

同電子原子游離能公式之發現

高中教師組化學第一名

台灣省立花蓮高級中學

作者：賴新掌

摘要：根據原子游離能的實驗數據，發現同電子原子“（ Isoe-
lectronic atoms ）的游離能有下列兩個規律性。第一、同電子原子的游離能為原子序的二次函數，可用下列公式表之，其游離能

$$I = an^2 + bn + c$$

其中 n 表原子序，即核電荷數。對同電子原子而言 a 、 b 、 c 為一常數。第二、當電子填充在同一量子數時，二次項係數 a 之值相等。

利用這一經驗公式，可以推測原子的電子親和能（ Electron affinity ），其值與實驗值非常接近。而且對於無法接受電子成為陰離子的原子，如氮、鉍等原子，依公式推測其電子親和能為負值。

當核電荷比電子數大很多時，電子的遮蔽效應（ Shielding ）也可以用游離能公式說明之。

一、游離能

使氣態原子中，束縛最鬆之電子移去變成離子所需要的能量叫游離能（註一）。

可以用下列方程式表之



這種程序，可以移去原子的更多電子。這些能量值，依照移去電子的數目，分別稱為第一游離能，第二游離能……等。

各元素游離能，在週期表中，每一橫列由左至右漸增；例如第二列元素，以鋰原子最小而氬原子最大，但這一趨勢並非一成不變的增加，有些是例外的。其原因有二：一為電子所填充軌域

表一 元素的游離能 (ev) (註三)

原子序	元素	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX
1	H	13.59																			
2	He	24.58	54.4																		
3	Li	5.39	75.6	122.4																	
4	Be	9.32	18.2	153.9	217.6																
5	B	8.30	25.1	37.9	259.4	340.1															
6	C	11.26	24.4	47.9	64.5	392.1	489.9														
7	N	14.53	29.8	47.4	77.5	97.9	552.1	667.0													
8	O	13.62	35.1	54.9	77.4	113.9	138.1	739.3	871.4												
9	F	17.42	35.0	62.7	87.1	114.2	157.2	185.2	953.9	1103.0											
10	Ne	21.56	41.0	63.4	97.1	126.2	157.9	207.3	239.1	1195.8	1362.2										
11	Na	5.14	47.3	71.6	98.9	138.4	172.1	208.5	264.2	299.8	1405.1	1648.0									
12	Mg	7.65	15.0	80.1	109.2	141.3	186.5	224.9	265.9	327.9	367.5	1761.8	1962.6								
13	Al	5.99	18.8	28.4	120.0	153.7	190.5	241.4	284.6	330.2	398.6	442.1	2085.9	2304.1							
14	Si	8.15	16.3	33.5	45.1	106.8	205.1	246.5	303.2	351.1	401.4	476.1	523.5	2437.7	2673.1						
15	P	10.48	19.7	30.1	51.4	65.0	220.4	263.2	309.4	371.7	424.5	479.0	560.4	611.8	2816.9	3069.7					
16	S	10.36	23.3	34.8	47.3	72.7	88.0	280.9	328.2	379.1	447.1	504.8	564.6	651.6	707.1	3223.8	3494.1				
17	Cl	12.97	23.8	39.8	53.5	67.8	97.0	114.2	348.3	400.0	455.6	529.3	592.0	656.7	749.7	809.4	3658.4	3946.2			
18	Ar	15.76	27.6	40.7	59.8	75.0	91.0	124.3	143.4	422.4	478.7	538.9	618.2	680.1	755.7	854.7	918	4120.8	4426.1		
19	K	4.76	31.6	45.7	60.9	82.7	100.0	117.6	154.9	175.8	503.4	564.1	629.1	714.2	787.1	861.8	968	1034	4610.9	4933.9	
20	Ca	6.11	11.9	50.9	67.1	84.4	108.8	127.7	147.2	188.5	211.3	591.2	656.4	726.0	816.6	895.2	974	1087	1157	5129.0	5469.7
21	Sc	6.54	12.8	24.8	73.4	91.7	111.1	138.0	158.7	180.0	225.3	249.8	685.0	755.5	829.8	926.0					
22	Ti	6.82	13.6	27.5	43.3	99.2	119.4	140.8	168.5	193.2	215.9	265.2	291.5	787.3	861.3	940.4					
23	V	6.74	14.6	29.3	46.7	65.2	128.1	150.2	173.7	205.8	230.5	255.9	308.2	336.3	895.6	974.0					
24	Cr	6.77	15.5	31.0	49.1	69.3	90.6	161.1	184.7	209.3	244.4	270.8	298.0	355	384.3	1010.6					
25	Mn	7.43	15.6	33.7	51.2	72.4	95	119.3	196.5	221.8	248.3	286.0	314.4	343.6	404	435.3	1136.2				
26	Fe	7.87	16.2	30.6	54.8	75.0	99	125	151.1	235.0	262.1	290.4	330.8	361.0	392.2	457	489.5	1266.1			
27	Co	7.86	17.1	33.5	51.3	79.5	102	129	157	186.1	276	305	336	379	411	444	512	546.8	1403.0		
28	Ni	7.63	18.2	35.2	54.9	75.5	108	133	162	193	224.5	321.2	352	384	430	464	499	571	607.2	1547	
29	Cu	7.73	20.3	36.8	55.2	79.9	103	139	166	199	232	266	368.8	401	435	484	520	557	633	671	1698
30	Zn	9.39	18.0	39.7	59.4	82.6	108	134	174	203	238	274	310.8	419.7	454	490	542	579	619	698	738
31	Ga	6.00	20.5	30.7	64																
32	Ge	7.90	15.9	34.2	45.7	93.5															
33	As	9.81	18.6	28.3	50.1	62.6	127.6														
34	Se	9.75	21.2	30.8	42.9	68.3	81.7	155.4													
35	Br	11.81	21.8	36.0	47.3	59.7	88.6	103.0	192.8												
36	Kr	14.00	24.4	37.0	52.5	64.7	78.5	111.0	126	230.9											
37	Rb	4.18	27.3	40.0	52.6	71.0	84.4	99.2	136	150	277.1										
38	Sr	5.69	11.0	43.6	57	71.6	90.8	106	122.3	162	177	324.1									
39	Y	6.38	12.2	20.5	61.8	77.0	93.0	116	129	146.2	191	206	374.0								
40	Zr	6.84	13.1	23.0	34.3	81.5															
41	Nb	6.88	14.3	25.0	38.3	50.5	102.6	125													
42	Mo	7.10	16.2	27.2	46.4	61.2	68	126.8	153												
43	Tc	7.28	15.3	29.5																	
44	Ru	7.36	16.8	28.4																	
45	Rh	7.46	18.1	31.1																	
46	Pd	8.34	19.4	32.9																	
47	Ag	7.58	21.5	34.8																	
48	Cd	8.99	16.9	37.5																	
49	In	5.79	18.8	28.0	54.0																
50	Sn	7.34	14.6	30.5	40.7	72.3															
51	Sb	8.64	16.5	25.3	44.2	56	108														
52	Te	9.01	18.6	28.0	37.4	58.8	70.7														
53	I	10.45	19.13	33																	
54	Xe	12.13	21.21	32.1																	

