

原子参数与元素性质

YUANZICANSHUYU
YUANSUXINGZHI

李世丰 著



湖南科学技术出版社

原子参数与元素性质

李世丰 著

湖南科学出版社

内 容 简 介

本书作者系中南矿冶学院教授，从事于科研、教学工作已有四十余年。作者将多年来的研究成果进行了认真地总结，著成此书。他创制和改编了多种元素周期表，提出了一些重要的经验公式，例如从原子序数出发，推算元素的原子量、价电子、原子半径及电负性等原子参数的方法。在此基础上，进一步论述了如何由各种原子参数推知原子的放射性、元素的存在丰度、化合物的稳定性、溶解性、酸碱性及氧化还原性等物质的性质。

本书在理论上有所创新，对于科研、教学及生产有一定的指导作用，特推荐给大学师生、中学教师和化工、冶金科技人员参考。

原子参数与元素性质

李世丰

责任编辑：罗盛祖

湖南科学技术出版社出版

(长沙市展览馆路14号)

湖南省新华书店发行 湖南省新华印刷二厂印刷

1982年2月第1版第1次印刷

开本：787×1092毫米 1/32 印张：5.25 字数：111,000

印数：1—4,500

统一书号：13204·46 定价：0.56元

前 言

物质的性质由其组成元素的性质决定。同一元素各种性质间的关系及各种元素同一性质间的关系，是本书所要论述的基本内容。根据元素的主要原子参数，推测它组成的单质和化合物的主要性质，也是本书所论述的重要内容。

首先，本书提出了元素的发展体系及周期律的新见解：认为每种元素都兼有统属性与对应性，形成元素周期律，表示各种元素性质的关系。本书还采用元素发展周期表来表示过渡元素、镧系元素及锕系元素的内周期性，它可解释一般元素周期表所不能解释的问题。

其次，本书从原子序数这一根本的原子参数出发，介绍了推算原子量、价电子、原子半径及电负性等基本原子参数的方法。进而利用这些原子参数估计原子的稳定性及放射性规律、元素的化学活性及存在规律等，说明同一元素各种性质的关系。

接着，在本书里还论述了物质的一些重要性质与其组成元素的原子参数间的关系。例如：离子的极化性能，基团的氧化电位，单质的物理性质，物质的颜色，化合物的稳定性、溶解性及酸碱性等。

本书内容涉及到基础化学、无机化学、结构化学及物理化学等方面化学知识。为了便于广大读者阅读，尽量做到深入浅出地说明原子参数与元素的单质和化合物性质的规律。虽然这些性质规律及推算公式有些还停留在经验阶段，但是这些

推算结果能较好的符合客观实际。这样，便给了我们一个很重要的启发：我们可以利用推算的办法，来解决教学、科研及生产中的一些实际问题；特别是在物质的某些性质缺乏数据表可查，或难于实验测定时，这样的推算更显得重要。

本书可供大、中学校师生及化工、冶金技术人员参考。书中采用多种新式元素周期表来表示原子参数及元素性质的规律。书末附有讨论题及参考文献，以供阅读与研究。

本书内容不少是作者的新见解，可能还存在不少问题或不很成熟，希望读者指正。

李世丰 1981年6月

目 录

1. 原子序数	(1)
1—1 元素周期律的新发展	(1)
1—2 元素的发展体系	(3)
1—3 元素的相互关系	(5)
1—4 原子量的周期性	(8)
2. 价电子	(10)
2—1 屏蔽常数	(10)
2—2 核外电子的层组	(12)
2—3 价电子组	(15)
2—4 离子的电子构型	(20)
2—5 原子价的周期性	(23)
3. 原子半径	(26)
3—1 摩尔原子体积	(26)
3—2 金属原子半径	(30)
3—3 范德华半径与共价半径	(32)
3—4 离子半径与原子实半径	(35)
3—5 各种原子半径的关系	(43)
3—6 电荷半径比	(45)
4. 电离能与电子亲合能	(49)

