

略论现代酸碱理论的发展

汪群拥 尹占兰

(陕西师范大学 西安710062)

摘要 本文简要地叙述了酸碱理论的发展过程,其中主要介绍了现代五大酸碱理论。即水-离子论、溶剂论、质子论、电子论和硬软酸碱概念,较详细地阐述和分析了它们各自的优点和局限性。

酸碱概念在化学学科中占有极为重要的地位。随着科学的发展,酸和碱的范围愈来愈广泛,更多的化学物质属于它们的范围之内,因此对它们进行系统的认识和研讨就显得更加重要。历史上曾经有过几个不同的理论;从这几个理论中,不但可以看出酸碱概念的历史演变,而且也可看到它们对整个化学学科的影响。

本文将简要地按着酸碱理论的发展顺序进行评述,着重论述在酸碱的电子理论上发展起来的硬软酸碱(HSAB)的理论依据和硬软标度。

一、Arrhenius 的电离理论 1889年, S. A. Arrhenius 发表了电离理论。他认为:物质溶解在水中电离,产生 H^+ 的物质是酸,能电离产生 OH^- 的物质是碱。中和作用是 H^+ 与 OH^- 化合生成 H_2O , 酸碱的特性也就消失了。它只限于水溶液,对于非水体系中进行的不含 H^+ 和 OH^- 成分的物质也能表现出酸和碱的性质,则无法解释。

二、Franklin 的溶剂论 这个理论是在 1905 年由 E. C. Franklin 提出来的,稍后为 J. Germann 等人加以推广。其论点是:凡能生成和溶剂正离子相同的正离子者为酸,能生成与溶剂负离子相同的负离子者为碱。中和作用是正离子与负离子化合,生成溶剂分子。溶剂论比电离概念范围要广,而水只是许多溶剂中的一种。缺点是,它只能用于能电离的溶剂。倘若遇到不电离的溶剂,如苯和氯仿中的酸碱或无溶剂的酸碱体系,这个理论就无能为力了。

三、Brönsted—Lowry 的质子论 1923 年 J. N. Brönsted 和 T. M. Lowry 同时提出了

合班“多学科讨论小组”(自发形成的思想交流学术小组)的成员。

混合班的教改试验还远没有结束,还在不断总结经验和改进。希望从兄弟院校引出更多的培养尖子学生的信息和经验,为培养面向现代化、面向世界、面向未来的高水平、高规格的新型人才作出贡献。

参 考 文 献

- [1] 浙江大学 84 级混合班培养计划初步实施方案。
- [2] 吕维雪, 高等工程教育研究, 1986, 1: 16
- [3] 薛继良、朱正坊, 浙江大学教育研究, 1987, 4: 17
- [4] Masterton, W. I., et al., "Chemical Principles", 6th ed., Saunders College Publishing, Philadelphia, 1985
- [5] 李明馨、余喜云、蔡乐真, 浙江大学教育研究, 1986, 1: 27
- [6] 吴芷如, 浙江大学教育研究, 1987, 4: 17

酸碱的质子论。他们认为：凡能给出质子的分子或离子都是酸，凡能与质子结合的分子或离子都是碱。Brönsted 酸在离子化时产生质子及其共轭碱，相反地，Brönsted 碱则接受质子以形成共轭酸。这样，不仅把酸和碱的关系统一在质子上，而且，把酸和碱统一在质子的传递上。因此，反应可在气相或无溶剂存在下进行。

质子论扩大了酸和碱的范围。酸可以是分子、正离子或负离子。碱也可以是分子、正离子或负离子。

值得注意的是，由于共轭酸碱的强度是相对的，所以一个物质在不同的条件下既可表现为酸，也可表现为碱。

质子论把酸、碱的性质和溶剂的性质；把酸或碱和它作用的对象（碱或酸）；把物质的内因和外因联系起来，既阐明了物质的特征，又表现出一定的相对性。

不足之处，由于立论于质子的授受，因此对于溶剂能电离出质子者可予说明，而对于无质子溶剂中的酸碱反应，就无从解释。

四、Lewis 的电子论 1923年，G.N.Lewis 提出了酸碱的电子论。这个理论无论在概括范围以及应用方面都超过了前述三种理论，而且至今还有着某些新的发展。电子论认为：酸——电子对的接受体，碱——电子对的给予体。