不同所致，如由ⅡA族鹼土元素到ⅢA族土族元素，是由填充在S層軌域換到P層軌域。

另一原因是電子具有相同方向的旋轉 (Spin)。這一點可以用VA族元素看出，氮原子由於2P軌域上的三個電子具有相同的旋轉方向。泡立填充原理 (Pauli exclusion principle) 使三個電子佔有三個不同副層軌域，因此電子間排斥力減少，而原子更穩 (註二)，故VA族元素的游離能比ⅥA族元素的游離能大一些。這種現象發生在銅及鉻元素上。各元素的游離能 (見附表)。

二、氫原子及似氫離子的游離能

依照表一的數據，把只含一個電子的氫原子及似氫離子 (註四) 的游離能排成一列，並求出兩次階差數列如下：

原子序	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
元素	H	He ⁺	Li ²⁺	Be ³⁺	B ⁴⁺	C ⁵⁺	N ⁶⁺	O ⁷⁺	F ⁸⁺	Ne ⁹⁺	
游離能	13.6	54.4	122.4	217.6	340.1	489.9	667.0	871.4	1103.1	1362.2	
第一階差		40.8	68.0	95.2	122.5	149.8	177.1	204.4	231.7	259.1	
第二階差			27.2	27.2	27.3	27.3	27.3	27.3	27.3	27.3	27.4

