

第3章

酸碱理论和非水溶液化学

3.1 酸碱理论

3.2 酸碱的相对强弱

3.3 软硬酸碱理论

3.4 非水溶剂及应用

3.1.1 酸碱电离理论

酸碱电离理论

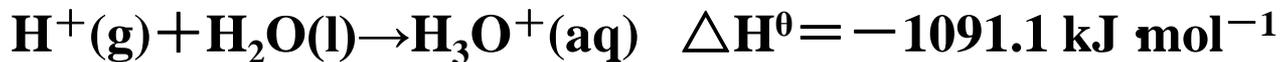
- **19世纪后期**：德国化学家奥斯特瓦尔德和瑞典化学家阿累尼乌斯提出。
- 在水溶液中电离出的阳离子全部是 H^+ 的物质是酸，在水溶液中电离出的阴离子全部是 OH^- 的物质是碱。



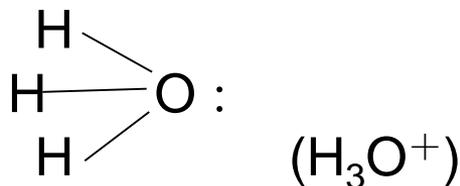
例如，在水中 NH_3 是碱，因为它在水中产生水的 OH^- ；

在水中 CH_3COOH 是酸，因为它在水中产生 H^+ 。

由于 H^+ 是一个裸露的原子核，其半径极小；其电荷密度(e / r^2)很大，易被水分子的氧所吸引生成氢键，易被水合。水合时放出大量的热量：



H^+ 在水中是同水分子结合在一起而存在的：



3.1.1 酸碱电离理论

评价：

(1) 贡献：

- **从现象到本质的飞跃：**从组成上阐明了酸、碱的特征，对化学科学的发展起到了积极作用。
- **水是最常用的溶剂，**该理论一直到现在仍然为人们所熟悉和普遍采用。

(2) 缺陷：

- **体系的局限性：**把酸和碱只限于水溶液体系中。许多物质在非水溶液中不能电离出 H^+ 和 OH^- ，却表现出酸和碱的性质，且很多酸碱反应可在非水溶液中进行，也可在无溶剂的非液态体系中进行。
- **OH^- 的唯一性：**仅把碱看成为氢氧化物，这样就不能解释一些不含 OH^- 基团的分子（如 NH_3 ）或离子（如 F^- 、 CN^- 、 CO_3^{2-} 等）在水中所表现出的碱性。

3.1.2 酸碱溶剂理论

酸碱溶剂理论

1905年：富兰克林（E.C.Franklin）提出。由溶解在液氨中的铵盐如 NH_4Cl 和金属氨基化合物如 NaNH_2 分别呈酸性和碱性发现。其后经多人对某些其他非水溶剂的溶液作类似的研究，逐渐形成了**酸碱的溶剂理论**。这个理论把酸碱的概念推广到了某些非水溶剂的溶液体系。

酸碱定义：当一种溶质溶解于某一溶剂中时，若电离出来的阳离子与该溶剂本身电离(自电离)出来的阳离子相同，则这种溶质是酸；若电离出来的阴离子与该溶剂本身电离出来的阴离子相同，则这种溶质是碱。（溶剂的自解离作用产生**溶剂的特征阴、阳离子**）。

3.1.2 酸碱的溶剂理论

例如:



特征阳离子是 H_3O^+ , 特征阴离子是 OH^-

酸: 电离而产生 H_3O^+ 离子(常简写为 H^+ 离子)的溶质称为酸,

碱: 电离而产生 OH^- 根离子的溶质称为碱。

在水中 NH_3 是碱, CH_3COOH 是酸



特征阳离子是 NH_4^+ , 特征阴离子是 NH_2^-

酸: 凡溶解在液氨中能电离出 NH_4^+ 离子的化合物是酸。

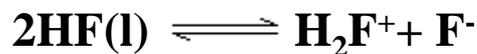
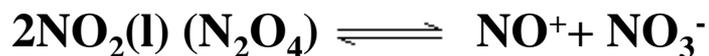
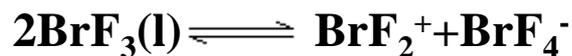
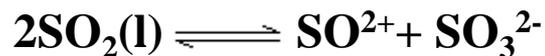
碱: 凡溶解在液氨中能电离出 NH_2^- 离子的化合物是碱。