下面列出 Lewis 酸和 Lewis 碱的分类表 1 和表 2。

表1 Lewis酸

| 类 型 | 例 |
|-------------------------------------|---------------------------------|
| 1. 阳离子 | $H^+, Ag^+, Cu^{2+}, Al^{3+}$ |
| 2. 分子，特别是第二横列（周期表），具有空轨道的元素原子形成的卤化物 | $BeCl_2, BF_3$ |
| 3. 化合物，尤其是中心原子（例如，可以利用d-轨道）卤化物。 | $SiCl_4, TiCl_4, VCl_4, TaCl_5$ |

表2 Lewis碱

| 类 型 | 例 |
|---------------------|---|
| 1. 阴离子 | OH^-, F^-, CN^- |
| 2. 具有一个或两个孤电子对分子 | $NH_3, N(C_2H_5)_3, P(C_2H_5)_3, H_2O$ |
| 3. 含有碳-碳 π 键的分子 | $CH_2 = CH_2, HC \equiv CH$  |

酸和碱的反应是碱的未共用电子对通过配位键跃迁到酸的空轨道中，生成酸碱配合物，例见表 3。

Lewis 理论的最重要的特征是许多无质子的化合物都可包括在酸的范畴内。

具有非金属性质的阳离子性实体（或是稳定的或是瞬变的）在有机反应中是重要的中间体，它们属于 Lewis 酸类。具有可极化重键的有机基团，如羰基、氰基和亚硝基，它们易与亲核试剂（Lewis 碱）加成，一般也被认为是 Lewis 酸。

除阴离子外，Lewis 碱还包括具有孤对电子及 π -电子体系的分子。

总之，电子论摆脱了其它理论所要求的某种离子或元素和溶剂，而立论于组分和电子的授受，故较为基本，较为全面。

Lewis 的电子论的缺点主要有两点：一是酸碱的强弱没有一个统一标准，缺乏像质子论那样的定量计算；另一点是包括的范围太广泛，不便于区分酸和碱中各式各样的差别。除此之外，Lewis 酸碱概念和传统的酸碱概念不一致，通常指的是离子论或质子论的酸，以区别

表3 Lewis 酸、碱和反应产物

| 碱(电子对给体) | 酸(电子对受体) | 反应产物 |
|--|-------------------------------------|--|
| 1. $\text{H}-\ddot{\text{O}}:^-$ | H^+ | $\text{H}-\ddot{\text{O}}:\text{H}$ |
| 2. $\text{N}\equiv\text{C}:^-$ | $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$ | $\text{NCH}+\text{OH}^-$ |
| 3. $(\text{R}\cdot)_3\text{N}:$ | $\text{H}-\text{NO}_2$ | $\text{R}_3\text{N}-\text{H}+\text{NO}_2^-$ |
| 4. $:\ddot{\text{O}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\ddot{\text{O}}:^-$ | $\text{S}_2\text{O}_2^{2+}$ | 2SO_2 |
| 5. $:\ddot{\text{Cl}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\ddot{\text{Cl}}:$ | AlCl_3 | $\text{COCl}^+ + \text{AlCl}_4^-$ |
| 6. $\text{Ca}:\ddot{\text{O}}:$ | $\text{S}(\cdot\text{O})_2$ | $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ |
| 7. $4\text{H}_3\text{N}:$ | Cu^{2+} | $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ |
| 8. $2:\ddot{\text{Cl}}:^-$ | SnCl_4 | $\begin{array}{c} \text{Cl} \diagdown \\ \text{SnCl}_4^- \\ \text{Cl} \diagup \end{array}$ |
| 9. $(\text{R}\cdot)_2\ddot{\text{O}}:$ | BF_3 | $\text{R}_2\ddot{\text{O}}^+ - \text{BF}_3^-$ |
| 10. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:$ | AlCl_3 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}^+ - \text{AlCl}_3^-$ |

于采用 Lewis 酸这个名称。

五、 Усанович的正负性理论 1939年 Усанович 提出：凡是能够分离出正离子或者能够与负离子化合的物质叫做酸；凡是能够分离出负离子或者能够与阳离子化合的物质叫做碱。

Усанович 还认为氧化还原作用是酸碱现象的特殊情况。酸与电子结合就好象与负离子结合一样，碱将电子给予酸；氧化则被认为是酸性的极限。这二者都对负性离子具有吸引力。

