的簡單加權和，使軌道波函數被修改，即電子雲形狀被改變。加權係數係根據位能最小化得出。此近似有三個主要要求：

- 原子軌域組合必須具有正確的對稱性，即屬於分子對稱群的正確的不可約表示。
- 原子軌域必須在空間內重疊。如果它們彼此距離太遠，就無法結合形成分子軌域。
- 原子軌域必須處於相似的能階。如果能量差很大，分子軌域形成時，能量的變化就會變小。因此，電子能量的降低不足以形成顯著的鍵結。

## (二) 分子軌域類型

- 鍵結軌域：電子雲密度在兩個原子之間較大，其中電子將傾向於將兩個原子保持在一起。能量較原先的原子軌域低。形狀同價鍵理論之鍵結軌域。
- 反鍵結軌域：電子雲密度在兩個原子背後（遠離另一原子的方向）較大，其中電子將傾向於將兩個原子核拉開。能量較原先的原子軌域高。通過在鍵結軌域後添加星號來表示，如反鍵結  $\pi$  記作  $\pi^*$ 。通常發生在多鍵中。
- 非鍵結軌域：能量與原先的原子軌域相同。

電子依優先填入能量較低軌域之方式填入。

## (三) 鍵級

鍵級 = (鍵結軌域電子數 - 反鍵結軌域電子數) / 2

## 七、離子鍵

陽離子與陰離子因彼此所帶的電荷，藉由庫侖靜電引力而形成的化學鍵。無方向性。

### (一) 鍵能

指將成對陰陽離子破壞為分開的陰陽離子所需的能量，略正比於電荷積除以距離。

### (二) 離子晶體晶格能估計

同型（指陰陽離子數相同的）離子化合物：

- 先比電荷數乘積：離子電荷數乘積愈大，離子鍵愈強，晶格能愈大，熔點愈高，如  $\text{MgO} > \text{NaCl}$ 。
- 次比鍵長：鍵長愈短，離子鍵愈強，晶格能愈大，熔點愈高，如  $\text{LiF} > \text{NaCl} > \text{KI}$ 。

不同型（指陰陽離子數不同的）離子化合物：

- 先比電負度差：電負度差  $\Delta EN$  愈大，離子性愈大，晶格能愈大，熔點愈高，如  $\text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{BeCl}_2$ 。

- 次比陽離子價數：陽離子價數愈高，離子性愈弱，分子性愈強，晶格能愈小，熔點愈低，如 $\text{PbCl}_2 > \text{PbCl}_4$ 、 $\text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3$ 。
- 末比極化現象：極化現象愈大，共價性增，離子性減，晶格能下降。依法陽揚斯規則（Fajans' rules）：
  - 陽離子愈小或電荷愈大，愈易極化陰離子。
  - 陰離子愈大或電荷愈大，愈易被陽離子極化。
  - 過渡元素比典型元素容易發生極化現象。

## 八、 金屬鍵

金屬原子因游離能低且多空價軌域故易於失去價電子成陽離子，失去的價電子在整個金屬晶體中自由移動，稱自由電子（Free electrons）或非定域電子（Delocalized electrons），如同金屬陽離子浸在電子海中，形成金屬晶體。此時自由電子與金屬陽離子的吸引力稱金屬鍵。無方向性。

### （一） 金屬鍵強弱

- 指硬度、熔點、蒸發熱大小。由電荷密度及晶體堆積方式決定。
- 若堆積方式相同（如 1A），與半徑負相關，約為族愈大者金屬鍵愈強，同族原子序愈大金屬鍵愈弱。
- 堆積方式不同者不依上條，如鹼土金屬： $\text{Be} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba} > \text{Mg}$ 。
- 部分金屬較軟，如鈉可用刀片切割。
- 部分金屬熔沸點可能小於共價分子，部分金屬熔沸點可能大於離子晶體甚至網狀固體。前者如汞熔點 $-39^\circ\text{C}$ 。後者如鎢熔點 $3422^\circ\text{C}$ ，沸點 $5660^\circ\text{C}$ 。

## 九、 能帶理論（Energy Band Theory）

能帶理論描述固體材料中電子的能量分佈和電子在材料中的行為。

### （一） 能帶結構

多個原子的原子軌域依分子軌域理論產生鍵結、反鍵結等分子軌域，當數目非常巨大（數量級 $10^{20}$ 或更多）的原子結合成固體時，分子軌域間的能階能量差將會變的非常小，一群能量相鄰的能階，可以被視為一個連續能帶（Band）。

- 價帶（Valence band）：充滿電子的最高能帶。
- 導帶（Conduction band）：空的或部分填充的能帶。在導帶中的電子可以自由移動，形成電流。
- 能隙：價帶頂部和導帶底部之間的能量差稱為能隙（Band gap）。

以 Li 為例，單一原子則電子位於固定能階的 2s 軌域， $\text{Li}_2$  分子則兩個 2s 軌域結合成兩個能量不同的分子軌域，一個較原本高，另一較原本低。若有極多個 Li 原子時，視為兩個能量幾乎連續的能帶，其中較低能量者被電子填滿稱價帶，另一半能量較高且無電子或部分填充電子稱導帶。兩能帶間的能量差即能隙。

## (二) 電洞

電洞（或稱空穴、電子電洞）是指一種缺乏電子的位置或空間，可以被視為正電荷或正電荷載體。當一個電子從價帶中被激發到導帶時，會在價帶中留下一個電洞。電洞可以在晶格中移動，就像正電荷的移動一樣。當外部電場存在時，電洞會向電場相反的方向移動。

## (三) 電致發光

指材料（通常是半導體）中電子和電洞輻射複合，激發電子以光子的形式釋放能量。複合前，電子和電洞可以透過摻雜材料形成 pn 接面分開（在半導體電致發光裝置中使用，例如發光二極體）或透過強電場加速的高能電子衝擊分開（如電致發光顯示器中的磷光體）。

## (四) 絕緣體、半導體和導體

- 絕緣體（Insulators）：具有大的能隙，電子不易躍遷到導帶。
- 半導體（Semiconductors）：具有較小的能隙，電子在適當條件下可以激發到導帶。
- 導體（Conductors）：價帶和導帶重疊或能隙極小，電子可以自由移動到導帶。

## (五) 費米能階（Fermi level）

指一個電子的假設能階，使得在 0 K 溫度且熱力學平衡時，該能階有 50% 的機率在任何給定時間都被佔用。通常標示為  $\mu$  或  $E_F$ 。

- 絕緣體中， $\mu$  位於能隙上，與傳導帶和價帶相距甚遠。
- 金屬、半金屬、退化半導體中， $\mu$  位於傳導帶上。
- 無雜質半導體或少量摻雜的半導體中， $\mu$  雖位於能隙上，但與傳導帶和價帶較近。

## (六) 晶格結構對能帶的影響

不同晶格排列會導致不同的能帶寬度和形狀。

## (七) 溫度效應

溫度增加時，電子獲得更多能量，更容易躍遷到導帶。因此，對半導體來說，溫度升高會增加其導電性。但對金屬來說，溫度升高使原子振動加劇，使自由電子不易通過，故導電性降低。

## (八) 摻雜（Doping）效應

摻雜：指向半導體中添加少量雜質以改變其電性。

- N 型摻雜：引入更多自由電子。
- P 型摻雜：引入更多電洞。

## (九) 內光電效應

指電子被光激發自價帶躍遷至導帶。內光電效應發生若且唯若入射光頻率  $\nu$  乘以普朗克常數  $h$  大於能隙能量  $E_g$ 。內光電效應中躍遷的電子稱光生電子。

