

# 浅谈酸碱理论的发展及其意义

于晓洋, 罗亚楠, 杨艳艳, 金 华, 任 红

(吉林化工学院, 吉林 吉林 132022)

**摘要:** 酸碱是无机化学中的基本概念, 与人类的生活息息相关。人们对酸碱的认识经历了漫长的过程, 形成了多种酸碱理论。本文简单介绍了一些重要的酸碱理论。

**关键词:** 大学化学; 酸; 碱; 酸碱理论

中图分类号: O 614

文献标识码: A

文章编号: 1008-021X(2017)24-0071-02

DOI:10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2017.24.028

## The Development and Significance of Acid - Base Theories

Yu Xiaoyang, Luo Yainan, Yang Yanyan, Jin Hua, Ren Hong

(Jilin Institute of Technology, Jilin 132022, China)

**Abstract:** The concepts of acid and base are basic in inorganic chemistry, which have closed relationship with human's life. To build the knowledge system, researchers have spent very long time to build various acid-base theories. Herein, we introduced some important acid-base theories.

**Key words:** college chemistry, acid, base, acid-base theory

酸和碱是无机化学中最重要的基本概念之一, 在人们的日常生活及工农业生产中都占有重要的地位和意义。人们在认识酸和碱的过程中, 逐步发展和创立了多种学说理论<sup>[1]</sup>。

### 1 早期的酸碱概念

人们最初对酸碱的认识是从反应现象、特征入手的。当时发现有一类物质在水溶液中表现出强烈的“酸味”, 人们称之为“酸”。而把另外一类在水溶液中具有肥皂一样滑腻的物质称为“碱”。当把酸碱物质混合时, 它们能相互作用生成既没有酸的特征也没有碱的特征的, 并具有盐味的产物。

17 世纪末, 英国的化学家波义耳(R. Boyle) 根据大量实验现象第一次总结提出了朴素的酸碱定义: “凡物质的水溶液能溶解某些金属, 与碱接触会失去原有特性, 而且能使石蕊试液变红的物质叫酸; 凡物质的水溶液有苦涩味, 能腐蚀皮肤, 与酸接触会失去原有特性, 而且能使石蕊试液变蓝的物质叫碱”。

18 世纪末, 法国化学家拉瓦锡(A. L. Lavoisier) 根据他的“燃素”的观点提出“酸素”的说法, 所有的酸都含有酸素即氧。

1789 年, 化学家贝托雷确定了氢氟酸的成分, 发现氢氟酸并不含有氧, 但是其水溶液却有微弱的酸性, 据此说明了酸并不一定含有氧。

1815 年, 英国化学家戴维(H. Davy) 注意到构成酸的关键元素是氢, 他认为“判断一种物质是不是酸, 要看它是否含有氢”。

1838 年, 德国化学家李比希(J. Liebig) 认为: “所有的酸都是氢的化合物, 但其中的氢必须是能够很容易的被金属所置换的”。这个概念弥补了戴维的不足, 也可算作第一个比较满意的酸的定义, 而且这个定义一直沿用了 50 多年, 直到现在看起来也基本符合酸的特征, 但是却无法解释酸的强弱问题。

到 19 世纪 80 年代, 瑞典化学家阿累尼乌斯(S. A. Arrhenius) 提出电离理论, 在此基础上, 人们才从化学观点认识到酸碱的特征, 建立了近代酸碱理论的概念。

### 2 近代酸碱理论

#### 2.1 酸碱电离理论

1887 年, 瑞典化学家阿累尼乌斯提出酸碱的电离理论: 凡

是在水溶液中产生  $H^+$  的物质叫做酸, 在水溶液中产生  $OH^-$  的物质叫做碱。酸碱中和反应实质就是  $H^+$  和  $OH^-$  结合生成中性水分子的过程。该理论是建立在电离理论基础之上的。它从定量的角度描写了酸碱的性质和它们在化学反应中的行为, 并由此引出了酸碱强度, 电离度, pH 等一系列的化学概念, 对生产实际和科学研究都有着广泛的应用, 在酸碱理论发展史上具有里程碑的意义, 使人们对酸碱的认识步入了科学的轨道。