正负性理论的缺点是立论过于广泛，几乎代替了“化学反应”这一名称，因此难于掌握；此外，它强调以形成盐来理解酸碱，这是不太正确的。

六、 Pearson 的硬软酸碱(HSAB)原理^{[1][2]} 判断 Lewis 酸碱的强弱的标准主要有两个：一个是根据由 Lewis 酸碱所形成的化合物的稳定性，另一个是根据酸取代或碱取代反应进行的程度。

早在 50 年代 S. Ahrland 已经注意到把 Lewis 酸的金属分为两大类：a 类和 b 类。a 类金属离子能与周期表中右上端非金属的各族元素中的最轻原子结合，形成最稳定的配合物。b 类金属离子则与右端非金属中同族的第二个或再下一个元素原子形成最稳定的配合物。配合物的稳定性按下列元素次序排列：

| a 类 | b 类 |
|---|---|
| $\text{N} \gg \text{P} > \text{As} > \text{Sb} > \text{Bi}$ | $\text{N} \ll \text{P} > \text{As} > \text{Sb} > \text{Bi}$ |
| $\text{O} \gg \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$ | $\text{O} \ll \text{S} \sim \text{Se} \sim \text{Te}$ |
| $\text{F} \gg \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ | $\text{F} \ll \text{Cl} < \text{Br} \ll \text{I}$ |

1961年 Pearson 根据实验的观察，提出了如下的 HSAB 原理：硬碱优先与硬酸配位，软碱则优先与软酸配位。若用一句通俗话说来，“硬亲硬，软亲软，交界酸碱两边管”。所谓

表4 广义酸碱的软硬分类

| | 酸 | 碱 |
|----|--|---|
| 硬 | H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ , Sc ³⁺ , Ga ³⁺ , In ³⁺ , La ³⁺ , Lu ³⁺ , Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ , As ³⁺ , Si ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , U ⁴⁺ , Pu ⁴⁺ , Ce ³⁺ , Hf ⁴⁺ , WO ⁴⁺ , Sn ⁴⁺ , UO ₂ ⁺ , VO ²⁺ , MoO ³⁺ , BF ₃ , AlCl ₃ , SO ₂ , CO ₂ , Cl ⁺ , Cr ⁶⁺ , HX(或氢键分子, 包括H ₂ O), 某些有机基团 | H ₂ O, OH ⁻ , O ²⁻ , F ⁻ , CH ₃ CO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , NH ₃ Cl ⁻ (*) ROH(醇), R ₂ O(醚) |
| 交界 | Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Sb ³⁺ , Sn ²⁺ , Bi ³⁺ , Rh ³⁺ , Ir ³⁺ , SO ₂ , NO ⁺ , Ru ²⁺ , Os ⁴⁺ , Cr ²⁺ | C ₅ H ₅ N(吡咯), Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , N ₂ |
| 软 | Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺ , Hg ⁺ , Pd ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺ , Tl ²⁺ , Co(CN) ₅ ²⁻ , Pt ⁴⁺ , Te ⁴⁺ , BH ₃ , RS ⁺ , RSe ⁺ , RTe ⁺ , I ⁺ , Br ⁺ , HO ⁺ , I ₂ , Br ₂ , O, Cl ₂ , Br, I, N, M ⁺ (金属原子) | RSH(硫醇), I ⁻ , SCN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , S ²⁻ , R ₃ P, R ₃ As, (RO) ₃ As, (RO) ₃ P, CN ⁻ , CO, C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆ , H ⁻ , R ⁻ |

(*) Cl⁻ 通常列为硬碱, 但 Cl⁻ 的软硬度和 Br⁻ 相接近, 也可属交界碱。

表5 硬软酸碱结构上的特点

| 特点 | 硬酸 | 软酸 | 硬碱 | 软碱 |
|--------|--------|--------|----------|----------|
| 电 荷 | 正电荷高 | 正电荷低 | 负电荷高 | 负电荷低 |
| 电 性 | 电正性高 | 电正性低 | 电负性高 | 电负性低 |
| 氧 化 态 | 高 | 低 | 难氧化 | 易氧化 |
| 体 积 | 小 | 大 | 小 | 大 |
| 极 化 性 | 低 | 高 | 低 | 高 |
| 键 性 | 离子静电型 | 共价π型 | 离子静电型 | 共价π型 |
| 价电子层情况 | 空轨道能级高 | 空轨道能级低 | 电子少, 难激发 | 电子多, 易激发 |

