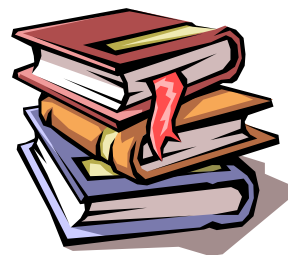


第5章 酸、碱和酸碱反应

Chapter 5 Acid, Base & Acid-base Reaction



教学要求

- 1、理解布朗斯特酸碱的意义和要点；
- 2、了解溶剂的拉平效应概念和鲍林规则内容；
- 3、理解路易斯酸碱和软硬酸碱理论的意义和要点；
- 4、了解一些有代表性的路易斯酸。

课时分配 (4 学时)

1. Bronsted 酸碱 (酸碱质子理论) 2 学时
 - (1) 定义
 - (2) 共轭酸碱对
 - (3) Bronsted' equilibrium (酸碱平衡)
 - (4) 溶剂的拉平效应 (leveling effect of solvent)
 - (5) 羧酸及鲍林规则
 - (6) 氧化物的酸碱性
2. 路易斯酸碱 (酸碱电子理论) 2 学时
 - (1) 定义及相关概念
 - (2) 软硬酸碱 (HSAB)
 - (3) 有代表性的路易斯酸

前言

(酸碱理论的发展)

1. 日常生活中，人们几乎天天与酸碱打交道。
2. Arrhenius 的电离学说于 19 世纪 80 年代提出，使人们对酸和碱的认识产生了飞跃，以电离理论为基础去定义酸和碱，使人们对酸和碱的本质有了极为深刻的了解。是酸碱理论发展的重要里程碑。至今仍被广泛应用。
不足点：仅局限在水溶液中，对近年来兴起的大量非水溶剂体系乃至无溶剂体系无能为力；仅限于某些只含氢原子或氢氧根的物质；

因此要扩大酸碱的物种范围和应用范围，重要的理论有将要讲的三种。

5.1 布朗斯特酸碱 (P109) acid-base proton theory

5.1.1 定义： 酸：反应中的质子给予体（分子或离子）

碱：反应中的质子接受体（分子或离子）

酸碱反应：指质子由质子给予体向质子接受体的转移过程。P109

5.1.2 共轭酸碱对（conjugate acid-base couple）

表 5.1, P107 点注意

5.1.3 布朗斯特酸碱平衡 P111-112

K_w^θ 值与温度 T 的关系

T/K	K_w^θ
273	0.13×10^{-14}
283	0.36×10^{-14}
291	0.74×10^{-14}
295	1.00×10^{-14}
298	1.27×10^{-14}
313	3.80×10^{-14}
333	12.6×10^{-14}

Question 1: $C(H^+) = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 是否为中性的标志？ 否

Question 2: 水溶液中氢离子以何种形式存在？



此时 $C(H^+) = 10^{-130} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时要在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} H^+$ 的水溶液中找到一个未水合的 H^+ , 则体积大到可容纳 10^{70} 个地球, 因此也不能写 $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ 。

水蒸汽也不是这样电离, 而是 $H_2O \rightarrow 2H + O$, $\Delta H^\theta = 925 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Paul A. Giguere C, J.Chem. Educ., 56,571(1979)

不能用 $H_9O_4^+$ 表示的原因:

- (1) 不能区别其中的共价键与氢键;
- (2) $H_9O_4^+$ 表明离子电荷均匀分布, 但经计算表明三个 H_2O 中一个只得 7% 正电荷;
- (3) H_3O^+ 水合度随酸的浓度而变, 浓酸中就不会有 3 个 H_2O 结合; 因此用 $H_3O^+ \cdot 3H_2O$ 表示更合适, 何况 OH^- 也有水合离子。

5.1.4 溶剂的拉平效应（leveling effect of solvent）

将各种不同强度的酸拉平到溶剂化质子（如水合质子 H_3O^+ ）水平的效应。

- (1) 拉平效应是溶剂引起的;
- (2) 不同的溶剂拉平效应不同;
- (3) 区分效应: 能区分酸（或碱）的强弱的作用, 以区分效应对酸来说, 酸性溶剂具有较大的区分效应, 碱性溶剂具有较大的拉平效应; 对碱来说, 正好相反。