3.1.2 酸碱的溶剂理论

酸与碱在溶液中的中和过程是酸电离出的阳离子与碱电离出的阴离子结合生成溶剂分子的反应过程。

其它溶剂的自解离情况：



例如，KF在液态BrF₃中： $\text{KF} + \text{BrF}_3(\text{l}) \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{BrF}_4^-$ KF是碱

SbF₅在液态BrF₃中： $\text{SbF}_5 + \text{BrF}_3(\text{l}) \rightleftharpoons \text{BrF}_2^+ + \text{SbF}_6^-$ SbF₅是酸

再如，Fe³⁺在水中表现为酸，而CO₃²⁻却表现为碱



3.1.2 酸碱的溶剂理论

评价：

优点：酸碱溶剂理论不仅把酸碱概念扩充到非水体系，同时也扩大了水溶液中的酸碱范围，它**包含**了**酸碱电离理论**和**酸碱质子理论**。

局限性：不适用于**不自偶电离的溶剂**(如苯、四氯化碳等)体系，也**不适用于**无溶剂体系。

3.1.3 酸碱质子理论

酸碱质子理论

1923年：丹麦化学家布朗斯特和英国化学家劳菜各自独立提出。

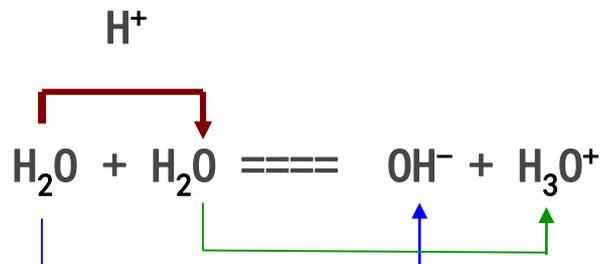
1、定义：

凡是能给出质子的物质是酸，凡是能接受质子的物质就是碱。反应实质：两对共轭酸碱对之间质子传递作用。

优点：推广到了所有的质子体系，不管它的物理状态、是否存在有溶剂。

2、性质：

(1) **有酸才有碱，有碱才有酸**——质子传递反应：



通式： 酸A + 碱B \rightleftharpoons 碱A + 酸B

(2) **酸可变碱，碱可变酸**——质子之间存在**共轭酸碱**关系；

(3) 存在两性酸碱物质。

3.1.3 酸碱质子理论

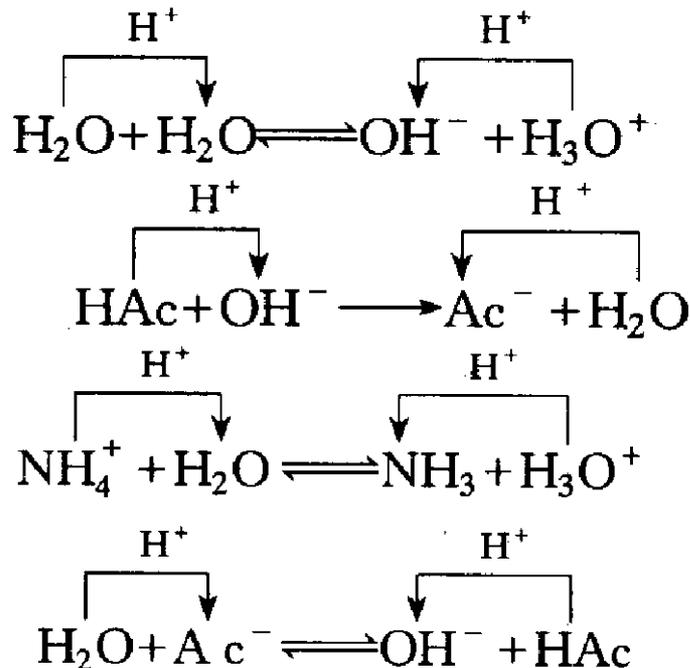
3、质子传递反应的类型

(1) 电离反应: 如水的电离

(2) 中和反应: 如弱酸与强碱

(3) 水解反应: 如阳离子水解

阴离子水解



结论:所有类型的反应都可以归为质子传递反应, 在酸碱质子理论中没有盐的概念。

4、质子传递反应的方向: 质子传递反应总是由强酸与强碱反应, 生成弱碱弱酸。

3.1.4 酸碱的电子理论

酸碱电子理论

1923年：路易斯提出。

能接受电子对的物质是酸，能给出电子对的物质是碱。

酸碱反应的实质是电子对的转移，酸和碱之间的反应是酸碱加合反应生成酸碱加合物。