4—1	电离能·····	(49)
4—2	电离能的计算·····	(51)
4—3	电子亲合能·····	(53)
5.	键能·····	(55)
6.	电负性·····	(58)
6—1	鲍林的电负性·····	(58)
6—2	幕尼肯的电负性·····	(61)
6—3	荷径比与电负性·····	(62)
6—4	电负性的周期性·····	(63)
6—5	电负性的意义·····	(65)
6—6	基团的电负性·····	(69)
7.	原子的稳定性·····	(73)
7—1	原子的稳定条件·····	(73)
7—2	稳定原子区域图·····	(75)
8.	原子的放射性·····	(78)
8—1	原子的蜕变原则·····	(79)
9.	元素的存在规律·····	(81)
9—1	丰度与原子序数的直接关系·····	(85)
9—2	丰度与原子量的关系·····	(86)
9—3	丰度与价电子的关系·····	(90)
10.	元素的亲氧性·····	(92)
10—1	亲氧性与原子参数的关系·····	(94)

11. 单质的物理性质	(97)
11—1 密度、硬度及压缩性的周期性.....	(97)
11—2 热胀系数、熔点及沸点的周期性.....	(98)
11—3 传导性及延展性的周期性.....	(101)
12. 离子的极化性	(102)
13. 物质的颜色	(104)
14. 酸碱性原则	(107)
14—1 氢氧化物的碱性强度.....	(107)
14—2 氢氧化物的酸性强度.....	(108)
14—3 酸常数的计算公式.....	(111)
14—4 氢化物的酸性强度.....	(113)
15. 溶解性原则	(117)
15—1 电解质在水中的溶解度.....	(118)
15—2 溶解度与原子参数的关系.....	(118)
15—3 溶解性受水化、络合及酸化作用的影响.....	(122)
16. 氧化与还原性原则	(123)
16—1 氧化还原电位.....	(124)
16—2 氧化电位的周期性.....	(129)
16—3 氧化还原受酸碱及络合剂的影响.....	(131)
讨论题.....	(132)
参考文献.....	(134)
附表一 元素的电离能.....	(135)
附表二 原子的蜕变情况.....	(143)

原子序数

元素在其周期表中位置的顺序号数，称为原子序数。它代表原子核电荷数，即核中的质子数，等于核外电子数。元素按其原子序数依次排列，形成元素周期表，表示元素周期律及发展体系。由于原子序数反映了原子内部结构，因此，元素的一切性质都与原子序数有关。元素的原子量、放射性及存在丰度等都是由原子核决定的性质，可直接由原子序数推知。元素组成的单质及化合物的许多性质，还与核外电子有关，可由价电子、“原子半径”及电负性三个基本原子参数推知，而这三个基本原子参数又可由原子序数推知。

1—1 元素周期律的新发展

门捷列夫(менделеев 1869)提出元素周期律，说明了元素的相互关系。按原子序数列成元素周期表，表示元素周期律来源于原子序数。元素周期律指出：同类主、副两族元素有些性质相似，同族元素的性质大同小异。一般元素周期律没有提及各副族元素具有相似的统属性，也未提及镧系元素分别相似他族元素的对应性，更未提及元素的发展体系。而这些未提到的内容正是客观事实，举例说明如下：

(1) III类主、副两族元素的性质很相近似：铝在金属活性方面近似III_副族（钪族），而在共价键方面近似III_主族（镓族）。且 Al_2O_3 的生成热对钪族和镓族都呈递变规律（从相反

的两方面递变),如表1—1.1所示。由III类分向两边,各类主、副两族元素的性质差异逐渐增大,以致使I类及VII类主、副两族元素的性质大不相同;但都具有相同的族价数和与氢相似的化学活性。

表1—1.1 III类元素氧化物 M_2O_3 的生成热

M_2O_3	La_2O_3	Y_2O_3	Sc_2O_3	Al_2O_3	Ga_2O_3	In_2O_3	Tl_2O_3
生成热(千卡/摩尔)	457	440	410	399	256	240	120
递变情形	递增 ←—— 0 ———→ 递减						

(2) 各类副族元素都有与III类元素铝相似的统属性:原子半径小,电负性为 1.5 ± 0.4 ,氢氧化物为弱碱而难溶于水,有2价、3价等多种化合价,能成正离子和负络离子(例如 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 AlO_2^- 、 CrO_4^{2-} 等),好作络合物的中心原子等。