## (十) 光伏效應

過程：

- 當光線照射在半導體材料上發生內光電效應時，產生光生電子和電洞對。
- 光線中的光子被半導體中的電子吸收，激發了電子躍遷到導帶中，同時在價帶中留下一個電洞。
- 被激發的電子和電洞分別在電場的作用下移動，形成電流。

## (十一) 光伏電池

通常由一個或多個 PN 接面組成，其中 PN 接面是 N 型（富電子）和 P 型（富電洞）半導體的接合。但效率僅約 25%。

種類：

- 單結晶矽太陽能電池：高效率但成本較高。
- 多晶矽太陽能電池：效率較低但成本較低。
- 薄膜太陽能電池：輕薄柔軟，適用於特定場景。

效率提升方法：

- 表面反射減少：透明導電層和抗反射層減少光子的反射。
- 材料改進：新材料如有機太陽能電池和混合鈣鈦礦太陽能電池提高效率。
- 多接面結構：提高光吸收和轉換效率。
- 激光細工：提高電池表面光陽極的粗糙度，增加光吸收。

## 十、 鍵三角 (Bond triangle, Van Arkel-Ketelaar triangle)

利用電負度確定物質離子鍵、共價鍵、金屬鍵的成分， $x$  軸為加權平均電負度， $y$  軸為電負度差，右下為共價鍵，左下為金屬鍵，中上為離子鍵。

## 十一、 配位錯合物 (Coordination complex)

配位錯合物 (Coordination complex) 是由一個中心原子或離子加上周圍配置的幾個結合分子或離子所組成的化合物；前者稱為配位中心 (coordination center)，通常是金屬或離子；後者則稱為配位基 (ligand) 或絡合劑 (complexing agent)。配位中心與配位基以配位鍵相結合而形成的複雜分子或離子構成一個單元，稱配位單元；而任何含有配位單元的化合物，都稱為配位錯合物。在配位化學中，結構首先透過其配位數 (Coordination number, C.N.) 來描述，即連接到配位中心的配位基的數量。

## 十二、 不同化學鍵組成的物質

### (一) 特性比較

物質	化學鍵	延展性	硬度	溶解性
離子晶體	離子鍵	否	硬且脆，易脆裂為一定晶面與晶形	多數可溶於極性溶劑
共價網狀固體	共價鍵	否	三度空間網狀排列者大（除石墨等平面者外是）	否
分子物質	共價鍵	否	小	通常，極性分子溶於極性溶劑
金屬晶體	金屬鍵	是（金最大）	多數大（鹼金屬軟，略為族數越小越軟）	否（除鹼金屬、C <sub>60</sub> 等外）

### (二) 共價分子

指原子間以共價鍵形成的具有物質特性的最小粒子，可以分子式表示。

典型特性：質軟、無延展性、熔沸點低，因為熔化或汽化僅需破壞微弱的分子間作用力。分子物質中沸點較高者如 S<sub>8</sub> 444.6 攝氏度，較低者如 N<sub>2</sub> -195.8 攝氏度。

### (三) 共價網狀固體 (Covalent network solid)

原子間以共價鍵形成一維、二維或三維排列且結構可以無限延伸的物質，僅能以實驗式表示。

典型特性：質硬，熔沸點較離子晶體高，不可導電，不溶。

共價網狀固體如：

- 石墨：結構如碳以  $\frac{4}{3}$  鍵形成六角形平面無限延伸結構。因層與層僅以凡得瓦力相吸，故質軟，層與層間易滑動，有潤滑性。因有離域  $\pi$  電子可自由移動，故可導電。
- 鑽石：結構如每個碳原子上均有四個碳原子鍵結為正四面體形。為莫氏硬度最硬的材料。
- Si：結構如鑽石。熔點小於鑽石。
- SiO<sub>2</sub>：結構為Si 的每個共價鍵中間多一個氧。如石英、水晶、瑪瑙。
- SiC：結構為Si 的一半換為C，且兩者相間。
- BN：結構為SiC 的Si 換為B、C 換為N。

### (四) 離子晶體

典型特性：

- 有一定晶型，質硬而脆，無延展性。
- 解離與熔融態均可導電。
- 熔化或汽化須破壞離子鍵，故熔沸點較共價分子高。

## (五) 金屬晶體

典型特性：

- 熱的良導體。
- 電的良導體：當一定數量電子進入金屬一端，等量的電子自另一端外流。溫度愈高，金屬離子震動愈劇烈，導電性愈差。
- 延展性佳：金屬離子可在電子海中滑動，可被拉成細絲或敲成薄片。最好者為金，1g 可拉成約 4000m 細絲。

## 十三、 共價分子舉例

### (一) 氫氧化物

- $\text{OH}^-$ :  $\text{H}-\text{O}^-$
- $\text{HO}_2$ :  $\text{H}-\text{O}-\text{O}$
- $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$
- $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$
- $\text{H}_2\text{O}_3$ :  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$
- $\text{H}_2\text{O}_5$ :  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$
- $\text{H}_3\text{O}^+$ :  $\text{H}-\text{O}^+(\text{-H})-\text{H}$

### (二) 氮氧化物

- $\text{NO}$ :  $\text{N}=\text{O}$
- $\text{NO}_2$ :  $\text{O}=\text{N}^+-\text{O}^-$
- $\text{NO}_2^-$ :  $\text{O}=\text{N}-\text{O}^-$
- $\text{NO}_3^-$ :  $\text{O}^--\text{N}^+(\text{=O})-\text{O}^-$
- $\text{NO}_4$ :  $\text{O}^--\text{O}-\text{N}^+(\text{=O})-\text{O}^-$
- $\text{N}_2\text{O}$ :  $\text{N} \text{ N}^+-\text{O}^-$
- $\text{N}_2\text{O}_2$ :  $\text{O}=\text{N}-\text{N}=\text{O}$
- $\text{N}_2\text{O}_3$ :  $\text{O}=\text{N}-\text{N}^+(\text{=O})-\text{O}^-$
- $\text{N}_2\text{O}_4$ :  $\text{O}^--\text{N}^+(\text{=O})-\text{N}^+(\text{=O})-\text{O}^-$
- $\text{N}_2\text{O}_5$ :  $\text{O}^--\text{N}^+(\text{=O})-\text{O}-\text{N}^+(\text{=O})-\text{O}^-$

### (三) 氯氧化物

- $\text{ClO}^-$ :  $\text{Cl}-\text{O}^-$
- $\text{ClO}_2$ :  $\text{O}=\text{Cl}=\text{O}$
- $\text{ClO}_2^-$ :  $\text{O}=\text{Cl}-\text{O}^-$
- $\text{ClO}_3^-$ :  $\text{O}=\text{Cl}(=\text{O})-\text{O}^-$
- $\text{ClO}_4^-$ :  $\text{O}=\text{Cl}(=\text{O})(=\text{O})-\text{O}^-$
- $\text{Cl}_2\text{O}$ :  $\text{Cl}-\text{O}-\text{Cl}$
- $\text{Cl}_2\text{O}_2$ :  $\text{Cl}-\text{O}-\text{O}-\text{Cl}$
- $\text{Cl}_2\text{O}_3$ :  $\text{O}=\text{Cl}(=\text{O})-\text{O}-\text{Cl}$  /  $\text{O}=\text{Cl}(=\text{O})-\text{Cl}=\text{O}$
- $\text{Cl}_2\text{O}_4$ :  $\text{O}=\text{Cl}(=\text{O})(=\text{O})-\text{O}-\text{Cl}$