“亲”主要表现在两方面: 形成的酸碱配合物的稳定性及反应程度。它是一个把化学知识相互联系起来的非常有用的定性规则(见表4、表5)。

七、 酸碱硬软标度 自从 Pearson 提出 HSAB 原理以后, 国内外学者曾尝试建立酸碱硬软标度的定量工作。现分述如下:

1. Ahrland 的 σ_A 和 σ_B 值^[3] Ahrland 提出的所谓 σ 值实际上是离子形成的能量。 σ_A 是正离子的形成能量, σ_B 是负离子的形成能量。 σ_A 值视作酸的硬软标度, σ_B 视作碱的硬软标度。定义:

$$\sigma_A = \frac{\sum IP_n + \Delta H(\text{水合})}{n} \quad \sum IP: \text{总电离势}, \Delta H: \text{水合能}, n: \text{代表失去电子数。}$$

硬酸的电离势低, $\Delta H(\text{水合})$ 高, 因此总过程吸热量少, 即 σ_A 正值小。软酸则相反, 电离势高, 水合能少, 总过程吸热多, 吸热越多越软。

$\sigma_B = EA + \Delta H(\text{水合})$ 式中 EA: 电子亲合势, 硬碱的电子亲合势和水合能高, 故放热

多, σ_B 负值高。软碱则相反, 故 σ_B 的负值小。

σ 标度的优点是酸碱的硬软度量化, 同时还提出了离子化能和水合能区别。但对若干离子如 H^+ 和 F_3^{3+} 的相对位置存在着一定的问题。同时由于电子亲合势和水合能的精确数据不多, 所以能够标定的酸碱数目也很有限。

2. Klopman 的 E_m^* 和 E_n^* 值^[4] G. Klopman 根据前沿分子轨道微扰理论认为酸碱的硬软度可由前沿轨道能量和去溶剂化能量的差值 E_m^* 和 E_n^* 表示出来。

$$\text{碱的前沿轨道能 } E_m^* = IP_m + a^2(IP_m - EA_m)$$

$$\text{酸的前沿轨道能 } E_n^* = IP_n - b^2(IP_n - EA_n)$$

式中 IP 是电离势, EA 是电子亲合势, a 和 b 为变分参数, 其关系为 $a^2 + b^2 = 1$ 。去溶剂化能则是前沿轨道的电子密度、离子电荷和半径以及溶剂的介电常数的函数。

Ahrland 和 Klopman 的两种标度由于出发点完全不同, σ_A 和 σ_B , 以及 E_m^* 和 E_n^* 数量的高低不同, 但所标硬软度的序列, 则基本一致。由于计算复杂, 推得的结论仍是定性的。

3. Yingst 的 α/β 值 Yingst 提出用 Edwards 方程

$$\lg \frac{K}{K_0} = \alpha E_m + \beta H$$

式中的 α 和 β 表示酸碱的软硬度, α 和 β 为金属离子的特有常数, $|\alpha/\beta|$ 比值作为金属离子酸硬度的度量。酸硬度随 $|\alpha/\beta|$ 值下降而增加。许多普通金属的 α 和 β 值已被测定。具有高正电荷和小体积的 Lewis 酸的 β 值大; 具有低正电荷和大体积的 Lewis 酸的 β 值小。但 α/β 的物理意义不明确, 不符事实的也不少。

4. Misono 的 Y 值^[5] Misono 提出的计算酸碱硬软度方程式:

$$\lg K = \alpha X + \beta Y + \gamma$$

式中 K 为金属离子配合物的稳定常数。X 与“硬性”或电负性有关, Y 与“软性”有关。 α 和 β 是分别相当于 X 和 Y 的配位基的碱性参数。 γ 是每一个配位基待定参数。酸碱配合物的稳定常数主要由 αX 项确定, X 和 K 之间有很好的线性关系, 但 Y 和 $\lg K$ 之间的关系则不太满意。Misono 近来对此又作了某些修订, 而把溶剂化因素也考虑在内。