(3) 镧系元素和铪系元素都有与III副族(钪族)元素相似的统属性,同时,具有分别依序与他族元素相似的对应性(对应情形见表1—2.1),即有内周期性。从而镧系元素分为两组,正好符合分析化学的分组: $_{57}La$ 至 $_{83}Eu$ 为镧组,它们依序对应各副族元素(但无对应VIII副族者); $_{64}Gd$ 至 $_{70}Yb$ 为铪组,它们依序对应各主族元素(但无对应VIII主族者), $_{71}Lu$ 也属于铪组。例如,对应II副族的Eu和对应II主族的Yb都有2价,在磁导率、熔点、密度、硫酸盐的溶解度等对原子序数的图线中都居于最低处;而在原子体积等对原子序数的图线中都处于最高处。又如,对应IV副族的Ce和对应IV主族的Tb都有4价,对应V副族的Pr和对应V主族的Dy,以及对应VI副族的Nd和对应VI主族的Ho,都在磁导率等图线中居最高处;而在原子体积等图线中居最低处。铪系元素分别与他族元素相似的

对应性更为明显。例如：分别对应IV_副、V_副、VI_副族的Th、Pa、U，分别具有4、5、6价；其它相似的对应性是大家熟悉的。

(4) 氢等轻元素可聚变成别种元素；星球的年纪随其含氢量减小而增长，星际中比地球的含H和He量大都较多；氢是非金属元素，但常为正1价，而似金属元素，且在低温下可变为金属态氢。从而可见，氢能发展出各种元素，并有I至VII类元素的统属性——化学活性。

根据上述情况，作者认为：元素有它的发展体系，各种元素都兼有统属性和对应性，体现出更为完满的元素周期律〔1〕。

1—2 元素的发展体系

作者认为：氢是最基本的元素，一切元素都由氢发展而成。第一周期由氢发展出氦，元素分为两门：一门是以氢为代表的活性元素；另一门是以氦为代表的惰性元素。此后每周期都有多种活性元素和一种惰性元素。从第二周期起，氢门元素发展出锂、铍、硼、碳、氮、氧、氟七类元素，即I至VII类活性元素，它们一方面都有似其母元素氢的共性，即有化学活性，是为统属性；另一方面，各有类族特性，依次递变而呈周期性，是为对应性。第三周期与第二周期对称。从第四周期起，III类元素(硼铝族)发展出钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓十一种元素，它们一方面似其母元素铝，具有统属性(参考1—1的(2))；另一方面分别似其对应的类族元素，具有对应性(即短周期表中同类主、副两族元素的性质相似)。第五周期与第四周期对称。从第六周期起，III_副族(钪钇族)元素发展出镧、铈…钆…铽、镱等十五种镧系元

表1-2.1

元素发展周期表及原子量

数据摘自《理化手册》55版(1975)

1.008 H																4.00 He																																																													
6.9 Li																9.01 Be		10.81 B		12.01 C		14.01 N		16.00 O		19.00 F		20.18 Ne																																																	
22.99 Na																24.30 Mg		26.98 Al		28.09 Si		30.97 P		32.06 S		35.45 Cl		39.95 Ar																																																	
39.10 K																40.08 Ca		44.96 Sc		47.90 Ti		50.94 V		52.00 Cr		54.94 Mn		55.85 Fe		58.93 Co		58.93 Ni		63.55 Cu		65.37 Zn		69.72 Ga		72.64 Ge		74.92 As		78.96 Se		79.90 Br		83.80 Kr																													
85.47 Rb																87.62 Sr		88.91 Y		90.91 Zr		91.22 Nb		92.91 Mo		95.94 Tc		(99) Ru		101.07 Rh		102.91 Pd		106.4 Ag		107.87 Au		112.4 Hg		114.8 Tl		118.7 Pb		121.75 Bi		127.61 Po		131.3 At		132.9 Xe																											
132.9 Cs																137.3 Ba		138.9 La		140.9 Ce		140.9 Pr		144.2 Nd		(147) Pm		150.36 Sm		151.96 Eu		157.25 Gd		158.93 Tb		162.57 Dy		164.93 Ho		167.26 Er		168.93 Tm		173.04 Yb		175.04 Lu		178.07 Hf		180.95 Ta		183.84 W		186.21 Re		188.91 Os		192.22 Ir		195.08 Pt		197.01 Au		200.59 Hg		200.59 Tl		204.38 Pb		208.98 Bi		210.00 Po		210.00 At		210.00 Rn	
Fr																Ra		Ac		Th		Pa		U		Np		Pu		Am		Cm		Bk		Cf		Es		Fm		Md		No		Lr		Rf		Ha		?		?		106		107																			