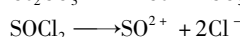
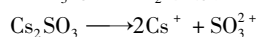
但是该理论的缺陷: 只承认提供水溶性  $OH^-$  的物质是碱, 而不承认像  $Ac^-$ 、 $F^-$ 、以及  $NH_3$  那样的物质也是碱, 不能说明 HCl 和  $NH_3$  之间的酸碱反应。在解释氨水的碱性时, 错误的认为氨水中存在着弱电解质“氢氧化铵”。也不能解释非水质子溶剂和非质子溶剂中的酸碱反应, 更不能阐明根本不存在溶剂的酸碱反应体系。比如固态的 BaO 和液态或者气态的  $SO_3$  反应生成  $BaSO_4$ 。另外, 我们现在也知道, 酸在水溶液中也不能产生游离的  $H^+$ 。因为  $H^+$  是一个半径极小, 电荷密度很大的裸核, 在水中不可能稳定的存在, 以  $H_3O^+$  离子形式存在。

#### 2.2 酸碱溶剂体系理论

1905 年, 英国化学家富兰克林(E. C. Franklin) 提出了酸碱的溶剂理论。该理论认为: 凡是能产生该溶剂的特征阳离子的物质是酸, 产生该溶剂的特征阴离子的物质是碱。酸碱反应的实质是溶剂的特征阳离子和特征阴离子结合生成溶剂分子。

溶剂体系理论将酸碱的概念推广到了某些非水溶剂的溶液体系。许多溶剂能发生自电离过程, 生成其特征阳离子和特征阴离子。例如: 在液氨中, 所有的铵盐都能产生氨的特征阳离子  $NH_4^+$ , 为酸, 所以所有的氨基盐都产生氨的特征阴离子  $NH_2^-$ , 都是碱。而在液态  $SO_2$  溶剂中, 可以用  $CsSO_3$  滴定  $SOCl_2$ , 因为:  $2SO_2 \longrightarrow SO^{2+} + SO_3^{2-}$

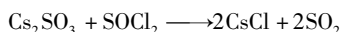
$Cs_2SO_3$  和  $SOCl_2$  在液态  $SO_2$  中分别按下式解离:



因此  $Cs_2SO_3$  是碱, 而  $SOCl_2$  是酸, 二者可以进行酸碱中和反应和滴定:

收稿日期: 2017-10-30

作者简介: 于晓洋(1980—), 女, 吉林人, 副教授, 研究生, 主要研究方向为化学教育和无机材料的合成。



该理论的最大缺陷是只能适用于那些可以发生自电离的溶剂体系中。对于发生在烃类和醚类等溶剂中的酸碱反应,溶剂体系理论无法解释,这就可以借助于更具有普遍意义的路易斯酸碱电子理论来说明。

### 2.3 酸碱质子理论

1923年,丹麦化学家布朗斯特(J. N. Brønsted)和英国化学家劳莱(T. M. Lowry)分别独立提出:任何能释放质子的物种叫做酸,任何能结合质子的物种叫做碱;酸是质子的给予体,碱是质子的接受体。酸失去一个质子后形成的物种叫做该酸的共轭碱,碱结合一个质子后形成的物种叫做该碱的共轭酸。酸碱反应的实质是共轭酸碱对之间的质子传递过程。酸碱质子理论将酸碱概念推广到了所有的质子体系中。酸可以是分子酸(HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等),多元酸式阴离子(HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)和阳离子酸(H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>等);同样的碱有分子碱(如NH<sub>3</sub>),弱酸的酸根阴离子(如Ac<sup>-</sup>)和阳离子碱(如[Cu(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(OH)]<sup>+</sup>);而有些物种既具有酸性又具有碱性,称为两性物质(如H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>等)。强酸的共轭碱必然是弱碱,强碱的共轭酸必然是弱酸。

通过比较酸碱的电离理论,溶剂体系理论和酸碱质子理论可以看出,电离理论只是水作为溶剂时的溶剂体系理论的特例。而质子理论可看做是质子溶剂的溶剂体系理论。而溶剂体系理论可看成是电离理论在其他溶剂中的扩展。溶剂体系理论可以把酸碱概念扩展到完全不涉及质子的溶剂体系中。

### 2.4 酸碱电子理论

1923年,美国化学家路易斯(G. N. Lewis)提出了一个更广泛的酸碱定义,即电子理论或路易斯理论:凡能提供电子对的物种叫做碱;凡能从碱接受电子对的物种叫做酸。酸碱通过电子对授受关系形成酸碱加合物配位化合物。在该理论中,路易斯并没有认为酸必须限定在含某种指定物质(如O, H),而从结构的角度上来区别酸碱,把酸碱的范围大大的扩展了。所有缺电子物种都可以表现为路易斯酸,必须能接受电子对,是电子对的接受体,应该有空的价轨道。路易斯酸的范围:所有含可用于成键的未被占据的价轨道的正离子(如Ni<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>等);含有价层未充满的原子的化合物,即缺电子化合物(如BF<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>);具有极性双键的分子(如R<sub>2</sub>C=O, CO<sub>2</sub>);含有价层可扩展的原子的化合物(如SnCl<sub>4</sub>可以利用外层空的d轨道接受路易斯碱Cl<sup>-</sup>的孤电子对生成SnCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>)。所有富电子物种都可以表现为路易斯碱。路易斯碱的范围:所有阴离子;具有孤对电子的中性分子(如氨、水等);含有正常π键和不定域π键的分子。