### (四) 硫氧化物

- $\text{SO}$ :  $\text{S}=\text{O}$
- $\text{SO}_2$ :  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$
- $\text{SO}_3$ :  $\text{O}=\text{S}(=\text{O})=\text{O}$
- $\text{SO}_3^{2-}$ :  $\text{O}^- - \text{S}(=\text{O}) - \text{O}^-$
- $\text{SO}_4^{2-}$ :  $\text{O}=\text{S}(-\text{O}^-)(-\text{O}^-)=\text{O}$
- 硫代硫酸  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ :  $\text{O}^- - \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) - \text{S}^-$
- 連二亞硫酸  $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ :  $\text{O}^- - \text{S}(=\text{O}) - \text{S}(=\text{O}) - \text{O}^-$
- 焦亞硫酸  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$ :  $\text{O}^- - \text{S}(=\text{O}) - \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) - \text{O}^-$
- 連二硫酸  $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ :  $\text{O}^- - \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) - \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) - \text{O}^-$
- 焦硫酸  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ :  $\text{O}^- - \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) - \text{O} - \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) - \text{O}^-$
- 過二硫酸  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ :  $\text{O}^- - \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) - \text{O} - \text{O} - \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) - \text{O}^-$

### (五) 碳氧化物

- $\text{CO}$ :  $\text{C}^- \text{O}^+$
- $\text{CO}_2$ :  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$
- $\text{CO}_3^{2-}$ :  $\text{O}=\text{C}(-\text{O}^-)-\text{O}^-$
- $\text{C}_2\text{O}_2$ :  $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$
- $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ :  $\text{O}=\text{C}(-\text{O}^-)-\text{C}(-\text{O}^-)=\text{O}$

## 第九節 分子間作用力 (Intermolecular forces)

### 一、極性 (Polarity)

電荷分布不均時有極性。極性分子置於電場中會轉向特定的方向。

#### (一) 偶極矩 (Dipole moment)

對於分別帶有電量  $+q$ 、 $-q$  的兩個點電荷， $d$  是從負電荷位置指至正電荷位置的位移向量，電偶極矩  $\mu$  為：

$$\mu = qd$$

SI 單位是  $C \cdot m$ ，常用單位是德拜 (debye, D)， $1 \text{ debye} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot m$ 。

#### (二) 共價分子的極性

若共價鍵電荷分布愈不均，即有非零鍵矩向量，形成永久偶極，產生較大的凡得瓦力（偶極-偶極力）。

共價分子中帶正/負電荷端分別稱  $\delta+/-$ ，其中  $\delta$  稱偏 (partial)，自  $\delta-$  指向  $\delta+$  之鍵矩向量愈大，即偶極矩愈大，即極性愈大。通常形式電荷為負為  $\delta-$ ，形式電荷相同則電負度較大者為  $\delta-$ 。

#### (三) 極性共價鍵

一般稱電負度差  $<0.4$  為非極性共價鍵、 $0.4-1.7$  為極性共價鍵、 $>1.7$  為離子鍵。

#### (四) 非極性分子

指鍵矩向量和為零之分子，充分條件如：

- 所有鍵皆鍵矩向量為零。
- 在二以上個不平行視線方向向量上觀察皆有二階以上旋轉對稱。

若相同元素組成三原子上分子，需考慮分子形狀方知極性與否。如  $O_3$  有極性（不符合對稱）、 $I_3^-$  與  $S_8$  無極性（符合對稱）。

#### (五) 極性分子

鍵矩向量和為不為零之分子（惟極性很小通常不計而視為非極性分子），必含有極性共價鍵，可能有不同元素鍵結、中心原子有孤對電子（形狀不對稱）、周圍鍵結原子或位置不同等特徵。

#### (六) 極性大小判斷

- 鍵矩向量夾角愈小，極性愈大。如鄰二氯苯  $>$  間二氯苯。
- 非共用電子失去傾向愈大，極性愈大。如  $NH_3 > NF_3$ 。

#### (七) 極性的效應

極性較大者分子間偶極-偶極凡得瓦力較大，故熔沸點較高，沸點受影響尤大。



## 二、 氫鍵 (Hydrogen bond)

### (一) 氫鍵

氫鍵發生在已經以共價鍵與負偶極原子 X 結合的正偶極氫原子與另一個負偶極原子 Y 之間，其中 X 稱供體，Y 稱受體，記作  $X-H\cdots Y$ ，有方向性。氫鍵較凡得瓦力強，較化學鍵弱。氫鍵往往不是嚴格的直線。典型的氫鍵中，X 和 Y 是電負度很強且半徑較小的 F、N 或 O，但 C、S、Cl、P 甚至 Br 和 I 原子在某些情況下也能形成氫鍵，惟通常鍵能較低。如： $HCN\cdots HCN$ 、氯仿與丙酮  $Cl_3C-H\cdots O=C(CH_3)_2$ （兩者各自分子間無氫鍵）、 $[F-H\cdots F]^-$ 。

### (二) 雙氫鍵 (Dihydrogen bond)

一種特殊的氫鍵，形如  $X-H\cdots H-Y$ ，如  $B-H\cdots H-N$ 。

### (三) 氫鍵強度

- 當受體帶負電荷時氫鍵特強。 $[F-H\cdots F]^-$  是已知最強的氫鍵，如  $KHF_2$ 。
- 當受體相同，供體與氫的偶極矩愈大，氫鍵愈強。如  $F-H\cdots Y > O-H\cdots Y > N-H\cdots Y$ 。
- 當受體同供體，其電負度愈大，氫鍵愈強。如  $F-H\cdots F > O-H\cdots O > N-H\cdots N$ 。
- $O-H\cdots N > O-H\cdots O > N-H\cdots N > N-H\cdots O$ 。

### (四) 分子間氫鍵

- 醇、酚、羧酸、胺、醯胺、醣類均常有。
- 常形成二聚體或聚合物，尤其在低極性溶液或蒸氣狀態時。例如：乙酸二聚體、氟化氫鏈狀聚合物  $H-[95\text{pm}]F[106^\circ]\cdots H[155\text{pm}]-F\cdots H[155\text{pm}]-F$  與環狀六聚體、蛋白質的摺板結構、DNA、RNA。
- 常形成空洞結構降低固態密度。例如：冰中每個水分子都按四面體方向參與 4 個  $O-H\cdots O$  氫鍵，平均每分子二氫鍵，鍵能  $18.8\text{kJ/mol}$ 。水分子在晶體結構中空間占有率較低，存在六邊形空洞，故冰的密度較小。熔化時破壞部分氫鍵，熔化熱  $5.0\text{kJ/mol}$ ，故剛熔化的水中仍有大量的氫鍵，並隨溫度增高更多氫鍵斷裂，使密度增大。在  $4^\circ\text{C}$  時，受熱使分子間距增大造成密度減小的趨勢與受熱使氫鍵斷裂造成密度增加的趨勢相等，因此此時水密度最大。這個溫度對於水中生物至關重要，它保證了冬季時水中生物不至於因為水結冰而死亡。
- 常增加表面張力，分子間氫鍵形成彈性薄膜。例如水。
- 常增加比熱，因為受熱時氫鍵吸收能量斷裂。例如水。
- 常增加莫耳汽化熱與沸點，因汽化須破壞氫鍵。
- 常增加莫耳熔化熱與熔點，但增加量常較沸點小，因為熔化僅須打破部分氫鍵以破壞晶格。另外，熔點受晶體堆積方式等影響，較難以預測。
- 常增加在極性溶劑中的溶解度（同類互溶），尤其在也有氫鍵的溶劑中，因為溶質與溶劑間氫鍵與偶極-偶極力。例如：氨、氟化氫在水中的高溶解度。

- 結晶水合物中存在由氫鍵構建的類冰骨架，其中可裝入小分子或離子。例如：甲烷水合物。
- 同分子間無氫鍵不代表與其他分子間無氫鍵。例如許多有羰基而無羥基的化合物。