由第一階差數列為一等差數列，可由第二階差為一常數值27.3看出，因此游離能是項數 (= 原子序) 之二次函數，這可用簡單的級數概念 (註五) 便可求出。只含一個電子的 (或離子) 之游離能 I_1 公式為：

$$I_1 = 13.6 n^2$$

符號 I_1 表僅一個電子之游離能； n 表核中原子序。後面將用 I_n 表示含 n 個電子的原子 (或離子) 之游離能。

這一公式僅用實驗數據導出，在量子力學中，以理論方法也導出這一公式。

三、同電子原子的游離能

由於氫原子及似氫離子的游離能很簡單的，只與原子平方成正

比，然則含兩個電子的氦原子及似氦離子 (Helium— like ions)
 ，其游離能是否也是原子序之函數呢？假若是則其關係如何？現在也
 把含二個電子的原子排列如下，並求出二次階差數列：

原子序	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
元素	He	Li ⁺	Be ²⁺	B ³⁺	C ⁴⁺	N ⁵⁺	O ⁶⁺	F ⁷⁺	Ne ⁸⁺	Na ⁹⁺
游離能	24.6	75.6	153.9	259.4	392.1	552.1	739.3	953.9	1195.8	1455.1
第一階差		51.0	78.3	105.5	132.7	160.0	187.2	214.6	241.9	269.3
第二階差			27.3	27.2	27.2	27.3	27.2	27.4	27.3	27.4

其中第二階差數列，仍然是常一數，也是 27.3。顯然游離能是原子序的二次函數；且二次項係數也應為 13.6。在這裏項數之選用，以 He 這一項為第二項配合核內原子序為 2。故以 24.6 為第二項；75.6 為第三項；餘類推。這樣對於計算並沒有什麼不便。得含二個電子的原子 (或離子) 之游離能 I_2 為：

$$I_2 = 13.6 n^2 - 17.0 n + 4.6$$

此一公式，僅由原子序 2 至 11 間十個元素之游離能數值導出。利用此公式任意驗證原子序 12、15、20，其計算值與實驗值比較如下：

原子序	元素	計算值	實驗值	誤差
12	Mg ¹⁰⁺	1759.0	1761.8	0.16 %
15	P ¹³⁺	2809.6	2816.9	0.26 %
20	Ca ¹⁸⁺	5104.6	5129.0	0.47 %

由上面之比較，可知 (公式 I_2) 有相當大的準確性。故其正確是無可置疑的。

再看 (公式 I_1) 及 (公式 I_2) 其中二次項係數相同，因二個電子仍然填充在量子數 1 的能階上，但二個電子間存在有排斥力，故須要一次項修正之。

依照上述方法，求得同電子原子的游離能從三個電子至 10 個

個電子公式分別表之如下：

$$I_3 = 3.44 n^2 - 11.1 n + 7.9$$

$$I_4 = 3.44 n^2 - 15.0 n + 14.5$$

$$I_5 = 3.45 n^2 - 21.9 n + 31.8$$

$$I_6 = 3.45 n^2 - 26.5 n + 45.9$$

$$I_7 = 3.44 n^2 - 30.9 n + 62.3$$

$$I_8 = 3.49 n^2 - 38.0 n + 94.1$$

$$I_9 = 3.48 n^2 - 42.5 n + 118.0$$

$$I_{10} = 3.51 n^2 - 47.8 n + 149.4$$

上列八個公式，是電子填充在量子數 2 的能階上。它們有相同的二次項係數，3.45 而一次項係數漸大是因為電子數之增加，使得電子間排斥力加大。

接着看電子數 11 至 18 個的游離能如下：

$$I_{11} = 1.596 n^2 - 26.52 n + 103.8$$

$$I_{12} = 1.668 n^2 - 30.44 n + 132.7$$

$$I_{13} = 1.676 n^2 - 34.82 n + 175.4$$

$$I_{14} = 1.639 n^2 - 37.33 n + 199.7$$

$$I_{15} = 1.741 n^2 - 41.14 n + 235.9$$

$$I_{16} = 1.661 n^2 - 41.28 n + 245.6$$

$$I_{17} = 1.649 n^2 - 42.99 n + 267.2$$

$$I_{18} = 1.645 n^2 - 44.93 n + 291.6$$

這八個公式，電子填充在量子數 3 的能階上，有相同的二次項係數約 1.7，而一次項係數也漸增大。

但是由表一之數據，對於 19 個電子以上之同電子原子，游離能並不能用一簡單的公式表之。

四、電子親和能 (Electron Affinity)

當一原子接受一個電子時，所引起的能源變化叫電子親和能。試以氫為例說明：



(註六)