与酸碱电离理论,溶剂体系理论和质子理论相比较,酸碱电子理论有了更大的完善,酸碱摆脱了某种元素的限制,不受溶剂的限制,从结构角度出发,以电子对的授受关系来说明酸碱反应,更能体现物质的本质属性,具有重要的化学价值。然而,由于电子理论定义的酸碱范围过于宽泛,除了氧化还原反应以外,几乎所有的化学反应都能归属到酸碱反应范围内,造成酸碱的特征过于笼统而不易掌握,而且酸碱的强弱没有一个统一的标准,导致纯粹的酸碱电子理论的实际应用反而不方便。

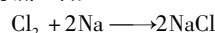
基于酸碱电子理论出发的软硬酸碱理论具有更强更广泛的应用性<sup>[2]</sup>。1963年,由美国化学家皮尔逊(R. G. Pearson)提出。其中,软酸、软碱其价电子轨道极化能力大或容易变形的酸或碱。软酸中接受电子的原子较大、正电荷数目低或者为0,以易变形的价电子轨道去接受电子(如金属原子, Cu<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, InCl<sub>3</sub>等)。软碱是一些较大的阴离子(如I<sup>-</sup>, H<sup>-</sup>等)。硬酸、硬碱是其价电子与原子核结合紧密,极化能力小或不容易变形的酸或碱。硬酸中接受电子的原子较小、正电荷高,其价电子轨

道不易变形(如Al<sup>3+</sup>, BF<sub>3</sub>等)。硬碱是一些较小的阴离子(如F<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NH<sub>3</sub>等)。而变形性介于两者之间的就是交界酸、碱。软硬酸碱理论指出,在反应时,硬酸和硬碱比硬酸与软碱更易结合形成加合物,而软酸和软碱比软酸和硬碱更易结合形成加合物<sup>[3]</sup>。

一般说来,软酸和软碱之间的相互作用可以理解为形成共价键。离子的极化能力和变形性越强,形成的共价键越强,化合物越稳定。硬酸和硬碱之间的相互作用可以理解为是形成离子键。由于正负离子之间的静电能与离子间的距离成反比,因此,正负离子的体积越小,硬酸硬碱的相互作用越大,化合物越稳定。而对于软酸和硬碱(或者硬酸和软碱)结合,因为酸和碱各自的键和倾向性不同,不相互匹配,所以作用力弱,化合物的稳定性就小。

### 2.5 正负离子理论

1938年,前苏联的化学家乌兹洛维奇提出了正负离子理论:任何能中和碱形成盐并放出阳离子或结合阴离子(电子)的物质为酸,任何能中和酸放出阴离子(电子)或结合阳离子的物质为碱。如:



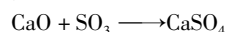
Cl<sub>2</sub>得到电子,所以是酸,而Na给出电子,所以是碱。

该理论的优点是包含设计任意数目的电子转移反应,不必局限于一对电子的接受反应。它也可包括涉及单电子,三电子转移的氧化还原反应。

### 2.6 氧负离子理论

根据Lux的定义,酸是氧负离子的接受体,碱是氧负离子的给予体,酸碱中和反应为氧负离子的传递过程。

如:



CaO给出O<sup>2-</sup>,所以是碱,而SO<sub>3</sub>接受O<sup>2-</sup>,所以是酸。

Lux的氧负离子理论的定义特别适用于高温下氧化物之间的反应,它在冶金、玻璃陶瓷和硅酸盐领域中有着重要应用。而在其他方面并无用处。

### 2.7 酸碱理论的共同点

从以上酸碱理论对酸碱的定义中我们可以看出(表1),酸是某种指定的正电荷物种的给予者,或者是某种指定的负电荷物种的接受者;碱是某种指定的负电荷物种的给予者,或者是某种正电荷物种的接受者。