这样的酸、碱常称为Lewis酸、Lewis碱。



(1)	H^+	OH^-	$H^+ \leftarrow OH^- (H_2O)$
(2)	H^+	CN^-	$H^+ \leftarrow CN^- (HCN)$
(3)	SO^{2+}	SO_3^{2-}	$SO^{2+} \leftarrow SO_3^{2-} (SO_2)$
(4)	NO^+	NO_3^-	$NO^+ \leftarrow NO_3^- (N_2O_4)$
(5)	$AlCl_3$	C_6H_5N	$AlCl_3 \leftarrow C_6H_5N$
(6)	$SnCl_4$	Cl^-	$SnCl_4 \leftarrow 2Cl^- (SnCl_6^{2-})$

3.1.4 酸碱的电子理论

❖可以把Lewis酸称作电子接受体或亲电试剂，而把Lewis碱叫作电子给予体或亲核试剂。

❖属于Lewis酸的有：

①正离子，如 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Al^{3+} ，这些金属离子包含有可用于成键的未被占据的价轨道；

②含有价层未充满的原子的化合物，如 BX_3 ， AlX_3 ；

③含有价层可扩展的原子的化合物，如 SnCl_4 (利用外层空d轨道)。

❖属于Lewis碱的有：

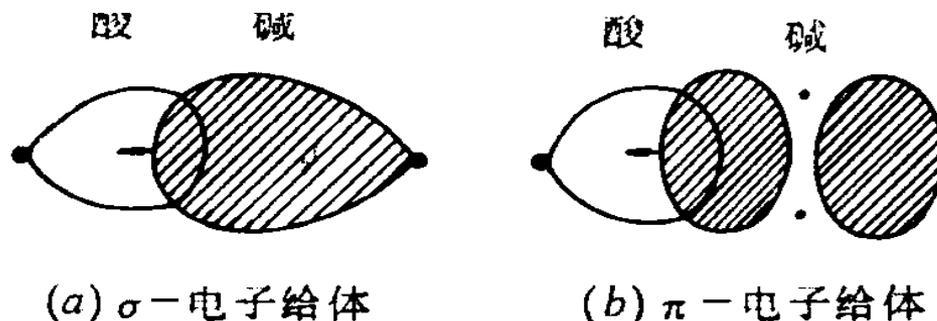
①阴离子；

②具有孤对电子的中性分子，如 NH_3 、 H_2O 等；

③含 $\text{C}=\text{C}$ 的分子(可将 π 电子给出)。

3.1.4 酸碱的电子理论

- ❖ 在Lewis酸碱反应中，一种粒子的**电子对**用来与另一种粒子形成**共价键**。
“供给”电子对的粒子是**碱**，而“接受”电子对的粒子是**酸**。
- ❖ 按照该理论，酸是电子对的接受体，必须具有可以接受电子对的空轨道，而碱是电子对的给予体，必须具有未共享的孤对电子。
- ❖ Lewis**酸**应该有**空的价轨道**，这种轨道可以是 σ 轨道，也可以是 π 轨道。而Lewis**碱**应该有**多余的电子对**，这些电子可以是 σ 电子，也可以是 π 电子。



Lewis 酸-碱的可能轨道重叠
(阴影区代表初始碱的电子密度)

3.1.4 酸碱的电子理论

Lewis电子酸碱理论是一个广泛的理论，它完全不考虑溶剂，酸碱的定义既无对溶剂品种的限制，也适用于无溶剂的体系。实际上许多Lewis酸碱反应是在气相中进行的。也不限于质子的转移。