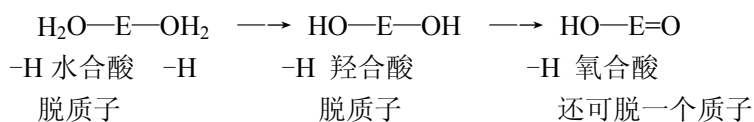
作用: P115。

5.1.5 羟基酸 P130

(1) 定义：水溶液中最重要布朗斯特酸是能给出其羟基质子的酸。羟酸均含氧原子，因而又叫含氧酸。

(2) 分类：

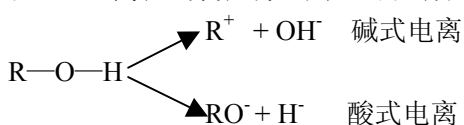
- a. 水合酸 (aqua acid)
 - b. 羟合酸 (hydroxoacid)
 - c. 氧合酸 (Oxoacid)
- } P116 图



统称含氧酸

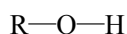
(3) ROH 理论 (判断羟合酸的强度)

以 ROH 代表氢氧化物，则它可以有两种离解方式



Cartledge G H 提出离子势的概念 $\phi = \frac{Z}{r}$

显然 ϕ 值越大，静电引力越强，则 R 吸引 O 原子的电子云能力越强：



结果 OH 键被削弱得越多，由共价键转变为离子键的倾向也越大，ROH 便以酸式离解为主。反之则是碱式离解。这时可建立一个经验规则：

$\sqrt{\phi}$	<0.22	$0.22 - 0.32$	>0.32
$\text{R}(\text{OH})_n$	碱性	两性	酸性

例如：

$\sqrt{\phi}$ (碱性增强) LiOH 0.12 NaOH 0.10 KOH 0.087 bOH 0.082 CsOH 0.077	\downarrow \downarrow	$\sqrt{\phi}$ (碱性增强) Be(OH) ₂ 0.254 (两性) Mg(OH) ₂ 0.176 Ca(OH) ₂ 0.142 Sr(OH) ₂ 0.133 Ba(OH) ₂ 0.122
\longleftarrow 碱性增强		

但它只是一种粗略的经验方法 (受的影响很多)

(4) 鲍林规则 (P115)

判断氧合酸的强度

5.2 路易斯酸碱理论

5.2.1 定义及相关概念 (P116)

酸：能作为电子对接受体的原子、分子或离子
 碱：能作为电子对给予体的原子、分子或离子

强调电子对的接受

涉及到物质的微观结构，
使酸碱理论与物质结构产生了有机联系。

5.2.2 分类：(P117)

1~5 类

其中第 5 类 I_2 可以解释 I_2 溶于 CCl_4 ，环己烷 C_6H_{12} 等为紫色，而溶于苯、乙醚的胺却发生颜色改变的实验。吸收 520nm (绿色)，因则显紫色。

图空

这时跃迁需要的能量变大，因此吸收峰向短波方向移动，溶液颜色要改变， CCl_4 、 C_6H_{12} 是配位已达饱和的分子，不能提供孤对电子。

5.2.3 软硬酸碱 hard and soft acids and bases

HSAB

1963 年，Pearson S G 提出，“软”或“硬”是比较形象地用来形容酸或碱的核对其外围电子的松紧的程度，抓的紧叫硬，抓得松叫软。

- (1) 酸和碱都可分为软和硬两类；
- (2) 软酸和软碱的结合主要是形成共价键，而硬酸与硬碱的结合主要是形成离子键；
- (3) 周期表中 ds 区 (11、12 列) 及其邻近各元素的常见离子，多属软酸 (方框内)，紧靠的是交界酸，远离的是硬酸 (未列出)。

经验规则：“软亲软，硬亲硬，软硬交界就不管”。

Fe Co Ni Cu Zn

Ru Rh Pd Ag Cd Zi Sn Sb

Os Zr Pt Au Hg Tl Pb Bi

- (4) 物质的溶解可看作是溶剂和溶质之间酸和碱的相互作用。都有软硬之分。如水是硬溶剂，苯是软溶剂；离子化合物是硬溶质，共价化合物是软溶质等。问题：用 HSAB 规则解释“相似相溶原理”
- (5) 酸碱的反应速率也有规律，软硬匹配的酸碱反应快，软硬不匹配的酸碱反应慢。
HSAB 规则的应用 (P119)

5.2.4 有代表性的路易斯酸

参看 ppt 内容