表1 酸碱理论的共同点

酸碱理论	酸	碱
电离理论	电离出H <sup>+</sup>	电离出OH <sup>-</sup>
质子理论	给出质子的物种	接受质子的物种
溶剂体系理论	特征阳离子	特征阴离子
电子理论	电子对接受体	电子对给予体
正负离子理论	结合阴离子(电子)	放出阴离子(电子)
氧负离子理论	氧负离子接受体	氧负离子给予体
总结	正性物质缺电子物种	负性物质富电子物种

## 3 总结

长期的生产生活实践和科学研究中,随着人们对物质结构的认识不断的深入,人们对酸碱的认识也不断的发展完善,酸碱的定义范围也不断的变化。然而,并非对酸碱所下的定义越广就越有用。每种酸碱理论都有其长处,但也都存在着缺陷。在实际工作中往往必须用不同的酸碱理论来处理不同的问题。人们对于科学的探索是永不止步的,随着科学的不断进步,在酸碱的领域内也必将会产生新的问题和新的理论。

(下转第74页)

PSAA 经测试证明了  $\text{Eu}^{3+}$  分别与 PSAA、TTA 发生配位; 通过高分子化, 使稀土配合物的稳定性提高、溶解性能显著降低。但是, 用这种方法制备稀土配位聚合物存在着当稀土离子含量增大时, 易发生配位数下降而功能下降、或者稀土离子聚集而相互作用加强造成“荧光猝灭”等问题。

(2) 在聚合物配体中混入小分子配体, 当聚合物配位反应时让小分子配体协同参与反应, 获得键合型稀土配位聚合物。例如, 高保娇等<sup>[7]</sup> 在 4-乙炔基吡啶与甲基丙烯酸甲酯的共聚物的配体中配入邻菲洛啉及 2,2'-联吡啶的小分子配体, 在进行聚合物配位反应时让这些配体协同反应。结果表明, 稀土离子同时与共聚物吡啶环上的氮原子和小分子配体配位。小分子配体的协同反应, 使稀土离子的配位趋于满足, 从而有效地增强了能量吸收和分子内能量传递, 显著提高了稀土发光聚合物的荧光强度。但是因为稀土离子与小分子配体的反应几率远大于高分子配体的反应, 所以稀土离子与小分子配体的二元配合物更多, 反应很难有效控制, 进而难以获得最佳发光效果。

(3) 含有可聚合性基团的小分子稀土配合物, 通过均聚、共聚、缩聚等反应制备键合型稀土配位聚合物。例如, Ling 等<sup>[8]</sup> 先用噁吩甲酰三氟丙酮(TTA)、邻菲啉(phen)及  $\text{Eu}(\text{III})$  合成了含可聚合性基团的小分子稀土配合物  $\text{Eu}(\text{TTA})_2\text{phen}$ , 然后与 2,7-二溴磷-9,9-十二烷基-9H-芴、2,7-二硼酸三甲酯-9,9-十二烷基-9H-芴、3,5-二溴苯甲酸进行缩聚, 得到了稀土发光配位聚合物。结果表明, 聚合物中  $\text{Eu}^{3+}$  离子与芴基团之间存在着分子内的能量传递, 其荧光效率同时与小分子配体及共聚物的结构有关。这种制备方法可以克服上述(1)、(2)的“浓度猝灭”、反应难以定量控制等问题, 但是稀土配合物单体的体积较大而聚合反应时的空间位阻较大, 影响聚合反应的顺利进行。

## 2 稀土配位聚合物的典型特性及应用

### 2.1 发光材料

由于稀土原子 4f 层电子的多种能级跃迁, 使稀土离子表现出丰富的吸收和发射光谱, 而且 4f 层电子被外层 5s5p 所屏蔽, 其特征发射波长不受配体、高分子链等基质的影响。然而 f→f 跃迁的吸收强度低, 发光效率低。稀土配位聚合物通过分子内能量传递, 可以将配体所吸收的能量转移给稀土离子, 所以发光效率高, 即具有“天线效应”。稀土配位聚合物作为发光材料可应用于多个领域, 例如可调变发光和白光材料, 利用某些稀土配位物的发光强度随温度而变化的性质制备对电磁场惰性的高灵敏度温度传感器, 生物相容性好、低毒的荧光探针及生物成像材料等<sup>[9,11]</sup>。