Lewis酸碱理论——广义酸碱理论

例：判断下列物种，哪些是Lewis酸？哪些是Lewis碱？哪些是酸碱加合物？



碱



酸碱加合物



碱



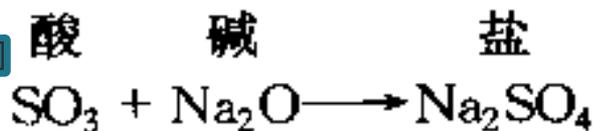
酸

3.1.5 酸碱的正负-离子理论

正负离子理论

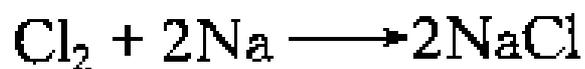
1939年：前苏联化学家乌萨诺维奇提出。

任何能产生阳离子或其他能结合一个阴离子(或一个电子)的物质为酸，相反地，任何能产生阴离子或其他能结合一个阳离子(或给出一个电子)的物质为碱。如



SO₃结合阴离子O²⁻生成SO₄²⁻——酸

Na₂O给出O²⁻——碱



Cl₂接受电子生成Cl⁻——酸

Na给出电子生成Na⁺——碱

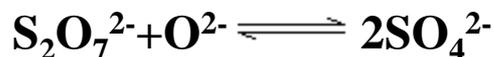
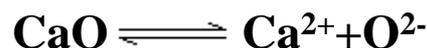
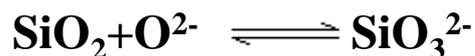


碱 酸

同期：鲁克斯提出氧化物-离子理论（氧离子理论）——酸是氧离子的接受体，碱是氧离子的给予体。

3.1.5 酸碱的氧化物-离子理论

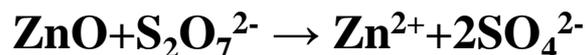
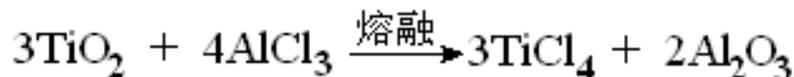
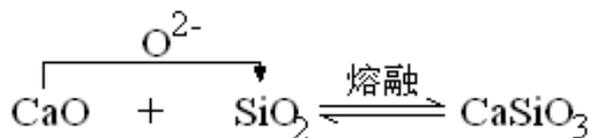
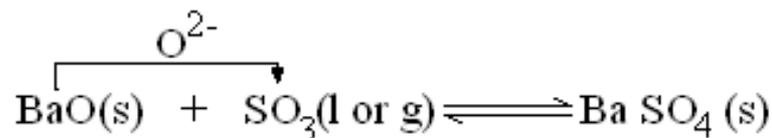
氧离子的接受体称为酸，氧离子的给予体称为碱。



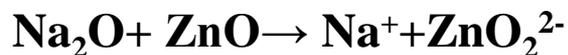
酸

碱

酸与碱之间的反应是氧离子的转移反应，称为酸碱的氧离子理论



ZnO既可作为酸，也可作为碱



适用于高温、无水、无氢的熔融体系，特别是制陶和冶金工业。

3.1.6 酸碱理论的共同点

酸碱理论对酸碱的定义可以概括为：**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**。

	酸	碱
电离理论	给出正电荷 H^+	给出负电荷物种 OH^-
溶剂理论	给出溶剂特征阳离子	给出溶剂特征阴离子
质子理论	给出正电荷 H^+	接受正电荷物种 H^+
氧化物-离子理论	接受氧离子 (O^{2-})	给出氧离子 (O^{2-})

3.1.6 酸碱理论的共同点

酸碱的定义范围十分广泛。不仅包括了以前介绍过的几种定义，而且也包括了目前基本上不用了的其他酸碱理论。

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。

例如：在处理水溶液体系中的酸碱反应时，可用电离理论或质子理论；在处理配位化学中的问题时，则往往要借助于电子理论；在研究熔融盐或陶瓷体系时，往往用到氧化物-离子理论。