## (五) 分子內氫鍵

- 通常，形成分子內氫鍵後，須圍成五、六或七員環，才是穩定的結構，故分子內氫鍵多發生於順式或鄰位。如順丁烯二酸、鄰苯二酚、鄰羥基苯甲醛（水楊醛）、鄰羥基苯甲酸（水楊酸）。
- 常使酸性增強，因為分子內氫鍵促進了未參與氫鍵的氫自氫鍵的受體上解離。例如：苯甲酸的  $pK_a=11.02$ ；鄰羥基苯甲酸（水楊酸）可形成一個分子內氫鍵， $pK_a=11$ ；2,6-二羥基苯甲酸（ $\gamma$ -間羥基苯甲酸）可形成兩個分子內氫鍵， $pK_a=8.3$ 。
- 常使熔沸點降低，因與其他分子間作用力減小。
- 加熱時常被破壞。
- 常增加耐酸鹼性，因質子化或去質子化須破壞分子內氫鍵。
- 可能造成一種異構物優於另一種。例如：反丁烯二酸較具有分子內氫鍵的順丁烯二酸位能更低而更穩定。
- 常增加在極性溶劑中的溶解度，尤其也有氫鍵的溶劑，因為溶質分子間作用力小，在溶劑中易瓦解。例如：順式丁烯二酸在水中的溶解度高於反式丁烯二酸。
- 常增加黏度。例如：甘油和硫酸有較高的黏度、丙三醇 $C_3H_5(OH)_3$  黏度 > 乙二醇 $C_2H_5(OH)_2$  黏度 > 乙醇 $C_2H_5OH$  黏度。
- 常見於，羥基的 H，與苯環上鄰位，或順式鏈（包含無分順反的鏈）同側上（包含無分側之可旋轉單鍵上）的羰基（包含酮基、羧基、醛基等中的羰基）、硝基（形式電荷-1 那個）或另一羥基的 O，或鹵取代基（通常是 F），形成氫鍵。例如：順丁烯二酸（順式羧基 H-羧基 O）、2-羥基苯甲酸（鄰位羥基 H-羧基 O）、2-羥基苯甲醛（鄰位羥基 H-醛基 O）、2-氟苯甲酸（鄰位羧基 H-氟取代基）、1,2-苯二酚（鄰位羥基 H-羥基 O）、2-硝基苯酚（鄰位羥基 H-硝基 N）、丙二酸（可旋轉鏈羧基 H-羧基 O）、2-羥基苯乙酮（鄰位羥基 H-酮基 O）。
- 常形成聚合物，並常為螺旋狀。例如： $C=O \cdots H-N$  氫鍵使蛋白質形成  $\alpha$  螺旋、DNA 或 RNA 的兩條鏈的含氮鹼基通過氫鍵配對，而氫鍵的飽和性和方向性使得雙螺旋的鹼基配對具有專一性，即 A-T 靠 2 個氫鍵配對而 C-G 靠 3 個氫鍵配對、澱粉與蛋白質的螺旋結構。

## 三、 凡得瓦力 (Van der Waals forces)

偶極矩之間的電磁力，與偶極矩之內積除以距離的平方成正比。

### (一) 分類

- 偶極-偶極 (Dipole-dipole) 力/取向力：永久偶極與永久偶極間（極性分子與極性分子間）。最大。

- 偶極-誘導偶極 (Dipole-induced dipole) /力誘導力：永久偶極 (極性分子) 靠近非極性分子使其電子雲受力而瞬間分布不均形成誘導/感應偶極。次大，如水與氧氣間引力小於兩HCl 之間的引力。
- 瞬間偶極-誘導偶極 (Instantaneous dipole-induced dipole) 力/倫敦分散力 (London dispersion forces) /倫敦力/分散力：發生於任何分子間。由於電子不停運動，分子瞬間電子雲不對稱分布，稱瞬間/時偶極，誘導鄰近分子產生誘導/感應偶極。最小。解釋了非極性分子分子量愈大沸點愈高的情形。

## (二) 凡得瓦力強度

- 極性愈大，凡得瓦力愈強。
- 形狀相近之分子，分子量愈大，凡得瓦力愈強。
- 固態者對稱性愈大，晶格堆積愈緊密，凡得瓦力愈強。
- 液態者接觸面積愈大，凡得瓦力愈強。

## 四、 同類互溶 (Like-dissolve-like) 規則

- 可互相形成氫鍵的分子互溶，通常至少一者是本來就有氫鍵者，其餘者是具有 F、O 或 N 者。因具氫鍵的分子間可形成氫鍵。如：醇、醛、羧酸、酮類碳鏈愈短，極性愈小，愈易形成分子間氫鍵，愈易溶於水，甲、乙、丙醇、甲、乙、丙、丁酸、乙、丙醛、丙、丁酮對水溶解度無限；溶解度 $C_2H_5OH > CH_3OCH_3 > CH_3CH_3$ 、蔗糖、葡萄糖易溶於水，因有 OH 鍵可形成氫鍵。
- 極性分子間通常互溶，非極性分子通常互溶，兩性者可溶於兩者，兩者間通常不互溶。因極性分子間具偶極-偶極力，遠較非極性分子間的倫敦分散力大。
- 但極性分子若無法形成氫鍵，則不一定溶於可形成氫鍵的分子，因氫鍵的作用力遠大於偶極-偶極力。如：氯仿 $CCl_3H$  微溶於水。

## 五、 共價分子比較規則

本規則僅為一近似，例外眾多。

### (一) 沸點比較

效應大小略為氫鍵 > 分子量 > 極性 > 接觸面積。

- 分子內氫鍵愈多，因降低分子間作用力，沸點愈低。每增一根沸點約減 30-250°C。
- 分子間氫鍵總鍵能愈大，因汽化斷氫鍵，沸點愈高。每增一根沸點約增 10-150°C。
- 極性愈大，因偶極-偶極力，沸點愈高。極性共價鍵兩側原子電負度差每增加 0.1 沸點約增 0-20°C。
- 總電子數愈多或分子量愈大，電子雲分布愈廣，因凡得瓦力增，沸點愈高。同系物，分子量每增加一倍，沸點約增加 60-100°C。通常，相差在兩個碳以內的為相近。

- 電子雲接觸面積（同分子放在一起時相鄰兩者的接觸面積，受截面上原子數與原子半徑影響）愈大（通常支鏈愈少），分子間作用力愈大，沸點愈高。每一個主鏈碳原子移到支鏈沸點約減少 0-20°C。

## (二) 熔點比較

效應大小略為分子間氫鍵 > 分子內氫鍵 > 分子量 > 對稱性 > 極性，晶型效應大小則不一定。

- 分子間氫鍵總鍵能愈大，因斷部分氫鍵，熔點愈高。每增一根沸點約增 10-200°C。
- 分子內氫鍵愈多，因降低分子間作用力，熔點愈低。每增一根沸點約減 5-50°C。
- 總電子數愈多或分子量愈大，電子雲分布愈廣，因凡得瓦力增，熔點愈高。同系物，分子量每增加一倍，熔點約增加 20-40°C。通常，相差在兩個碳以內的為相近，影響較對稱性小。
- 結構愈對稱（旋轉對稱通常優於線對稱），晶格堆積愈緊密或晶體愈易於堆積排列，晶格能愈大，熔點愈高。
- 極性愈大，因偶極-偶極力，熔點愈高。極性共價鍵兩側原子電負度差每增加 0.1 熔點約增 0-20°C。

## (三) 芳香化合物 (Aromatic compound)

數字表溫度 (°C)，數對表熔點與沸點。

化合物	鄰	間	對
苯二酚	(104, 246)	(110, 277)	(173, 287)
氯苯酚	(9, 175)	(33, 214)	(43, 219)
硝基苯酚	(45, 214)	(95, 277)	(114, 279)