### 2.2 气体选择性吸附与分离材料

稀土配位聚合物不仅具有优良的荧光特性, 而且在气体选择性吸附方面有着良好的表现。例如,  $[\text{Tb}(\text{btb})(\text{H}_2\text{O})](\text{MIL}-103)$  三维多孔稀土配位聚合物的比表面积已超过  $1000\text{m}^2/\text{g}$ , 而且不同的稀土配位聚合物吸附材料对  $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_2$  等气体有良好的吸附作用<sup>[9]</sup>。

### 2.3 磁性材料

多数稀土金属是顺磁性, 具有较高的磁矩。稀土离子与聚合物材料复合后仍表现出优异的磁学性能, 在高密度信息存

储、量子计算、自旋量子设备、磁制冷等领域具有广阔的应用前景。例如, 陈鹏等<sup>[11]</sup> 合成了三维网状  $\text{Gd}(\text{III})$  配位聚合物  $[\text{Gd}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{abtc})_{0.5}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , 并发现具有较大的磁热效应, 而且在空气、水特别是在酸碱条件下显示出优良的稳定性, 是一种具有广阔应用前景的磁制冷材料。

### 2.4 催化材料

多孔稀土配位聚合物与沸石相比, 具有相容性好、热稳定性高(400~500℃)、孔道均匀且孔道尺寸可控等特点, 是具有高密度活性催化点且易于回收及可重复利用的一类重要的非均相催化剂, 可作为液相有机反应的固体催化剂应用。张丽郢<sup>[11]</sup> 汇总了部分已知的三维稀土配位聚合物催化剂和相关催化反应类型。

## 3 总结

稀土配位聚合物具有稀土元素的特异功能和高分子材料的成型加工容易、稳定性高、抗冲击能力强等优点, 具有广阔应用前景。稀土配位聚合物的制备有多种方式, 但是都存在一些缺点, 为了提高稀土配位聚合物的综合性能, 人们已尝试稀土配合物在聚合反应过程中形成的原位复合法和以无机、无机/有机杂化材料为基质制备新型功能材料。

### 参考文献

[1] 解凤霞. 新型稀土配合物的合成与结构表征[J]. 西安工程大学学报, 2016, 27(5): 622-625.

[2] 那立艳, 张丽影, 张伟等. 稀土金属有机配位聚合物的绿色合成及发光性能[J]. 材料导报 B, 2015, 29(9): 28-31.

[3] L. Q. Ma, C. Abney, W. B. Lin. , Enantioselective catalysis with homochiral metal-organic frameworks[J]. Chem. Soc. Rev., 2009, 38: 1248-1256.

[4] 孙旭. 掺杂稀土钪(III)、铈(III)配合物纳米发光材料的研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2008, 6.

[5] 凌启淡, 章文贡. 稀土高分子荧光材料研究综述[J]. 高分子通报, 1998, (1): 48-55.

[6] 唐洁渊, 章文贡. 含稀土铈(III)配位聚合物的研究/铈(III)-噁吩甲酰三氟丙酮-苯乙烯-丙烯酸共聚物的研究[J]. 高分子学报, 2002, (4): 479-486.

[7] 高保娇, 杨云峰, 程原等. 铈(III)-4-乙炔吡啶共聚物稀土高分子配合物的合成及光物理行为的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(3): 371-374.

[8] Ling Q D, Kang E T, Neoh K G. Synthesis and Nearly Monochromatic Photoluminescence Properties of Conjugated Copolymers Containing Fluorene and Rare Earth Complexes[J]. Macromolecules, 2003, 36: 6995-7003.

[9] 王圣燕. 稀土配位聚合物的合成、结构及荧光和催化性质研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.

[10] Zhang S, Duan E, Cheng P. An exceptionally stable 3D GdIII-organic framework for use as a magnetocaloric refrigerant[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(13): 7157-7162.

[11] 张丽郢. 稀土配位聚合物的合成、结构及荧光、催化和磁学性质的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2014.

(本文文献格式: 郝志刚, 朱沈豪夫, 张南哲. 稀土配位聚合物及其研究进展[J]. 山东化工, 2017, 46(24): 73-74.)

(上接第 72 页)

### 参考文献

[1] 胡庆莲. 酸碱理论的发展[J]. 山西广播电视大学学报, 2006, 11(4): 41-42.

[2] 黄一珂, 邱晓航. 软硬酸碱理论的发展和应用[J]. 大学化学, 2016, 31(11): 45-50.

[3] 宋天佑, 程鹏, 王杏乔, 等. 无机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2014.

(本文文献格式: 于晓洋, 罗亚楠, 杨艳艳, 等. 浅谈酸碱理论的发展及其意义[J]. 山东化工, 2017, 46(24): 71-72, 74.)