3.2 酸碱的相对强度

3.2.1 质子酸碱的相对强度

3.2.2 溶剂的拉平效应和区分效应

3.2.3 Lewis酸碱的相对强度及其影响因素

3.2.1 质子酸碱的相对强度

根据质子理论的定义，*任何能释放质子的物种都叫作酸，任何能结合质子的物种都叫作碱。*

因此，酸是质子给予体，碱是质子接受体，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该碱的共轭酸。



1、质子酸、碱的强度的影响因素

1、本性的影响：在同一溶剂中，酸、碱的相对强弱取决于各酸、碱本身的性质---在该溶剂中给出或接受质子的能力。

3.2.1 质子酸碱的相对强度

2、溶剂的影响：

同一酸或碱在不同的溶剂中的相对强弱则取决于溶剂的性质——该溶剂接受或给出质子的能力，强弱是相对的。

例1：乙酸（1）在**水中**显弱酸

（2）在**液氨**中显强酸

（3）在**无水硫酸**中显碱

例2：尿素（1）在**水中**不显酸性。

（2）在**液氨**中则显弱酸性：



3.2.1 质子酸碱的相对强度

1、水中质子酸、碱强度的计算

为了比较各种酸碱的强度，必须固定一种溶剂作为参考标准，一般以水作参考标准来比较各种酸碱传递质子的能力。

通过测定各种酸在水中的解离常数 K_a （酸常数= K_a ）或测定各种酸根（碱）在水中的水解常数 K_b （碱常数= K_b ），视其大小即可比较其相对强弱。

共轭酸碱强度的关系： $K_a \cdot K_b = K_w$ ← 水的质子自传递常数
(即水的离子积 K_w)

所以酸越强（ K_a 越大），对应的共轭碱越弱，碱越强（ K_b 越大）对应的共轭酸越弱。

2、溶剂中质子酸、碱的强度

溶剂的酸碱性及其强弱，可以从溶剂的亲质子性能加以比较。

$K_a \cdot K_b = K_s$ K_s 称为溶剂的质子自传递常数。

3.2.1 质子酸碱的相对强度

酸性加强

溶剂 (Hb)	特征阳离子(H ₂ b ⁺)	特征阴离子(b ⁻)	pK _s
H ₂ SO ₄	H ₃ SO ₄ ⁺	HSO ₄ ⁻	3.6
HCOOH	HCOOH ₂ ⁺	HCOO ⁻	6.2
CH ₃ COOH	CH ₃ COOH ₂ ⁺	CH ₃ COO ⁻	12.7
HF	HF ₂ ⁺	F ⁻	10.7
H ₂ O	H ₃ O ⁺	OH ⁻	14.0
CH ₃ OH	CH ₃ OH ₂ ⁺	CH ₃ O ⁻	16.7
C ₂ H ₅ OH	C ₂ H ₅ OH ₂ ⁺	C ₂ H ₅ O ⁻	19.1
HCONH ₂	HCONH ₃ ⁺	HCONH ⁻	16.8
H ₂ N-NH ₂	H ₂ N-NH ₃ ⁺	H ₂ N-NH ⁻	~13
NH ₃	NH ₄ ⁺	NH ₂ ⁻	27
CH ₃ CN	CH ₃ CNH ⁺	CH ₂ CN ⁻	28.5

碱性加强

3.2.2 溶剂的拉平效应

一、拉平效应

常见的强酸 HClO_4 、 HI 、 HBr 、 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3

水溶液中能够存在的最强酸: H_3O^+

水溶液中能够存在的最弱酸: H_2O

水溶液中能够存在的最强碱: OH^-

水溶液中能够存在的最弱碱: H_2O

拉平效应

常见的强碱



拉平效应定义: 不同强度的酸或碱显示同等强度的效应。

拉平效应可以在任何两性溶剂中发生。即在任何两性溶剂中能够稳定存在的最强酸和最强碱是溶剂自偶电离所产生的特征阳离子和特征阴离子。

如: H_2O 是 HClO_4 、 HI 的拉平溶剂, 液 NH_3 是 HAc 、 HCl 的拉平溶剂



在溶剂水中： $\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^-$



HClO_4 , HI , HBr , HCl , HNO_3
在水溶液中并不存在，
它们的质子全部被水夺去，
分别生成
 ClO_4^- , I^- , Br^- , Cl^- , NO_3^-

NaH , NaNH_2 , NaOC_2H_5 在水溶液
中不存在，会夺去水的质子生成
 H_2 , NH_3 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