III_A IV_A V_A VI_A VII_A VIII_A IX_A X_A XI_A XII_A XIII_A XIV_A XV_A XVI_A XVII_A XVIII_A

素，它们一方面似其母元素钇，具有统属性；另一方面分别似其对应的他族元素，具有对应性(参考1—1的(3))。第七周期与第六周期对应，但不完全，第七周期镧系元素比第六周期镧系元素的对应性更为明显^[1]。

为了表示元素的发展体系及统属与对应关系，作者设计四种元素周期表，或将别人提出的元素周期表改变，而将镧系和锕系元素分别列在对应(相似)的他族元素下面，如表1—2.1，2—3.2，3—1.1，3—4.1，3—5.1，3—6.1，9—1及11—1.1所示。

1—3 元素的相互关系

根据元素的发展体系，参考元素周期表1—2.1，综合元素的具体性质，可知元素具有五种相互关系，它们体现出完美的元素周期律，弥补了一般周期表的不足。

(1) **水平与垂直关系**：在元素周期表中，同一横行的元素为同周期元素，它们的性质依序递变。长周期分为渡前期，过渡期及渡后期三期。渡前期为I_主和II_主族元素。过渡期为III_副至VIII_副族元素。渡后期有两个分期：I_副和II_副族元素属于副族渡后期；III_主至VIII_主族(即0族)元素属于主族渡后期。同一直列元素为同族元素，它们的性质大同小异，而依次递变。同族数，即相应的主、副两族元素一般称为同类元素，其最高正价数相同。此最高正价数与族数相同，因此q类或q族元素的q价，称为族价。III类主、副两族元素的性质最相近似，分向两边逐渐增大同类主、副两族元素的性质差别。

(2) **统属与对应关系**：每种元素都兼有似其母元素的统属关系和似其对应类族元素的对应关系。在元素发展周期表

1—2·1中，“^”线表示统属关系，虚线表示对应关系。在其它元素长周期表中，两边重现的元素（H、B、Al）中间所夹的元素都统属于它；主族和副族元素的对应关系，用相同的罗马数字表示；镧系和锕系元素与他族元素的对应关系，由表底的对应排列表示。各类活性元素统属于氢门元素，其统属性为化学活性，其对应性为各自对应不同类族元素的性质。各副族及III_主族元素统属于III类（硼铝类）元素，其统属性参考1—1的（2），其对应性为各自对应不同主族元素的性质。镧系和锕系元素统属于III_副族（钪钇族）元素，其统属性是III_副族元素的通性，其对应性参考1—1的（3），即各自对应他族元素的性质。

全面考虑元素的统属性和对应性，就能全面认识元素周期律，也可以解释一般元素周期表存在的问题及缺点。例如：把氢的位置归属于I_主族或VII_主族，都是片面的，应当是一切活性元素的母元素。元素短周期表表明了同类主、副两族元素的对应性，而忽视了副族元素都似III类元素的统属性；元素长周期表表明了副族元素的统属性，而忽视了其对应性。镧系和锕系元素的位置，特别是钪、铀的位置，也应该分与合，即对应和统属同时考虑。这些问题，按元素兼有统属性与对应性，用元素发展周期表来考虑，就能很好理解了。

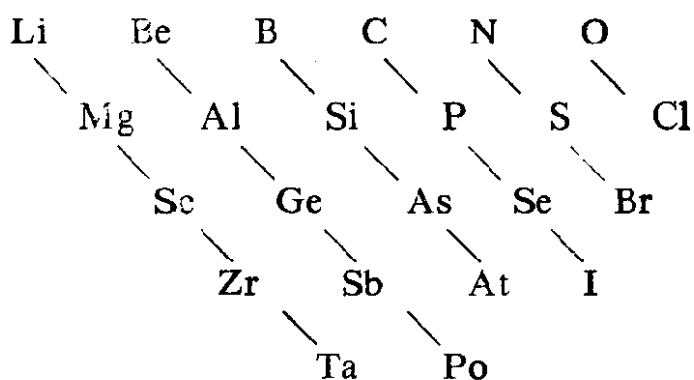
（3）主要与次要关系：各种元素兼有水平与垂直关系及统属与对应关系，究竟哪种关系是主要的，哪种关系是次要的呢？主族元素，其垂直关系与对应关系是主要关系，而水平关系与统属关系是次要关系。副族元素，其水平关系与垂直关系及统属关系与对应关系都是主要关系。镧系元素和锕系元素，其水平关系与统属关系是主要关系，而垂直关系与

