元素週期性

沈威宇

2025 年 4 月 15 日

目錄

第一節　元素週期性（Periodic Trends） 1

一、　核種（Nuclide） 1

二、　原子量（Atomic mass） 1

三、　莫耳（Mole） 2

四、　元素週期表（Periodic table） 2

(一) 德貝萊納三元素組（Döbereiner's triads） 2

(二) 紐蘭的八度律（Law of Octaves） 2

(三) 門得列夫的原子量元素週期表 2

(四) 莫斯利的 X 射線光譜頻率與原子序正比與原子序元素週期表 2

(五) 現在的元素週期表 3

(六) 元素週期表與電子組態之關係 3

五、　原子半徑（Atomic radius） 4

(一) 原子半徑 4

(二) 不同元素的原子半徑比較 4

六、　熔沸點 5

七、　游離能（Ionization energy, IE） 5

(一) 游離能 5

(二) 影響因素 5

(三) 不同元素同序游離能比較 6

(四) 同元素不同序游離能比較 6

八、　電子親和力（Electoron affinity, EA） 7

(一) 電子親和力 7

(二) 不同元素同序電子親和力比較 7

(三) 同元素不同序電子親和力比較 7

九、　電負度（Electronegativity, EN） 8

(一) 電負度 8

(二) 不同元素同序電負度比較 8

十、　金屬與非金屬 8

十一、　原子容 9

十二、　價（US: Valence, UK: Valency）/價電子（Valence electron）/價數 9

第一節　元素週期性（Periodic Trends）

一、　核種（Nuclide）

- 原子核（Atomic nucleus）：非負整數個質子與非負整數個中子以強交互作用力組成。
- 原子（Atom）：由原子核與核外電子組成。
- 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 ${}^{A}_{Z}X$，其中 X 為該核種所屬的元素的符號。此符號亦可用於 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。
- 元素（Element）：一元素 X 為一類原子序 Z 相同的原子，記作 X 或 ${}_{Z}X$。
- 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。
- 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。
- 核反應（Nuclear reaction）：反應前後發生核種改變的反應，遵守核子數不變、核電荷不滅、電荷數不滅、質量數不滅與質能守恆。

二、　原子量（Atomic mass）

- 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 ${}^{12}C$ 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 ${}^{1}H$ 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 ${}^{12}C$ 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）：以一元素的各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（Mole）

- 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、 元素週期表（Periodic table）

(一) 德貝萊納三元素組（Döbereiner’s triads）

列出四組每組三個化性相似的元素。

(二) 紐蘭的八度律（Law of Octaves）

認為元素的原子量每相差八，其化學性質相似。

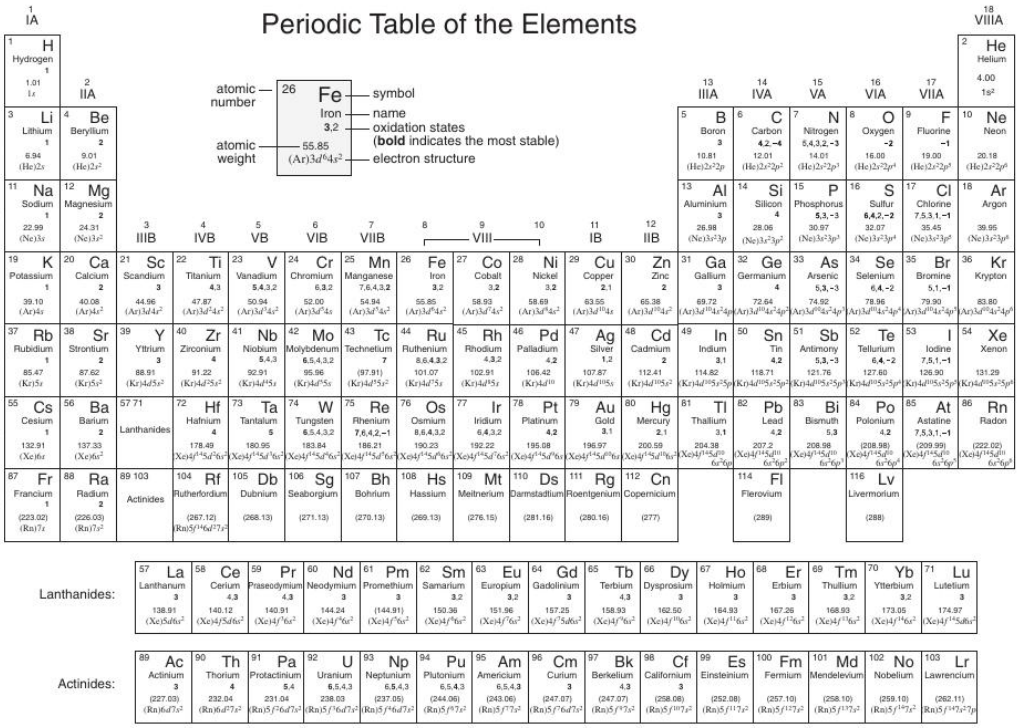
(三) 門得列夫的原子量元素週期表

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。

(四) 莫斯利的 X 射線光譜頻率與原子序正比與原子序元素週期表

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。

(五) 現在的元素週期表



Cambridge University Press. 2014. https://doi.org/10.1017/CBO9781139096782.017.