$\text{pK}_a < 0$ 的酸，都被水拉平；而 $\text{pK}_a > 14$ 的共轭碱也被水拉平； pK_a 在 0 到 14 不能被拉平。

水的分辨宽度为 14

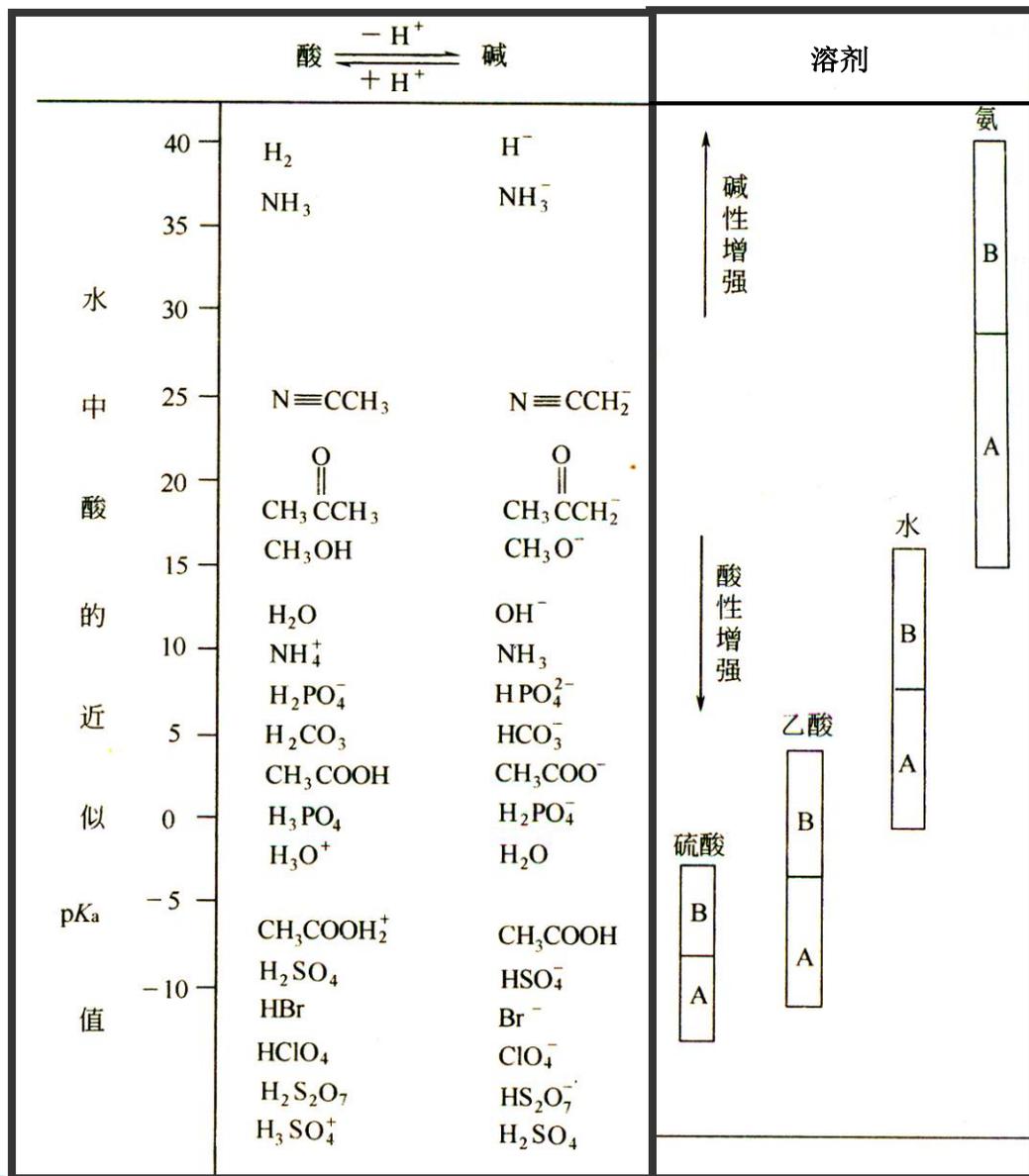


图 4-1 溶剂的相对强度及质子酸碱性强弱次序

3.2.2 溶剂的区分（分辨）效应

二、溶剂的区分（分辨）效应

可以区分酸给质子能力及碱得质子能力差别的溶剂，就称为分辨性溶剂，这种作用称为“区分（分辨）效应”。

H_2O 是HAc与HCl的分辨性溶剂

HAc是HCl、 HClO_4 的分辨性溶剂

在水中同样为强酸的物质，如 HClO_4 、HBr、 H_2SO_4 、HCl、 HNO_3 在HAc中表现出差异：

$\text{HClO}_4 > \text{HBr} > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl} > \text{HNO}_3$
导电比值 400 : 160 : 30 : 9 : 1