- 對位對稱性最高，鄰、間位對稱性略同（故比極性）。熔點受對稱性影響較大，故對位熔點最高。
- 分子內氫鍵使熔沸點降低，鄰位有分子內氫鍵，故鄰位沸點最低。
- 對位者羥基形成的分子間氫鍵鍵能因兩官能基距離較間位者遠故較之高，而間位之極性較對位高，惟前者之影響更甚後者，故對位沸點較間位高。

化合物	鄰	間	對
二甲苯	(-27, 144)	(-54, 139)	(13, 138)

對位對稱性最高，鄰、間位對稱性略同（故比極性）。熔點受對稱性影響較大，故對位熔點最高。極性鄰 > 間 > 對 = 0，沸點受極性影響較大，故沸點鄰 > 間 > 對。

化合物	鄰	間	對
二氯苯	(-17, 180)	(-24, 172)	(54, 174)

對位對稱性最高，鄰、間位對稱性略同（故比極性）。熔點受對稱性影響較大，故對位熔點最高。極性鄰 > 間 > 對 = 0，沸點受極性影響較大，故鄰位沸點最高，且熔點高於間位。

苯	(5.5, 78)
甲苯	(-93, 110.6)
乙苯	(-95, 136)

對稱性對熔點影響勝過分子量，沸點則依分子量。

#### (四) 氫化物

數字表溫度 (°C)，數對表熔點與沸點。

沸點比較：

- 4A:  $\text{CH}_4 < \text{SiH}_4 < \text{GeH}_4 < \text{SnH}_4 < \text{PbH}_4$ 。依分子量。
- 5A:  $\text{PH}_3 < \text{AsH}_3 < \text{NH}_3 < \text{SbH}_3 < \text{BiH}_3$ 。NH<sub>3</sub> 有弱氫鍵故沸點高，其餘依分子量。
- 6A:  $\text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te} < \text{H}_2\text{O}$ 。H<sub>2</sub>O 有氫鍵故沸點高，其餘依分子量。
- 7A:  $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI} < \text{HF}$ 。HF 有氫鍵故沸點高，其餘依分子量。
- $\text{H}_2\text{S} > \text{HCl}$ 。分子量相同且均有極性，分子數影響沸點。
- $\text{GeH}_4 > \text{SiH}_4 > \text{CH}_4$ 。依分子量。
- $\text{C}_3\text{H}_8 > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{CH}_4$ 。依分子量。

$\text{CCl}_4$	(-23, 77)	分子量最大、電子數最多，電子雲接觸面積最大
$\text{C}_2\text{H}_6$	(-183, -89)	原子數最多，雖分子量小於CF <sub>4</sub> ，但分子較大，電子雲接觸面積次大
$\text{CF}_4$	(-184, -128)	電子雲最小

H <sub>2</sub> O	(0, 100)	二氫鍵/分子，氫鍵次強
HF	(-83, 20)	一氫鍵/分子，氫鍵最強
NH <sub>3</sub>	(-78, -33)	二氫鍵/分子，氫鍵最弱，在固體因形成多聚體而較HF 穩定

## (五) 二聚體

數字表溫度（°C），數對表熔點與沸點。

乙醇	(-114, 78)	1 氫鍵二聚體，一邊羥基之 O 對另一邊羥基之 H
乙酸	(17, 118)	2 氫鍵二聚體，兩邊之羥基之 H 均鍵結另一邊之羧基之 O

## (六) 第一週期

H <sub>2</sub>	(-259, -253)
He	(-272, -269)

因電子數相同、分子量相近，接觸面積影響熔沸點。

## (七) 烴類

數字表溫度（°C），數對表熔點與沸點。

正戊烷	(-130, 36)
異戊烷	(-160, 28)
新戊烷	(-18, 10)

對稱性對熔點、接觸面積影響沸點。

Z-1,2-二氯乙烯	(-80.5, 60.2)
E-1,2-二氯乙烯	(-49.4, 48.5)

對稱性影響熔點、極性影響沸點。

乙烷	(-183, -89)
乙烯	(-170, -104)
乙炔	-84 昇華

乙炔因為直線形，電子雲接觸面積最大。

甲烷	(-182, -161)
乙烷	(-183, -89)
丙烷	(-187, -42)
丁烷	(-138, -0.5)

除丁烷分子量大外相差不遠，對稱性對熔點效應較大；分子量影響沸點。

#### (八) 順丁烯二酸與反丁烯二酸

物質	順丁烯二酸	反丁烯二酸	原因
分子內氫鍵	1	0	
分子間氫鍵	1	2	
熔點	135	287	反式對稱性較佳
沸點	202	356	反式分子間氫鍵較多，分子間作用力較大
對水溶解度	大	小	因順式有分子間氫鍵使分子間作用力小，在水中易瓦解，故
第一酸解離常數	大	小	順式釋放一個質子更穩定
第二酸解離常數	大	小	順式的第二個質子參與形成分子內氫鍵故不易釋放
位能	大	小	反式較穩定

## 第十節 晶體 (Crystal)

成分粒子（如原子、分子或離子）以高度有序的微觀結構排列的固體，形成向各個方向延伸的晶格。

## 一、 分類

- 離子晶體：陽離子與陰離子整齊交替排列，呈現出規則的幾何外形，稱離子晶體。使用硬球模型於晶體結構時，每一球代表一離子核心。
- 金屬晶體：金屬陽離子規則排列於金屬晶體中，自由電子在金屬晶體中自由移動。使用硬球模型於晶體結構時，每一球代表一離子核心。
- 分子晶體：構成單位為分子。原子間以共價鍵鍵結，但分子間僅以微弱的凡德瓦力或氫鍵維持，故分子晶體質地軟且結構鬆散，熔沸點低。
- 共價網狀固體。

## 二、 晶胞 (Cell) /晶格 (Lattice)

指構成晶體重複結構的單位。

### (一) 原始晶胞 (primitive cell)

指構成晶體重複結構的最小單位。其表示方法不指一種，但均包含相同數量的晶格點，且對二維晶體，其面積固定；對三維晶體，其體積固定。配位數為與一個晶格點最接近的晶格點數量。

### (二) 二維晶胞常見表示法

- 平行四邊形晶胞：有四個頂點，且該四個頂點占其所屬之晶格點之比例之和為一，每個頂點所屬的晶格點對每個不與另一已考慮的方向平行的方向尋找距離該方向上的晶格點中與其最接近的晶格點形成集合，每個集合包含一個方向上的該等點，同一集合中每個元素與該晶格點的距離均同，稱該集合之距離。一個頂點所屬的晶格點之距離最小的兩個集合，必各包含平行四邊形晶胞中另外三個頂點所屬之晶格點中的一個。
- 維格納-賽茨晶胞 (Wigner-Seitz cell)：晶格點 (lattice point) 周圍的維格納-賽茨晶胞被定義為平面上距離該晶格點比距離任何其他晶格點更近的點的軌跡。

### (三) 三維晶胞常見表示法

- 平行六面體晶胞：有八個頂點，且該六個頂點占其所屬之晶格點之比例之和為一，每個頂點所屬的晶格點對每個不與另一已考慮的方向平行且不與另二已考慮的方向共平面的方向尋找距離該方向上的晶格點中與其最接近的晶格點形成集合，每個集合包含一個方向上的該等點，同一集合中每個元素與該晶格點的距離均同，稱該集合之距離。一個頂點所屬的晶格點之距離最小的三個集合，必各包含平行六面體晶胞中另外七個頂點所屬之晶格點中的三個。
- 維格納-賽茨晶胞：晶格點周圍的維格納-賽茨晶胞被定義為空間中距離該晶格點比距離任何其他晶格點更近的點的軌跡。