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, IB, IIB, IIIA, IVA, VA, VIA, VIIA, VIIIA 族。

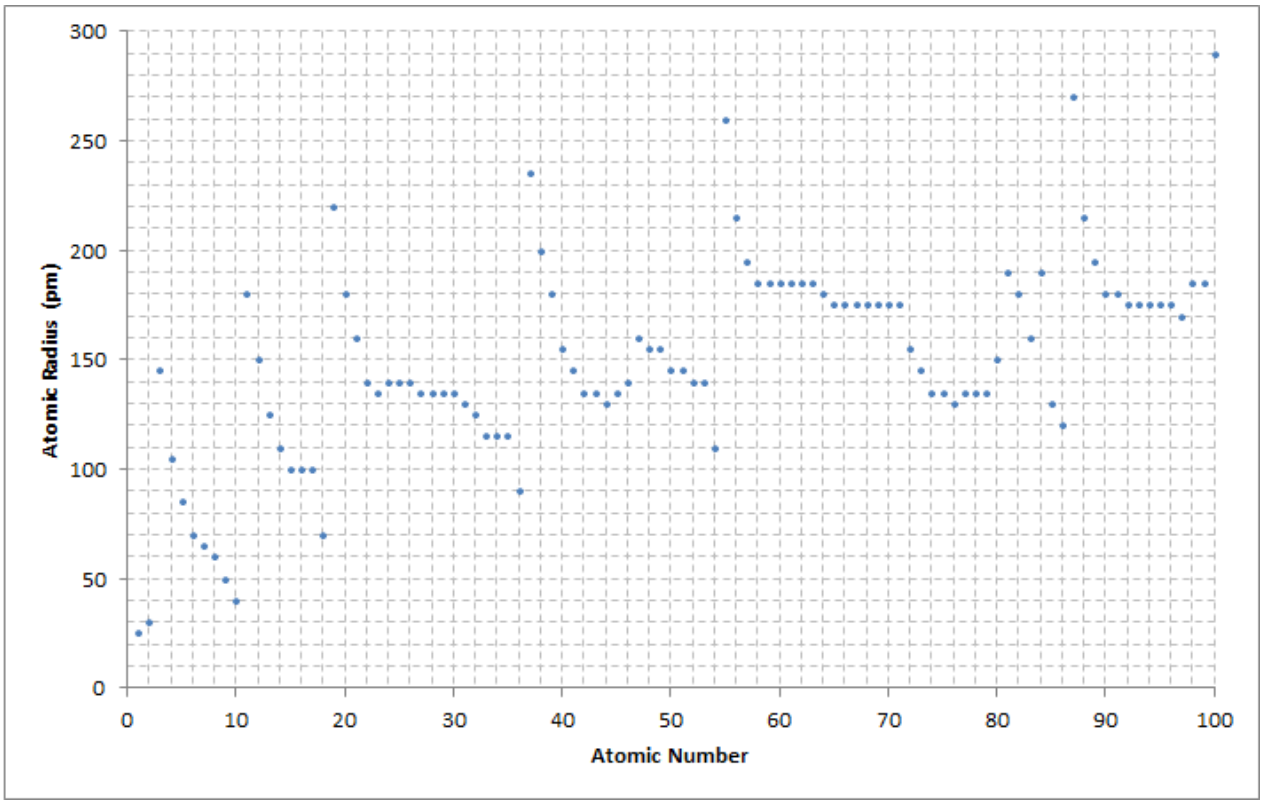
舊式分類法稱某 A 者稱主族元素，稱某 B 者稱過渡元素，鑭系與錒系元素稱內過渡元素。