3.2.2 溶剂的区分（分辨）效应

溶剂的分辨效应与溶剂本身的酸碱性有关。

各溶剂分辨窗口的宽度由溶剂的质子自递常数决定。窗的宽度等于酸碱的质子自递常数的负对数值即pKs。pKs越大，在其中进行酸碱强度研究的范围就越宽。

如 H_2O 的自电离常数 $K=10^{-14}$ ， $\text{pH}+\text{pOH}=14$ ，范围为 14 个刻度。

而 NH_3 的自电离常数 $K=5\times 10^{-27}$ ， $\text{pK}=\text{p}[\text{NH}_2^-]+\text{p}[\text{NH}_4^+]=26.3$ ，有 26.3 个刻度。

而 H_2SO_4 的自电离常数 $K=2.5\times 10^{-4}$ ，只有 3.5 个刻度。

对于一个由两种酸或两种碱组成的混合物，只要它们中至少有一种落在这些范围之内，就可把它们区分开。

3.2.3 Lewis酸碱的相对强度及其影响因素

一、Lewis酸碱强度

Lewis酸碱反应的实质是缺电子物种和富电子物种之间的反应。酸碱的强度就是其接受或给出电子对能力的大小。

Lewis酸碱可以是离子和中性分子。

酸、碱性强度的一般规律：

Lewis酸：

1. 阳离子酸所带的电荷越高，离子半径越小，吸引电子对的能力越大，酸性也越强。如： $\text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+}$ ；
2. 对于中性分子 AX_n 型Lewis酸，其中电子对接受体原子A的酸性与X的电负性有关，一般X的电负性越大，A-X键中的电子密度被拉向X原子，从而增加了A的正电性，使其酸性增强。

如： $(\text{CH}_3)_3\text{B} < (\text{CCl}_3)_3\text{B} < (\text{CF}_3)_3\text{B}$

3.2.3 Lewis酸碱的相对强度及其影响因素

Lewis碱:

1. 对于阴离子碱，一般负电荷越多或半径越大，碱性越强。如：



2. 对中性分子Lewis碱，其电子对给予体原子的碱性和取代基R的电负性有关，R的电负性越大，碱性越弱。



试比较 NH_2OH ， NH_3 ， CH_3NH_2 的碱性强弱？

3.2.3 Lewis酸碱的相对强度及其影响因素

注意：

1. 取代基**R**的电负性不是判定酸碱强度的唯一因素，还与分子构型、键型有关。 酸性： $\text{BBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BF}_3$

BX_3 为平面三角形(sp^2 杂化)，分子中有 Π_4^6 离域 π 键， π 键的强度按 $\text{BBr}_3 \rightarrow \text{BCl}_3 \rightarrow \text{BF}_3$ 次序增大；

当形成酸碱加合物时，B原子的杂化轨道必须从 sp^2 变为 sp^3 ，形成四面体的 BX_3L ，而 BF_3 中断裂 Π_4^6 键需要的能量最大，故 BF_3 酸性最弱

3.2.3 Lewis酸碱的相对强度及其影响因素

2. 取代基的体积和在分子中的位置也影响酸碱的强度。

- ❖ 在 BR_3 酸中，当R基团的体积增大时，就会阻碍 $\text{A}:\text{BR}_3$ 加合物的形成，因而 BR_3 的酸度会降低；
- ❖ 甲基位置不同，导致碱性：2-甲基吡啶 < 4-甲基吡啶

