

老師您好:

我是高中化學實習老師，非常抱歉打擾了！有些在化學上的問題想請教一下老師。

想請問一下在過渡元素中，VIB 族的元素，如 **Cr** 和 **Mo** 的電子組態皆為 $nd^5(n+1)s^1$ 。但為何 **W** 和 **Sg** 的電子組態卻為 $nd^4(n+1)s^2$ 呢？

有聽過一種解釋法是說在更高層軌域的能量其差異不大而導致如此。想請問老師是否有更好的解釋？

敬啟者：

首先，有關過渡族金屬元素的電子構造，通常是在化學系的大三無機課才會討論的課題。如果就大一普化而言，能掌握第二與第三週期元素的電子構造就夠了，更遑論高中化學。主要的原因就在於這是一個有許多變因的問題，尤其在過渡族金屬元素， $(n-1)f, nd, (n+1)s$ 之間的能階差異很小，不亦預測。

但是回答你的問題，我希望回到基礎面，以第二週期元素來說明，因為我知道高中老師常傳達不正確的觀念，導致學生進入大學仍無法扭轉錯誤的觀念。對高中學生而言，這個問題是很難對他們說明的，因為必須先知道軌域的意義以及知道電子出現機率與離核距離之間的關係，另外也需要知道有效電荷以及遮蔽效應的意義，沒有這些概念是無法說清的。

從有效電荷的角度來看，內層軌域的電子扮演的遮蔽效應，使得最外層價軌域感受到的不是完整的核電荷，而是核電荷扣去內層軌域的電子數目所剩下的。因此 **Li** 的核電荷雖為 +3，但是對位於 $2s$ 軌域的電子而言，感受為 +1，因為內層的兩顆 $1s$ 電子的遮蔽效應使得有效電荷剩下 +1。對第二週期元素而言，內層都有兩顆 $1s$ 電子，概略上其遮蔽效應相同(畢竟核電荷不同，不可能完全相同)，隨著同週期往右走，原子序每增一，有效電荷也增加概略一，因此在大趨勢上將預期原子序愈大，第一遊離能越高，這是最重要的理解，高中生能知道這趨勢就夠了。

然而細部的看，**B** 的第一遊離能竟然比 **Be** 低了一點，這問題在於隨著原子序增高，價電子也在增加，在 **B** 中，電子填入了 $2p$ 軌域，從電子出現機率與離核距離之間的關係，可看出 $2s$ 軌域離核很近的區域電子出現機率比 $2p$ 軌域為高，稱之為穿透效應，這個效應造成 $2s$ 軌域電子對 $2p$ 軌域電子的遮蔽效應，也就是說在 **B** 中 $2p$ 軌域的那顆電子並未感受到應該有的有效核電荷大小，這個遮蔽效應雖不是很大但足以造成 **B** 的第一遊離能比 **Be** 低了一點。那麼 **C** 就沒這遮蔽效應

嗎？當然有，但是大小與 B 的相同，因為都是兩顆 2s 電子，但是 C 的有效核電荷增了概略一，所以第一遊離能又高了起來。

很不幸的，高中老師普遍的告訴學生一個錯誤的道理，那就是全填滿的軌域較穩定；從 B 取走一個電子剩下填滿的 2s 軌域，因為全填滿的軌域較穩定，所以拿掉那顆 2p 軌域電子變得容易。另一個不幸，是學生牢牢的記得這個錯誤的原因，卻從不質疑老師為何全填滿的軌域較穩定！果真問了，我不認為有哪一位老師能回答！或許有老師會說：你看鈍氣組態全填滿很穩定呀，所以如此。若果真如是說，那就犯了另一個錯誤，鈍氣的穩定乃是指其化學活性，鈍氣在價軌域因為填滿，不易再接受電子了；Be 雖然 2s 軌域填滿，但還有 2p 軌域可用，活性當然高，哪有穩定可言。可悲呀，我們的高中教育！學生難道都不問問題嗎？死板的記憶，到了大學都扭轉不過來！

接著來到了 O，又看到其第一遊離能竟然比 N 低了一點。這是因為在 O 的 2p 軌域中開始有兩個電子必須放在同一個 p 軌域(sub-shell)中，電子間的排斥力量導致拿走一個電子比預期的為低。問題是 F 不是會有兩組 2p 軌域中的配對電子嗎，為什麼 F 的第一遊離沒更低？那是因為 F 的有效電荷比氧高所導致。整體而言，有效電荷，2s 對 2p 的遮蔽效應，以及配對電子間的排斥力量，這三種變因綜合的結果剛好造成 O 出現意外，這就是我上述一開始所謂有許多變因的意思。

問題是高中老師告訴了學生什麼？高中老師普遍的告訴學生：半填滿很穩定，所以拿掉那顆 2p 軌域電子，變成穩定的半填滿，所以變得容易。再一度的，我們極度尊師重道的高中生們牢牢的記得這個錯誤的原因，從不質疑老師為何半填滿的 p 軌域較穩定？高中老師回答得出來嗎？我極度的懷疑！實際上，穩定這種概念是要相對比較的，沒有共同的基礎，何來比較之有呢？

現在拉回到過渡族金屬的問題，首先，主量子數增高了，(n-1)f, nd, (n+1)s 之間的能階差異變得較為接近，加上 nd 與(n+1)s 不在同一殼層，內層軌域配對電子間的排斥力量與外層的不會一樣，這些變因都使得正確的預測其電子構造變得困難。但話說回來，知識要先抓重點，最重要的就是上述的大趨勢，也就是在同一週期，原子序愈大第一遊離能越高，我覺得在高中這樣就夠了。

高中老師扮演非常重要的角色，我很高興你企圖釐清這一個重要的概念問題，但請把真正該在大學課程裡去談的知識，留給大學的老師來做，謹慎的選擇該交給學生的知識。

敬祝教安
蔡蘊明敬啓