(六) 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。

五、 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。

氟斥效應：指第二週期半徑較小、電子間斥力較大所造成的影響。如：

- 電子親和力：Cl>F>Br>I、S>O
- 鍵能：Cl_2>Br_2>F_2>I_2

(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。

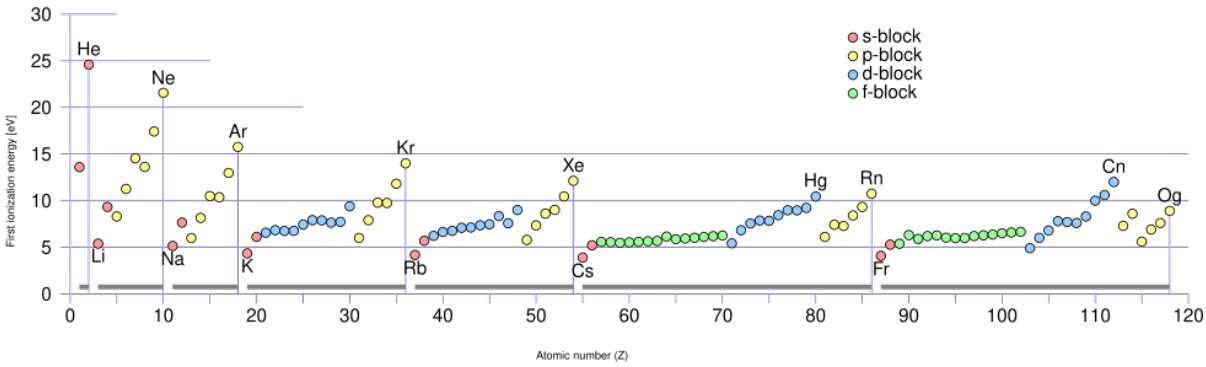
六、 熔沸點

第三週期元素熔沸點：

- 熔點：Si>Al>Mg>Na>S_8>P4>Cl2>Ar
- 沸點：Si>Al>Mg>S_8>Na>P4>Cl2>Ar

七、 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，即最外殼層電子（電子中主量子數最大者）與無限遠處（主量子數無限大）的能量差。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：Na(g)+496 kJ →Na^+(g)+e^-，故 Na 之 $IE_1 = 496$ 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

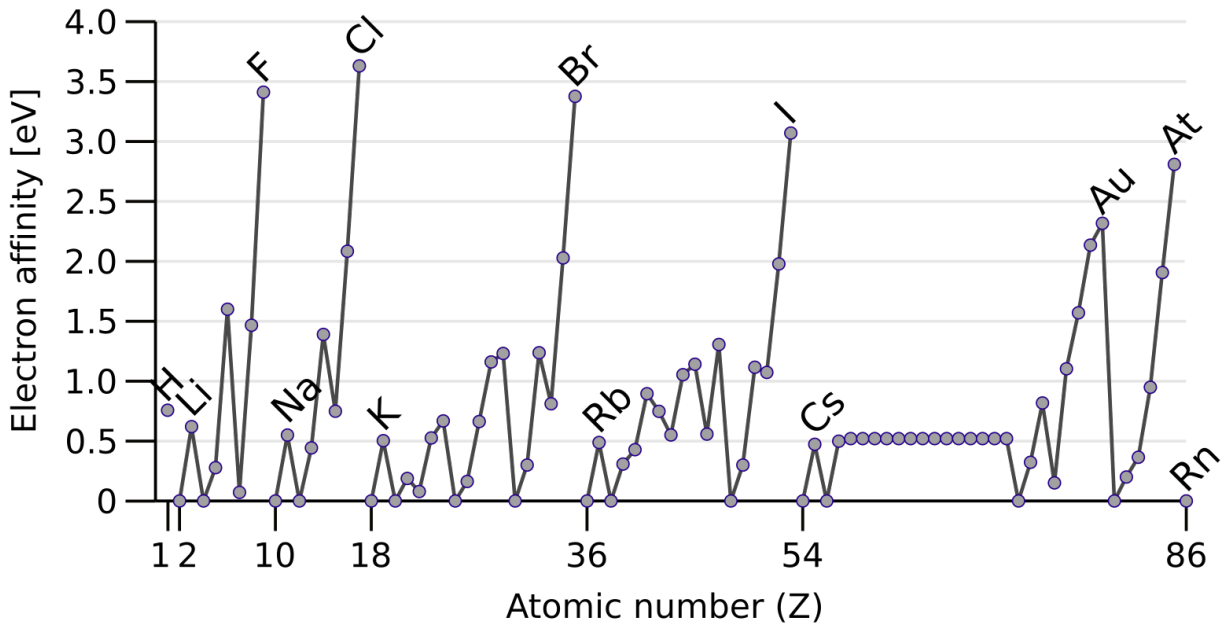
- 同族元素游離能隨原子序（週期）增而減，因外層電子離核較遠，且內層電子數較多（遮蔽效應）。
- 同週期元素游離能隨原子序增而增，因外層電子距核距差不大，但質子數增故核與電子吸引力增，但過渡元素增勢較緩且多例外。通常，族差一較週期差負一之游離能增加小。
- 令 $j = i + 1$，若游離同週期 j 個價殼層電子者前的最外副殼層能量高於游離 i 個價殼層電子者前的最外副殼層能量（包含不同副殼層之能階不同及填滿數量造成的穩定度差異），游離能 j 個價殼層電子者 $<i$ 個價殼層電子者，即逆勢下降。如：
  - 同週期游離能二個價電子者 > 三個價電子者，因為 ns^2 較 np^1 穩定。
  - 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 $\frac{IE_2}{IE_1} >> 2$。
- $\forall i < j$，$IE_i < IE_j$（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，自同惰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。

八、 電子親和力（Electoron 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 $IE = 377kJ/mol > EA$ 最大之 Cl 的 $EA = 349kJ/mol$。

(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，Cl>F>Br>I、S>O。

(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 $\forall i < j$，$IE_i < IE_j$。

九、 電負度（Electronegativity, EN）

(一) 電負度

V·T·E **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）依化學鍵中對共用電子的吸引能力提出電負度（electronegativity），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。

十、 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。

十一、 原子容

一莫耳原子在固或液態的體積。第一週期 He>H2。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。

十二、 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。