

第一章 酸与碱

内容提要

- 三种酸碱理论
- 定量描述酸碱性

- 化学平衡
- 结构推测酸碱性

本章主要介绍酸碱有关知识，整体难度不大，主要是定性的直观理解。
不过，需要对于第一章的结构部分有充分理解，这样看第二章就会得心应手

1.1 三种酸碱理论

有不同的定义酸碱的方式，使得适用范围不同。不论哪种，只需要记得 HCl（作为酸，其他的什么酸都行，只要方便记），就可以方便的判断是酸还是碱，不会搞反

为了避免搞反，下面只说酸的定义（不是最严谨的，但核心一致），反过来就是碱（碱的定义也会放在括号里，可供参考）

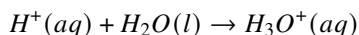
1.1.1 阿伦尼乌斯-Arrhenius

这是最早的酸碱定义，溶于水放出 H^+ 是酸（溶于水放出 OH^- 是碱）

理解：HCl 溶于水自然有 H^+ ，HCl 是酸

虽然这样的酸碱定义很直观，但必须在水溶液中才能定义，有很大局限性

并且，水中实际上也没有 H^+ ：

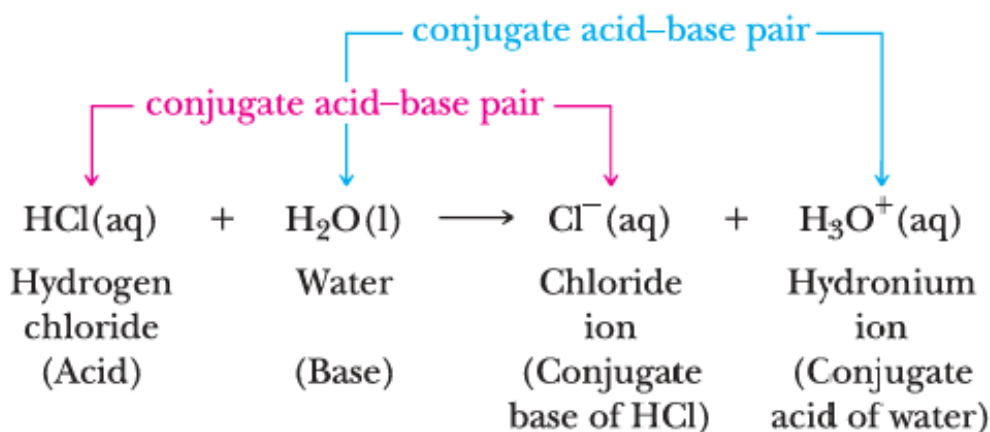


1.1.2 Brønsted-Lowry（中文名可自行赋予）

首先，关于第一个人名，分割为 Brøn/sted，读音类似布朗斯泰德；而且，别忘了还有第二个人 Lowry
定义中将电离 H^+ 变为给质子（ H^+ 就是质子）：反应给质子的是酸（接受质子的是碱）

理解：HCl 作为酸反应给 H^+ ，也就是给质子

定义：酸接受完电子对（反应后）变成这个酸的共轭碱；碱提供完电子对（反应后）变成这个碱的共轭酸
酸越强，共轭碱越弱；碱越强，共轭酸越弱



另外：

- 一元酸: 给一个质子 (HCl)
- 二元酸: 给二个质子 (H_2SO_4)
- 三元酸: 给三个质子 (H_3PO_4)

B-L 定义比起阿伦尼乌斯定义有所完善，但对于没有 H 的物质（自然给不了 H^+ ），就无法使用了

1.1.3 路易斯-Lewis

都知道，电流作为正电荷流动方向，也是电子流动方向的反方向；因此，给质子实际上就相当于接受电子
定义：反应（形成共价键）接受电子对的是酸（提供电子对的是碱）

1.1.3.1 亲核-亲电

亲核试剂，从名字看，就是喜欢找原子核的试剂。原子核，由质子和中子组成，带正电，与质子一样，因此亲核就是喜欢找质子

根据 B-L 定义，也就是越亲核，（越喜欢质子），碱性越强（碱接受质子）

此外，电子比较多的，也可以猜测其为亲核，更有可能

亲电相对于亲核就像碱相对于酸

1.1.4 软硬酸碱理论

用“软”和“硬”来形容酸碱抓住电子的松紧程度，即释放和获取电子的难易；抓电子紧的酸(碱)称为硬酸(碱)，反之称为软酸(碱)；硬酸中心原子的体积小、正电荷数高、可极化性低；而软酸则相反；