5. 刘祈涛的键参数标度 f 值和 ϕ 值^[6] 1976年, 刘祈涛提出的“键参数图法”, 以粒子的电荷数与半径之比 ($|Z|/r$) 与电负性 (X) 为两个主要的化学键参数来研究硬软酸碱分类。以 $|Z|/r$ 为纵坐标, 以 X 为横坐标, 凡能找到的数据全部画入图中。定义 f 为酸的硬软性的键参数标度:

$$f = |Z|/r - 3.0X + 2.2$$

一般可以认为 $f > 0.5$ 为硬酸; $f < -0.5$ 为软酸; $-0.5 < f < 0.5$ 为交界酸。

定义 ϕ 为碱的硬软性的键参数标度: $\phi = |Z|/r - 6.25X + 17.0$

$\phi > 0$ 为软碱; $\phi < 0$ 为硬碱; $\phi \approx 0$ 为交界碱。

键参数标度具有物理意义清楚, 计算简便, 所需数据易查, 与 Pearson 的软参数 $\lg K$ 、Klopman 的碱的软度参数 E_m^* 比较, 三套数据平行。不足之处, 没有充分注意到成键原子的电子结构和它们的相互作用, 还没有和酸碱的反应性联系起来。

6. 戴安邦的势标度 SH_A 值和 SH_B 值^[7] 1978年, 戴安邦采用元素的电离势和/或电子亲和势为一个参数, 原子势为另一参数, 分别用绘图法求得了酸碱的硬软度的关系式

$$SH_A = \sum IP_n/n - 2.5z^*/r_c - 1 \quad SH_B = \sum EA_n/n - 5.68z^*/r_c + 30.39$$

关于氧化还原滴定可行性讨论

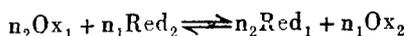
杜运清

(华中师范大学化学系 武汉430070)

一、问题的提出

从平衡的观点考虑,判断一氧化还原反应可否用于滴定分析法,是从化学计量点时反应进行的完全程度出发,用反应体系的 $\log K'$ 或 $\Delta E^{\circ'}$ 值大小来判断的。由于反应类型不同,为达到一定反应完全程度,对 $\log K'$ 或 $\Delta E^{\circ'}$ 值的要求也不同。

现行分析化学教材^[1-3]一般只讨论对称氧化还原电对的反应,



推导出 $\log K'$ 和 $\Delta E^{\circ'}$ 的关系式有以下两种表达式:

$$\log K' = \log \left[\left(\frac{C_{\text{Ox}_2}}{C_{\text{Red}_2}} \right)^{n_1} \cdot \left(\frac{C_{\text{Red}_1}}{C_{\text{Ox}_1}} \right)^{n_2} \right] = \frac{\Delta E^{\circ'} \cdot n_1 \cdot n_2}{0.059} \quad (1)$$

$$\log K' = \log \left[\left(\frac{C_{\text{Ox}_2}}{C_{\text{Red}_2}} \right)^{n_1} \cdot \left(\frac{C_{\text{Red}_1}}{C_{\text{Ox}_1}} \right)^{n_2} \right] = \frac{\Delta E^{\circ'} \cdot n}{0.059} \quad (2)$$

式中 SH_A 和 SH_B 分别代表酸和碱的硬软度; $\sum IP/n$ 为 n 级电离势的加合; $\sum EA_n/n$ 为 n 级电子亲合势的加合; z^* 为原子的有效核电荷, r_c 为共价半径, z^*/r_c 代表原子实对价电子的静电作用位能,称为原子势。

所得结果与 Pearson 原来的分类,除交界酸与硬酸和软酸有若干交错外,其余皆相符合。

势标度法既提出酸碱硬软的定量标度,又能进行了计算酸碱加合物的稳定性,同时把酸碱的反应性能联系起来。目前存在的主要困难是酸碱的溶剂化的数据极为缺乏。

近年来, R.G. Parr 和 R.G. Pearson^{[8][9]} 提出绝对硬度的概念,应用它和绝对电负性的关系,共同决定酸碱配合物的稳定性,这个结果可能出现新的前景。

展望未来:定性和定量方面的探索,预计还将继续。相信不久的将来一定能有一个更正确定性,又较精确定量的统一“理论”,无疑将使化学的系统化达到一个新的高度。

参 考 文 献

- [1] Pearson. R.G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, 85:3533
- [2] Pearson. R.G., "Hard and soft Acids and Bases", Dowden, Hutchinson, & Ross, Inc., Stroudsburg, Pennsylvania, 1973
- [3] Ahrland. S., *Chem. Phys., Letter*, 1968, 2:303
- [4] Klopman. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, 90:225
- [5] Misono. M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, 29:2685
- [6] 刘祈涛, *化学通报*, 1976, (6):346; 1981, (4):193
- [7] 戴安邦, *化学通报*, 1968, (1):26
- [8] Parr, R.G., et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, 104:3801
- [9] Parr. R.G., Pearson. R. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, 105:7512