此能量，即氫原子的電子親和能。若以其逆反應表示，則能量值將變號



即氫負離子的游離能，而 H^- 離子可視為氫的同電子離子，原子序為1，電子數為2，故以 $n=1$ 代入公式 I_2 ，求之：

$$I_2 = 13.6 n^2 - 17.0 n + 4.6$$

$$\begin{aligned} I_{2(1)} &= 13.6 \times 1^2 - 17 \times 1 + 4.6 \\ &= 0.9 \text{ eV} \end{aligned}$$

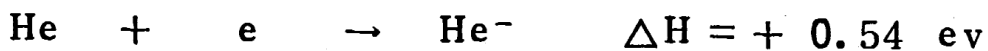
上面 $I_2(1)$ 表示電子2個，核電荷1，其值與實驗值0.76 eV 很接近。

同樣方法，若欲知道He的電子親和能；即是 He^- 之游離能，僅符號相反，現在以公式 I_3 用 $n=2$ 代入

$$I_3 = 3.44 n^2 - 11.1 n + 7.9$$

$$\begin{aligned} I_{3(2)} &= 3.44 \times 2^2 - 11.1 \times 2 + 7.9 \\ &= -0.54 \text{ eV} \end{aligned}$$

用化學方程表之



即是氦原子若接受電子則能量增大0.54 eV，故它不接受電子。因此游離能公式可以進一步用以處理電子親和能。當計算的結果，若電子親和能是正值時，此原子不能接受電子以形成陰離子。若計算結果是負值，即此原子接受電子，放出能量以形成陰離子，其它元素之電子親和能，應用游離能公式計算值及實驗值之比較，如表二。其中 $\text{O}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ 之電子親和能，是應用公式以 $n=8$ 代入 I_{10} 公式求得。

元 素	表二 電子親和能 (eV)		
	計算公式	計 算 值	實 驗 值
1 H	$I_2(1)$	0.9	0.76
2 He	$I_3(2)$	- 0.54	< 0
3 Li	$I_4(3)$	0.46	0.6

4 Be	$I_5(4)$	-8.7	< 0
5 B	$I_6(5)$	0.35	
6 C	$I_7(6)$	0.74	1.25
7 N \rightarrow N ⁻	$I_8(7)$	-0.89	-0.6 (註八)
N ⁻ \rightarrow N ²⁻	$I_9(7)$	-8.98	-8.3*
N ²⁻ \rightarrow N ³⁻	$I_{10}(7)$	-13.21	-13.4*
8 O \rightarrow O ⁻	$I_9(8)$	0.72	1.47
O ⁻ \rightarrow O ²⁻	$I_{10}(8)$	-8.36	-8.1*
9 F	$I_{10}(9)$	3.51	3.40-3.45
10 Ne	$I_{11}(10)$	-1.8	< 0
11 Na	$I_{12}(11)$	-0.31	
12 Mg	$I_{13}(12)$	-0.05	< 0
13 Al	$I_{14}(13)$	-0.149	
14 Si	$I_{15}(14)$	1.18	1.39
15 P	$I_{16}(15)$	0.13	0.78
16 S \rightarrow S ⁻	$I_{17}(16)$	1.50	2.07
S ⁻ \rightarrow S ²⁻	$I_{18}(16)$	-6.16	-6.1
17 Cl	$I_{18}(17)$	3.20	3.61

五、電子遮蔽效應

由公式 I_1 ，電子游離能是核電荷（二原子序）的平方函數。因此原子序之增大，將迅速的增加游離能。但事實並不如此，我們看一下氫（ $n=1$ ）及氦（ $n=2$ ），其游離能分別是 13.6 eV (H) 及 24.6 eV (H) 氦的游離能，相當於一個電子在核電荷 +1 至 +2 間，即電子只“看到”原子核之荷電量 +1 至 +2 間。

由靜電力定律，若討論球形導體外的一個電荷時，球形導體的電荷，可以看成是全部集中在球心上來處理。現在討論氦離子 He^+ 。其電子在 1S 軌域上，為對原子核球形對稱。若另一電子在 He^+ 外面，則此電子“看到”淨電荷 +1，若另一電子在 1S

電子內，將受淨電荷+2的影響。由氦之游離能，可知電子“看到”的電荷介於上述兩種情況之間。故其游離能應該由“有效電荷”（Effective nuclear charge） n^* 決定，其值比原子序略小。

$$n^* = n - S$$

其中S叫遮蔽常數（Shielding constant）

有效電荷如何決定呢？在此可看游離能公式的好處來。氦原子及似氦離子之游離能公式 I_2

$$\begin{aligned} I_2 &= 13.6 n^2 - 17 n + 4.6 \\ &= 13.6 (n - 0.62)^2 - 0.7 \end{aligned}$$