硬碱给予体的原子电负性高，可极化性低，不易被氧化，不易失去外层电子；而软碱则反之。

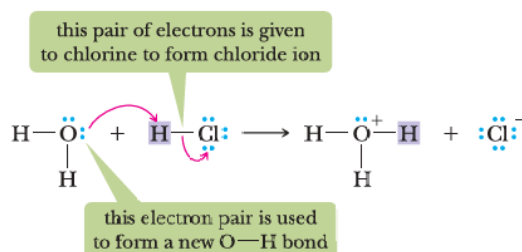
1.1.5 电子对转移示意图

根据路易斯理论，我们还需要能够画出反应方程式中电子对是怎么转移的方法有两步：

- Step 1: 把有孤对电子的原子的孤对电子画出来（路易斯结构式）
- Step 2: 看哪个原子 C 从一个分子跑到另一个分子，（从连 A 原子变为连 B 原子），用弧形箭头从 B 的电子对指向 C，从 A-C 键指向 A

示例如下

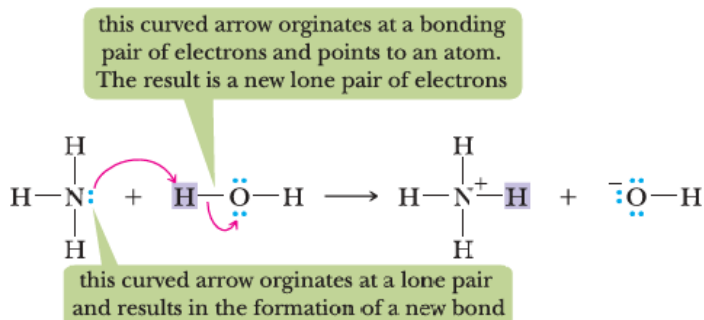
EXAMPLE 1



1.2 定量描述酸碱性

经过三种理论定性知道了是酸还是碱，那么到底有多酸，有多碱呢？这就要求我们定性衡量利用阿伦尼乌斯的解释（水溶液中释放 H^+ 是酸），自然的，同样情况下释放 H^+ 越多越酸

EXAMPLE 2



注意两个定义：

- 强酸（碱）：水中完全电离（完全释放 H^+ ，不能再多了）

- 弱酸（碱）：水中不完全电离

利用离子积来看电离出来了多少 H^+ ，以定量说明

$$K_a = K_{eq}[H_2O] = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

且 $pK_a = -\log_{10} K_a$ ，也就是变成 10 的 x 次方后，x 负一下

可以算一算这些例子

EXAMPLE 2.2

For each value of pK_a , calculate the corresponding value of K_a . Which compound is the stronger acid?

(a) Ethanol, $pK_a = 15.9$

(b) Carbonic acid, $pK_a = 6.36$

STRATEGY

The stronger acid has the smaller value of pK_a (the larger value of K_a).

SOLUTION

(a) For ethanol, $K_a = 1.3 \times 10^{-16}$

(b) For carbonic acid, $K_a = 4.4 \times 10^{-7}$

Because the value of pK_a for carbonic acid is smaller than that for ethanol, carbonic acid is the stronger acid and ethanol is the weaker acid.

See problem 2.16

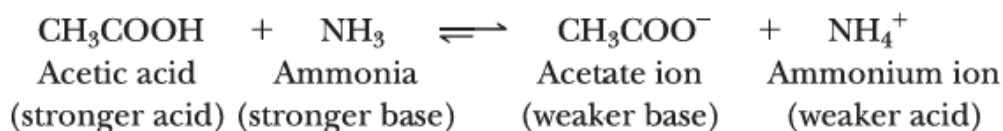
1.3 化学平衡

一个酸碱反应，化学平衡的位置怎么判断呢？（也就是说，这个反应能进行多少）

关键：强酸制弱酸（强碱制弱碱），正反应进行很彻底

只用判断酸与共轭酸（碱变的）或碱与共轭碱（酸变的）二者其一即可

向哪边是强酸制弱酸，哪边箭头长，如图



1.4 结构推测酸碱性

没有给定反应的情况下，怎么从分子结构就看出这个分子更容易多少是酸（碱）呢？

核心在于：关注电子云分布，电子云越稀键越易断，越酸

影响电子云的有

- 电负性较大的（卤素，O 等），吸引电子云
- 电负性较小的（C 等），可以认为推电子云
- 共振、诱导等，不必管它们

不同元素的电负性如图

TABLE 1.4 Electronegativity Values for Some Atoms (Pauling Scale)

1A 2A												3A 4A 5A 6A 7A				
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2

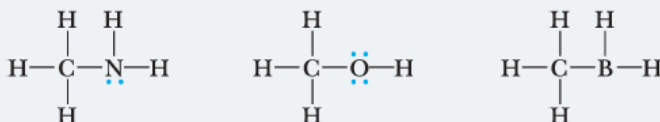
<1.0
1.0 - 1.4
1.5 - 1.9
2.0 - 2.4
2.5 - 2.9
3.0 - 4.0