### 三、 晶格能

#### (一) 晶格能 (Lattice energy)

一莫耳氣體成分形成晶體時的能量變化（為負）。晶格能量值愈大，熔沸點愈高，晶格愈穩定，硬度愈大。

#### (二) 水合能 (Hydration energy)

一莫耳氣體成分溶解於水中的能量變化（一般為負）。對離子化合物而言即晶格能與溶解能之和。

#### (三) 波恩-哈伯循環 (Born-Haber cycle)

根據赫斯定律 (Hess's law) /反應熱加成性定律 (the law of additivity of reaction heat)，以相變能、游離能、電子親和力、氫鍵鍵能等計算晶格能或其他待求反應能量變化的方法。

### 四、 晶族 (crystal family)、晶系 (crystal system) 與晶格系 (lattice system)

#### (一) 分類

晶族	晶系 (由點群決定)	點群所需的對稱性
三斜 (Triclinic)	三斜 (Triclinic)	無
單斜 (Monoclinic)	單斜 (Monoclinic)	1 個雙重旋轉軸或 1 個鏡像平面
斜方/正交 (Orthorhombic)	斜方/正交 (Orthorhombic)	3 個雙重旋轉軸或 1 個雙重旋轉軸和 2 個鏡像平面
四方/正方 (Tetragonal)	四方/正方 (Tetragonal)	1 個四重旋轉軸
六方 (Hexagonal)	三方 (Trigonal)	1 個三重旋轉軸
六方 (Hexagonal)	六方 (Hexagonal)	1 個六重旋轉軸
立方/等軸 (Cubic)	立方/等軸 (Cubic)	4 個三重旋轉軸

#### (二) 金屬晶體立方晶族

金屬晶體立方晶族如：

- 簡單/原始立方 (Simple/Primitive cubic, cP) 結構：正立方體每個頂點各八分之一個晶格點。一個平行六面體晶胞中有一個晶格點。堆積密度約 52%。
- 面心立方 (Face-centered cubic, cF, fcc) 結構/立方最密堆積/密排 (cubic closepacked) 結構：簡單立方平行六面體晶胞每面中心再加半個晶格點。一個平行六面體晶胞中有四個晶格點。1A 族金屬晶體均為面心立方。堆積密度為最密的  $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 74\%$ 。
- 體心立方 (Body-centered cubic, cI, bcc) 結構：簡單立方平行六面體晶胞中心再加一個晶格點。一個平行六面體晶胞中有二個晶格點。堆積密度約 68%。
- 鑽石立方 (diamond cubic) 結構：在面心立方結構中，取左前上、右後上、左後下、右前下四個頂點，分別與三個與該頂點相鄰的面的中心作四面體，在該等四面體之中心各增加一個晶格點。一個平行六面體晶胞中有八個晶格點。堆積密度約 34%。

### (三) 離子晶體立方晶族

離子晶體立方晶族如：

- B1/氯化鈉型、岩鹽結構：是一種互穿面心立方結構，每個離子的配位數為六，維格納-賽茨晶胞為正八面體。
- B2/氯化鉍型結構：是一種互穿簡單立方結構，若將不同離子同視則是體心立方結構，立方之頂點在異性離子之立方之中心。
- B3/硫化鋅型/閃鋅礦結構：是一種互穿面心立方結構，若將不同離子同視則是鑽石立方結構，每個離子的配位數為四，維格納-賽茨晶胞為正四面體。

### (四) 金屬晶體六方晶族

金屬晶體六方晶族如：

- 簡單六方 (simple hexagonal) 結構：平行六面體晶胞同一頂點有兩個直角與一個  $120^\circ$  角，除頂點外無晶格點。一個平行六面體晶胞中有一個晶格點。六個平行六面體晶胞可形成上下底面中心各有半個晶格點的六面體柱。
- 六方最密堆積/密排 (hexagonal closepacked) 結構：簡單六方的平行六面體晶胞中，取包含  $120^\circ$  夾角的一個底面上，取包含  $120^\circ$  夾角的兩個頂點與一個與該二點均相鄰的頂點，作三角形，取其中心點，將該點以與該底面垂直的方向投影至另一個包含  $120^\circ$  夾角的底面得一投影點，兩點之中點上多一晶格點。兩相鄰平行六面體晶胞，其排列方式為較簡單六方增加的晶格點相距較遠的方式。一個平行六面體晶胞中有二個晶格點。六個平行六面體晶胞可形成上下底面中心各有半個晶格點的六面體柱，且一底面上不相鄰易不相對的三個三角形各自中心，以與該底面垂直的方向投影至另一底面，其與投影點之中點，各有一晶格點。堆積密度為最密的  $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 74\%$ 。

### (五) 離子晶體堆積判斷

陽離子半徑除以陰離子半徑	配位數	維格納-賽茨晶胞形狀	晶族
[0.155, 0.225)	3	平面三角形	二維六方
[0.225, 0.414)	4	四面體	B3 (ZnS 型)
[0.414, 0.732)	6	八面體	B1
[0.732, 1)	8	六面體	B2
1	12		立方八面體

立方八面體/截半立方體 (Cuboctahedron)：將正方體每個頂點以其三個相鄰邊之中點之平面切除該頂點，得到 12 個頂點、24 個邊、14 個面（六個正方八個三角）。

## (六) 冰

冰的晶格中，1 個氧原子的 l.p. 和 b.p. 排列成四面體，四個氫鍵向四面體四個方向之空間延伸（二氫鍵/分子），形成類似金剛石的結構，所以有較大的硬度。以氧為中心的 4 個氫原子為不等距離的圍繞，稱網狀固體，且為中空結構，其中留有較大的空間，而液態破壞部分氫鍵使水分子填入中空處，密度較固態大。

## 第十一節 金屬 (Metal)

### 一、 金屬光澤

因原子振動能階吸收可見光區各頻率，電子返回基態放出光，多為銀灰色高光澤，除了銅為紅色、金與銻為金色。

### 二、 金屬的用途

- 鑄造：銅、鐵、鋁、錫等。
- 飾品：金、鉑、銀，其化性小，光澤美麗。
- 還原劑：鉀、鈉、鋁，其失去電子的傾向大。
- 燈絲：鎢的熔點高，白熾燈泡的燈絲材料通常是鎢。
- 燈管：日光燈管內含汞蒸氣。
- 催化劑：很多過渡元素是一些反應的催化劑。如鉑、鈀、銻等貴金屬常作為汽、機車觸媒轉化器之催化劑，將  $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$ 、烴類轉換成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$ 。

### 三、 合金 (Alloy)

合金 (Alloy) 是一種由兩種或多種元素組成的材料，其中至少有一種是金屬。分為金屬間化合物 (intermetallic compound)、固溶體 (solid solution) 和非勻相混合物，後兩者較常見，末者為前兩者之混合物。相較於成分元素的線性加權平均，通常硬度較大，熔點較低，導電度下降。

#### (一) 金屬間化合物

- 組成：金屬間化合物由兩種或多種金屬元素以固定的比例組成，組成元素之間形成較強的金屬鍵或共價鍵，形成具有特定化學計量比的化合物，具有特定有序的晶體結構。具有共價鍵的金屬間化合物會變得較硬與脆。通常，與金屬形成共價鍵的多為 C、P、S 等非金屬，如在製造過程中加入 C、 $\text{P}_4$ 、 $\text{S}_8$  製成。
- 性質：通常具有高硬度、高熔點和良好的耐腐蝕性，但脆性較大，不易變形。例如： $\text{TiAl}$ （鈦鋁）和  $\text{Ni}_3\text{Al}$ （鎳鋁）。