其中在 $n \geq 2$ 的情況下， $13.6 (n - 0.62)^2 \gg 0.7$ ，故可把0.7忽略，則

$$I_2 = 13.6 (n - 0.62)^2$$

$$\text{得 } n^* = n - 0.62$$

即遮蔽常數對雙電子原子而言 $S = 0.62$ 則公式 I_2 可改為

$$I_2 = 13.6 (n^*)^2$$

此公式即與單電子原子之游離能公式 I_1 相似“似氦離子游離能為有效電荷的平方”。而 He^+ 之有效電荷為 $(2 - 0.62) = 1.38$

對於含三個電子的原子及離子

$$I_3 = 3.44 (n - 1.61)^2 - 1.05$$

因三個電子之排列是量子數1為兩個，第三個排列在量子數2應為 $\frac{13.6}{2^2} = -3.4$ ，是故可以說明公式 I_3 中 n^2 項係數之3.44

，此值略大；但誤差只約1%，其原因是核電荷之增加使得原子（或離子）半徑減少，游離能增大。上列公式 I_3 若把1.05忽略得

$$I_3 = 3.44 (n - 1.61)^2$$

$$\text{得 } n^* = n - 1.61$$

即遮蔽常數 $S = 1.61$ 。由於忽略1.05故對原子序較小之原子誤差將較大，鋰及鈹誤差分別是11%及3.9%，原子序5以後

的含三電子離子，誤差在 2% 以下。計算結果如下：

原 子	Li ⁺	Be ⁺²	B ⁺³	C ⁴⁺	N ⁵⁺
遮蔽常數 S	1.75	1.70	1.68	1.61	1.61
有效電荷 n*	1.25	2.30	3.32	4.39	5.39

上列原子序較小之離子誤差較大，其原因是核電荷較小，故 1S 電子有較大之半徑，以致對 2S 電子有更大的排斥力。因此就公式 $I_s = 3.44 (n^*)^2$ 而言游離能之實驗值較此公式大些，而原子序大的原子核電荷之增加，對 1S 電子有足夠的引力，公式 $I_s = 3.44 (n^*)^2$ 便具有更大的正確性。

含有四個電子以上的同電子原子（或離子）均可應用此方法處理，因為電子數三個至十個的游離能公式，均有大約相同的二次項係數，由公式 I_3 至 I_{10} 。此二次項係數略為增大，原因是核電荷增加可知。遮蔽效應由游離能公式直接處理時，同電子原子在原子序小時誤差均較大，於原子序較大時，常數項均可忽略，而游離能仍相當正確，遮蔽常數則趨向一固定值，只要把上列游離能公式配方即可。

六、結 論

同電子原子（或離子）的游離能可正確的表為二次函數的公式，它的一般形式是

$$I = a n^2 + b n + c$$

其中 a、b、c 是常數，n 表原子序。電子數 1 個或 2 個時 a = 13.6，電子數 3 個至 10 個時 a = 3.45，電子數 11 個至 18 個時 a = 1.7，a 之值相同是由於電子填充在同一量子數的能階上。

此公式只有單電子原子（或離子）時 b = c = 0，多電子原子（或離子）之游離能，可寫成

$$I = a (n^*)^2$$

其中 n² 表有效電荷，對雙電子（或離子）而言，此式相當正確，但其他多電子則只有在荷電較電子數大很多時才成立。因此游離能公式可進一步解決電子的遮蔽效應。

游離能公式應用在電子親和能之預測，也可得到很好的結果。

附註：

註一：CHEM study , P . 267

註二：J. E. Huheey , “ Inorganic chemistry” ,P . 45

註三：此表數據取自 C. E. Moore , “ Ionization potentials and Ionization Limits Derived from the analyses of optical spectra” NSDS - NBS 34.

註四：Hydrogen - like ions

註五：設一數列 A. 及其階差數列 B. 定義

$$A = \{ a_1 , a_2 , a_3 , \dots a_n \}$$

$$B = \{ b_1 , b_2 , b_3 , \dots b_n \}$$

且 $b_r = a_{r+1} - a_r$ 則數列 A 的第 n 項 a_n

$$a_r = \sum_{k=1}^{n-1} b_k + a_1$$

註六：同註二 P : 52

註七：此表數據除打 * 記號外，實驗值取自 R. S. Berry ,
Chem , Rev , vol . 69 , P. 533 (1969)

註八：* 記號是據均取自 E. C. Baughan , Trans , Faraday
sco. , vol . 57 , P. 1863 (1961)