很多叉的，吸引（排斥）也可以像水流分流一样，均分。例如解释 H_3O^+ 酸性强于 N^+H_4O 本身电负性大，吸引强，且只分了三份（N 分四份），自然强

比碱性，可以都加上一个氢变成共轭酸，比他们的酸性，然后顺序反过来（共轭酸越强，碱越弱）

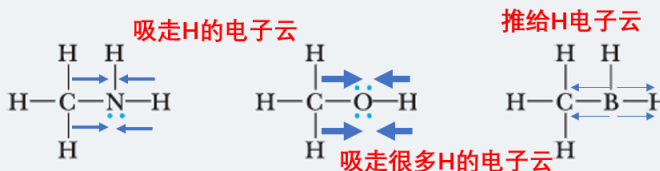
看一个示例

(a) Arrange the following compounds in the order from most acidic to least acidic.

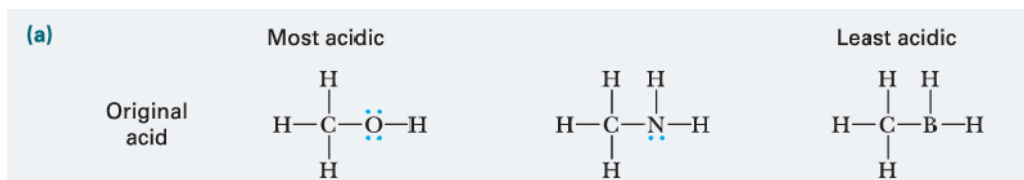


电负性大 N, O 的吸引电子云, B 则推电子云, 如图

(a) Arrange the following compounds in the order from most acidic to least acidic.



因此，中间的 O-H 电子云最稀，H 更容易跑，酸性最强；左边中等；右边反而推向 H，电子云最浓，酸性最弱



第??章 练习

书上的所有习题，能做都做了；PPT 上的，能看都看了

下面是一些补充习题

题目

习题 1-9 按酸碱的质子论，下列化合物哪些为酸？哪些为碱？哪些既能为酸，又能为碱？

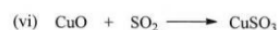
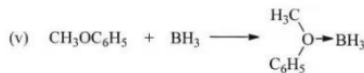
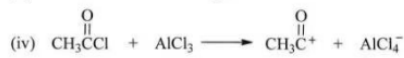
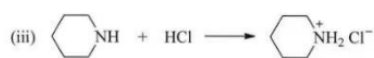
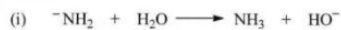


答案

答 H_2S 、 H_3O^+ 、 HClO 、 HCN 为酸； NH_3 、 H_2N^- 、 HSO_4^- 既能为酸，又能为碱； SO_3^{2-} 、 F^- 为碱。

题目

习题 1-10 按酸碱的电子论,在下列反应的化学方程式中,哪个反应物是酸? 哪个反应物是碱?



答案

答 (i) H_2O 是酸, H_2N^- 是碱;

(ii) H^+ 是酸, HS^- 是碱;

(iii) HCl 是酸, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}$ 是碱;

(iv) AlCl_3 是酸, CH_3COCl 是碱;

(v) BH_3 是酸, $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_5$ 是碱;

(vi) SO_2 是酸, CuO 是碱。

题目

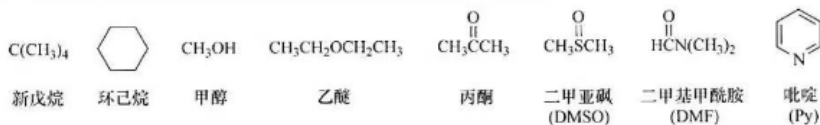
回答下列问题:

(i) 在下列反应中, H_2SO_4 是酸还是碱? 为什么?



(ii) 为什么 CH_3NH_2 的碱性比 CH_3CNH_2 强?

(iii) 下列常用溶剂中,哪些可以看做 Lewis 碱性溶剂? 为什么?



(iv) 在下列反应中,哪个反应物是 Lewis 酸? 哪个反应物是 Lewis 碱?



答案

答 (i) H_2SO_4 是酸,因为它在反应中提供 H^+ 。

(ii) 由于在 CH_3NH_2 中, CH_3 具有给电子诱导效应和给电子超共轭效应,而在 CH_3CNH_2 中, CH_3C 具有吸电子诱导效应和吸电子共轭效应,因此 CH_3NH_2 中的氮原子比 CH_3CNH_2 中的氮原子提供孤对电子的能力更强,也即 CH_3NH_2 具有更强的碱性。

(iii) Lewis 酸碱电子理论认为:凡是能给出电子对的分子、离子或原子团都是碱,所以在所提供的溶剂中,甲醇、乙醚、丙酮、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、吡啶均可看做碱性溶剂。

(iv) 在上面的反应中, Br_2 是 Lewis 酸,苯是 Lewis 碱。