对应关系是次要关系。在元素周期表中，实线及横线表示主要关系，虚线表示次要关系。

(4) **突变与渐变关系**：元素周期表中，同周期与同族元素的性质都依序递变，其递变程度分为突变、渐变及微变。在元素发展周期表中，粗线顶上和外边的递变为突变，其下面和里边的递变为渐变。在一般元素周期表中，同周期元素的主族间和主族与副族间的递变为突变，副族间的递变为渐变，镧系和锕系元素间的递变为微变；同主族各周期元素间，第二与第三周期间的递变为突变，其余各周期间的递变为渐变。因此，同主族各周期元素间，第二周期与其余各周期元素有显著的差异性。例如： LiF 难溶于水 $[\text{NaF}$ 、 LiCl 等溶于水]， $\text{Be}(\text{OH})_2$ 为两性物 $[\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等为碱性]， B 为非金属 $[\text{Al}$ 等为金属]， C 为有机元素 $[\text{Si}$ 等常成无机物]， N_2 为气体 $[\text{P}$ 等为固体]， H_2O 不是酸 $[\text{H}_2\text{S}$ 等为酸]， HF 为弱酸 $[\text{HCl}$ 等为强酸]。同副族各周期元素间，第四与第五周期间的递变为突变，第五与第六周期的递变为渐变，即同副族的第五与第六周期元素的性质差别较小。例如 Zr 与 Hf 的性质很近似，而与 Ti 的性质差别较大。

(5) **斜对与中间关系**：各元素的某一性质，一般是同周期者由右至左递变，同族者由上至下递变，因而

① 某一元素左边的元素与其下边的元素性质相似，在长周期表中形成斜对关系，即按斜线“\”方向，邻接的两元素性质相似。例如：



②元素的某一性质大约为其上下左右四元素的性质的中间值（可结合突变与渐变关系来估计），形成中间关系。

1—4 原子量的周期性

原子由原子核与核外电子组成。原子核可简单的认为由质子与中子组成。质子带单位正电荷，中子不带电，两者质量相近，可视为质量数的1单位。电子带单位负电荷，其质量约为质子质量的 $1/1836$ 。整个原子的质量可由核中质子和中子的质量代表。原子的质子数与中子数的和称为质量数，是常用的原子核质量代表数。原子的质子数等于核外电子数，代表原子序数。同一元素所有原子的质子数相同，即原子序数相同；但中子数或质量数可不同，即可有多种同位素原子。质量数相同而质子数不同（元素不同）的原子，称为同量素。由于质子带正电荷，中子不带电荷，故稳定原子核的质子数与中子数有一适当的比例范围，即原子序数与质量数有一定关系。某一元素所有天然存在的同位素原子，按其存量比例计算的平均质量数，称为原子量。故此元素原子量的理论值，或原子的质量数参考值 M' 与原子序数 Z 有一定的函数关系，作者用下式表示⁽²⁾：

$$M' = 2Z + \frac{7}{10} \times 10^{-2}Z^2 - \frac{2}{3} \times 10^{-5}Z^3 + K$$

$$\approx 2Z + 7 \times 10^{-3}Z^2 - 7 \times 10^{-6}Z^3 + K \quad (1-4.1)$$

K为周期性常数（表示原子量或质子数的周期性），轻元素（ $Z \leq 20$ ）和硼铝类元素（III主族及各副族，但偶序镧系元素除外）的K为0，主族重元素（ $Z > 20$ ）和偶序（原子序数为偶数的）镧系元素的K为2。轻元素的 $7 \times 10^{-6}Z^3$ 项很小，可以略而不计。如此计算所有元素的原子量，计算值M'与实测值A的差数一般不超过1（轻元素）或1%（重元素），详见附表1。

比较原子量的实测值A与计算值M'，可知元素的存在丰度。比较质量数M与计算值M'，可知原子是否稳定及蜕变情形。详见本书7及9节。