## (二) 金屬固溶體

- 組成：固溶體由一種金屬元素作為溶劑，溶解另一種或多種作為溶質的元素形成，溶質可以是金屬或非金屬，並且它們的比例不須固定。固溶體保持溶劑金屬的晶體結構，溶質元素隨機地占據溶劑的晶格點或晶格間隙中，鍵合方式與溶劑金屬相似，形成均勻的單相固體。
- 特性：固溶體通常具有比純金屬更好的機械強度、延展性和耐腐蝕性。例如：黃銅（銅和鋅的固溶體）和不銹鋼（鐵和鉻的固溶體）。

## (三) 合金的製造

- 熔融法：將組成金屬加熱至熔點，使其混合形成均勻的熔液，然後冷卻成固體。
- 粉末冶金法：將金屬粉末混合，然後在高壓和高溫下燒結成合金。

## (四) 常見合金

- 鋼：由鐵和碳組成，常加入鉻、鎳等元素以改進性能。
- 黃銅：由銅和鋅組成，具有良好的延展性和耐蝕性。
- 青銅：由銅和錫組成，具有良好的硬度和抗磨損性。
- K 金：由金和銅組成，24K 金為純金， $nK$  金含有  $\frac{n}{24}$  的金。

# 第十二節 發展史

- 1666：艾薩克·牛頓（Isaac Newton）進行三稜鏡散射實驗。
- 1672：牛頓發表光 and 色的新理論，並提出萬有引力定律。
- 1789：安托萬-洛朗·德·拉瓦節（Antoine-Laurent de Lavoisier）發表最早的元素列表，列出 33 種元素；並提出質量守恆定律：反應前後各物質的總質量相等。（不適用於核反應）
- 1799：約瑟夫·普魯斯特（Joseph Proust）提出定比定律：一種化合物無論其來源或製備方法如何，其組成元素間有固定的質量比例。
- 1803：約翰·道耳頓（John Dalton）提出原子論：
  - 一切物質由稱為原子的微小粒子所組成，這種粒子不能再分割。（下句為誤）
  - 相同元素的原子，其質量與性質均相同；不同元素的原子，其質量與性質均不同。（質量部分為誤）
  - 化合物是由不同種類的原子以簡單整數比結合而成。（正確）
  - 化學反應中，原子重新排列組合形成新物質，過程中原子不會改變其質量或性質，也不會產生新的原子或消失。（對今定義之化學反應正確，但另有核反應會改變核種）
- 1804：道耳頓提出倍比定律：若兩種元素可以生成多種化合物，則在這些化合物中，若固定其中一元素的質量，另一元素的質量比為簡單整數比。（大致正確，但對於晶體有晶格缺陷者為誤）道耳頓原子論成功解釋質量守恆定律、定比定律和倍比定律。

- 1808：約瑟夫·路易·蓋呂薩克（Joseph Louis Gay-Lussac）提出氣體化合體積定律：在化學反應中，反應物與生成物的氣體物質在同溫同壓下，其體積變化量恆為簡單整數比。
- 1811：阿梅代奧·亞佛加厥（Amedeo Avogadro）提出分子說，解釋氣體化合體積定律並解決其與原子論的矛盾：
  - 具有物質特性的最小粒子是分子。
  - 同溫同壓下，同體積氣體具有相同的分子數。
  - 分子由數個原子組成。
- 1814：約瑟夫·馮·弗朗和斐（Joseph von Fraunhofer）發明分光鏡（繞射光柵），發現太陽光譜中的暗線，稱為弗朗和斐線。
- 1827：羅伯特·布朗（Robert Brown）發現布朗運動。
- 1829：約翰·沃爾夫岡·德貝萊納（Johann Wolfgang Döbereiner）提出三元素組，列出四組每組三個化性相似的元素。
- 1849：讓·傅科（Jean Foucault）發現同種金屬的明線與暗線光譜相同。
- 1852：安德斯·埃格斯特朗（Anders Ångström）提出可以通過光譜分析辨識元素。
- 1853：埃格斯特朗提出電火花重疊光譜分別來自金屬電極和氣體。
- 1855：羅伯特·本生（Robert Bunsen）發明本生燈。
- 1859：古斯塔夫·克希荷夫（Gustav Kirchhoff）發明分光儀（光譜儀）。
- 1864：約翰·紐蘭（John Newlands）提出八度律，認為元素的原子量每相差八，其化學性質相似。
- 1868：埃格斯特朗發現太陽光可見光譜中有上千條暗線。
- 1869：德米特里·門得列夫（Dmitri Mendeleev）提出元素週期表，依照原子量排列當時已知的六十三種元素，並成功預測部分元素，但部分元素的原子量所示位置與化學性質不符。
- 1876：尤金·高德斯坦（Eugen Goldstein）發現陰極射線（負電子束）。
- 1878：威廉·克魯克斯（William Crookes）進行陰極射線實驗。
- 1887：赫茲（Heinrich R. Hertz）發現光電效應。
- 1895：倫琴（Wilhelm Röntgen）發現 X 射線。
- 1896：亨利·貝克勒（Henri Becquerel）發現鈾鹽可發出使底片感光的射線。
- 1881：喬治·約翰斯頓·斯托尼（George Johnstone Stoney）提出「電子」（electron）一詞。
- 1885：約翰·巴耳末（Johann Balmer）提出氫原子光譜的巴耳末公式，後稱為巴耳末系。
- 1886：高德斯坦發現陽極射線（陽離子束）。
- 1890：約翰內斯·里德伯（Johannes Rydberg）提出氫原子光譜的里德伯公式。

- 1897：J. J. 湯姆森 (J. J. Thomson) 進行陰極射線管實驗，發現陰極射線：遇障礙物形成陰影，顯示其直線前進；使轉輪轉動，顯示其為粒子束；在電場與磁場中的偏轉方向顯示其帶負電。湯姆森藉由電場與磁場的偏轉計算出電子的荷質比為  $1.759 \times 10^{11} \text{ C/kg}$ ，並命名此粒子為電子 (electron)。
- 1898：
  - 威廉·維恩 (Wilhelm Wien) 測定陽極射線的荷質比。
  - 歐內斯特·拉塞福 (Ernest Rutherford) 讓射線通過磁場分成兩種不同偏向。
  - 瑪麗亞·居禮 (Maria Curie) 與皮耶·居禮 (Pierre Curie) 夫婦發現釷 (Thorium) 具有放射線、發現釷 (Polonium) 元素、發現鐳 (Radium) 元素。
- 1900：
  - 馬克斯·普朗克 (Max Planck) 提出普朗克黑體輻射定律與量子論。
  - 維拉得 (Villard) 發現一種穿透力強且不受磁場偏折的射線，後由拉塞福命名為伽瑪射線 (Gamma ray)。
- 1902：雷納 (Philipp von Lenard) 提出光電效應的底限頻率等特性。
- 1904：J. J. 湯姆森 (J. J. Thomson) 提出原子葡萄乾布丁模型，帶負電的電子像葡萄乾分布在帶正電的布丁上。
- 1905：阿爾伯特·愛因斯坦 (Albert Einstein) 提出布朗運動理論解釋布朗運動、光量子理論解釋光電效應。
- 1906：萊曼 (Theodore Lyman) 發現氫原子萊曼系光譜。
- 1908：
  - 佩蘭 (Jean Baptiste Perrin) 以實驗證明愛因斯坦之布朗運動理論。
  - 帕申 (Friedrich Paschen) 發現氫原子帕申系光譜。
- 1909：
  - 密立坎 (Robert A. Millikan) 做油滴實驗：以噴霧器將油滴噴入電場，X 光照射兩極板間氣體使游離，得油滴帶電荷最大公因數即電子電荷量值，為  $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ ，算得電子質量  $9.107 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 。
  - 拉塞福、蓋革 (Hans Geiger) 和馬士登 (Ernest Marsden)，以  $\alpha$  粒子束打 1 微米金箔散射實驗，多數穿透，約每 8000 顆一顆做超過直角大角度散射，有些甚至  $180^\circ$  反彈，故發現帶正電原子核。
- 1911：拉塞福提出原子行星模型，電子繞原子核，但無法解釋為何不發出電磁波與存在不連續之原子光譜。
- 1913：
  - 波耳 (Niels Bohr) 提出波耳模型，引入量子論，認為氫原子的電子行星模型存在特定能階使電子可以穩定繞行而不散失能量，成功解釋氫原子光譜。

- 亨利·莫斯利 (Henry Moseley) 利用水晶 X 射線繞射法觀察和測量了多種金屬化學元素的電磁波譜，發現元素的 X 射線光譜頻率與原子序  $Z$  (後知為質子數) 成正比，認為原子序才是決定元素化學性質的主要因素，並以之排列元素週期表。
- J. J. 湯姆森利用質譜儀發現同位素 (isotope)。
- 1914：莫斯利以原子序重新排序元素週期表。
- 1916：
  - 路易斯 (Gilbert N. Lewis) 發明路易斯電子點式，並提出八隅體規則。
  - 科塞爾 (Walther Kossel) 提出離子鍵理論。
  - 密力坎證愛因斯坦的實光量子理論。
- 1919：拉塞福以  $\alpha$  粒子撞擊氮原子核發現質子， ${}^4_2\text{He} + {}^{14}_7\text{N} \rightarrow {}^{17}_8\text{O} + {}^1_1\text{p}$ 。
- 1920：拉塞福預測中子存在。
- 1924：德布羅意 (Louis de Broglie) 提出物質波學說。
- 1925：沃夫岡·包立 (Wolfgang Pauli) 提出包立不相容原理。
- 1926：薛丁格 (Erwin Schrödinger) 提出薛丁格波函數方程，以出現機率描述粒子。
- 1927：
  - 海森堡 (Werner Heisenberg) 提出不確定性原理/測不準原理。
  - 戴維森 (Clinton Davisson) 與革末 (Lester Germer) 以鎳盡數晶體電子繞射實驗證實電子波動性。
  - G. P. 湯姆森 (George Paget Thomson) 以鋁箔電子繞射實驗結果和 X 射線圖案類似，證實電子波動性。
  - 波耳提出波粒二象性的互補原理：兩特性一者明顯時另一者否，但都不足表達物質的全部性質。
  - 海特勒 (Walter Heitler) 與倫敦 (Fritz London) 提出海特勒—倫敦理論，為價鍵理論前身。
- 瓊斯 (Lennard-Jones) 提出分子軌域理論的許多內容。
- 1930：
  - 包立提出  $\beta$  衰變中會放出一沒有電荷、沒有質量、自旋 1/2 的粒子，後費米 1933 年命名之為微中子 (neutrino)。
  - 保羅·狄拉克 (Paul Dirac) 預測正電子。
- 1931：包立提出價鍵理論，包含混成軌域。
- 1932：
  - 查兌克 (James Chadwick) 以  $\alpha$  粒子撞擊鈹原子核發現中子， ${}^4_2\text{He} + {}^9_4\text{Be} \rightarrow {}^{12}_6\text{C} + {}^1_0\text{n}$ 。
  - 鮑林 (Linus Pauling) 依化學鍵中對共用電子的吸引能力提出電負度 (electronegativity)。

- 恩里科·費米 (Enrico Fermi) 以中子轟擊各原子序的原子核，發現其會進入激發態後經  $\beta$  衰變轉變成原子序多一的原子核；並製得原子序 93 的首個超鈾元素。
- 卡爾·戴維·安德森 (Carl David Anderson) 發現正電子。
- 1934：
  - 費米提出弱核力 (weak nuclear force) 與完善  $\beta$  衰變的理論；發現中子源和銀金屬間放一塊石蠟激發的核反應更激烈 (因變成慢中子)；用中子撞擊鈾得到更小原子序的元素 (核分裂)。
  - 居禮夫婦以氦核轟擊鋁核得到不穩定 P-31，其快速放出中子變成 P-30，而 P-30 持續放射正電子 (positron) 和微中子，創人工誘發放射性 (artificial induced radioactivity) 之首。
  - 契忍可夫 (Pavel Cherenkov) 發現介質中運動的電荷速度超過該介質中光速時，會發出一種以短波長為主的電磁輻射，肉眼見之呈藍色，強度與頻率呈正比且頻譜連續。
  - 湯川秀樹 (Hideki Yukawa) 提出介子 (meson)。
- 1935：湯川秀樹提出強核力 (strong nuclear force)。
- 1938：
  - 奧托·哈恩 (Otto Hahn)、莉澤·邁特納 (Lise Meitner)、弗里茨·施特拉斯曼 (Fritz Strassmann) 與奧托·弗里施 (Otto Frisch) 確認中子撞擊鈾發生核分裂。
  - 費米提出核分裂連鎖反應的概念。
  - 居禮夫婦證實核分裂連鎖反應。
- 1939：波耳和惠勒 (John A. Wheeler) 發現 U-235 比 U-238 更容易發生核分裂反應。
- 1942：費米建造史上首座原子反應爐，證實受控核分裂反應可行。
- 1947：鮑威爾 (Cecil Powell)、Hugh Muirhead, César Lattes 和奧基亞利尼 (Giuseppe Occhialini) 發現介子。
- 1948：理查·費曼 (Richard Feynman) 提出費曼圖 (Feynman diagram)。
- 1956：科溫 (Clyde Cowan) 與萊因斯 (Frederick Reines) 發現微中子。
- 1958：蓋爾曼 (Murray Gell-Mann)、費曼、蘇達山 (George Sudarshan) 與馬沙克 (Robert Marshak) 發現了物理弱相互作用的手性結構，並發展了 VA 理論/矢量減軸向量理論 (vector minus axial vector theory)。
- 1961：瓊森 (Claus Jönsson) 電子雙狹縫實驗，起初電子隨機分布，呈粒子性，待累積到一定數量後，顯現干涉條紋，呈波動性。
- 1964：蓋爾曼提出夸克 (quark)。
- 1965：彭齊亞斯 (Arno Penzias) 與威爾遜 (Robert Wilson) 發現宇宙微波背景輻射。
- 1968：美國史丹佛線性加速器中心 (Stanford Linear Accelerator Center, SLAC) 證實夸克。



- 1974：格拉肖（Sheldon Glashow）、薩拉姆（Abdus Salam）與溫伯格（Steven Weinberg）提出電弱統一理論，描述電磁力和弱核力在高能下的統一性質，並成功預測了 W、Z 玻色子的存在。
- 1983：歐洲核子研究中心（European Organization for Nuclear Research, CERN）的實驗中，卡洛·魯比亞（Carlo Rubbia）與西蒙·範德梅爾（Simon van der Meer）觀測到 W、Z 玻色子，證實了電弱統一理論。
- 1995：費米國家加速器實驗室（Fermilab）發現頂夸克（top quark），完成六種夸克的實驗證實。
- 1998：芮斯（Adam Riess）、施密特（Brian Schmidt）與裴穆特（Saul Perlmutter）發現宇宙加速膨脹。
- 2012：CERN 的大型強子對撞機（Large Hadron Collider, LHC）實驗中，發現希格斯玻色子，證實希格斯場的存在，並為標準模型的最後一塊拼圖。
- 2020：重力波探測器觀測到中子星和黑洞併合的重力波。