3: 在Lewis酸碱定义中，同样酸碱的强度不是固定不变的，而是随着和它反应的物质本性的不同而有所变化。

SO_2 既是Lewis酸，又是Lewis碱。

3.2.3 Lewis酸碱的相对强度及其影响因素

二、Lewis酸碱强度的标度

德雷戈(R.S.Drago)等人提出了Lewis酸碱强度的**双参数标度**。

即酸碱加合反应： $A+:\text{B} \rightarrow \text{A}:\text{B}$

酸碱加合物的成键作用有**离子键**和**共价键**两部分的贡献，而键的共价性和离子性决定于酸和碱各自的特征。

反应的焓变： $-\Delta H = E_a E_b + C_a C_b$ ($E-C$ 方程)。

式中 E 和 C 分别为静电性参数和共价性参数，下标 a 和 b 分别表示酸和碱。

静电性参数的乘积 $E_a E_b$ 反映酸碱反应时酸、碱间的静电作用部分(离子性)对反应焓的贡献；共价性参数的乘积 $C_a C_b$ 反映酸与碱间形成的键的共价性部分对反应焓的贡献。

反应的焓变越负，酸碱越易反应形成加合物。

注：酸碱加合强度忽略了 ΔS 和溶剂化能，以及加合物之间的立体位阻。

3.2.3 Lewis酸碱的相对强度及其影响因素

二、Lewis酸碱强度的标度

Lewis酸	E_a	C_a	Lewis碱	E_b	C_b
I ₂	1.00	1.00	NH ₃	1.36	3.46
IBr	2.14	1.56	CH ₃ NH ₂	1.30	5.88
ICl	5.10	0.83	(CH ₃) ₂ NH	1.09	8.73
SO ₂	0.92	0.81	(CH ₃) ₃ N	0.81	11.5
SbCl ₅	7.38	5.13	(C ₂ H ₅)NH ₂	1.37	6.02
B(CH ₃) ₃	6.14	1.70	(C ₂ H ₅) ₂ NH	0.87	8.83
BF ₃	9.88	1.62	(C ₂ H ₅) ₃ N	0.99	11.1
Al(CH ₃) ₃	16.9	1.43	(CH ₃) ₃ P	0.84	6.55
Ga(CH ₃) ₃	13.3	0.88	C ₅ H ₅ N	1.17	6.40
In(CH ₃) ₃	15.3	0.65	(C ₂ H ₅) ₂ O	0.96	3.25
C ₆ H ₅ OH	4.33	0.62	C ₆ H ₆	0.53	0.68
CHCl ₃	3.02	0.16	(C ₂ H ₅) ₂ S	0.34	7.46

3.2.3 Lewis酸碱的相对强度及其影响因素

三、应用

(1) 预测酸碱加合物的稳定性

根据E-C方程可以预测： E_a 值大的酸可与 E_b 值大的碱形成稳定的加合物，而 C_a 值大的酸则倾向于与 C_b 值大的碱形成稳定的加合物。

局限性：但这仅适用于酸和碱均为中性分子、在气相和惰性溶剂中的酸碱反应，对于有离子酸或离子碱参加的反应，其计算结果就不理想。

这是因为在形成加合物时，在酸碱之间会产生电荷密度的转移，并伴随有能量的释放，因此应用E-C方程就得不到理想的结果。

3.2.3 Lewis酸碱的相对强度及其影响因素

三、应用

(2) 判断酸碱加合物化学键的性质

利用E、C参数可对酸碱加合物的键合本性有一定了解。

例如，

	E_a	C_a
I_2	1.00	1.00
C_6H_5OH	4.33	0.62

可以设想，酚通过静电引力与碱的作用要比碘强得多，而碘通过共价作用与碱的反应却比酚的要强，这主要是因为碘为非极性分子，它是通过扩展其价电子层接受电子而形成共价键。

3.3 软硬酸碱理论

3.3.1 软硬酸碱基本概念

3.3.2 软硬酸碱规则

3.3.1 软硬酸碱

1、问题的提出

早在二十世纪五十年代，S. Ahrland（阿兰德）就已经注意到作为Lewis酸的金属离子可以分为a、b两大类。

(1) 在周期表中的位置不同

a类：周期表中的ⅠA、ⅡA、ⅢA和ⅢB族具有惰性气体结构的离子和氧化态大于+1的第四周期过渡金属离子。

b类：较低氧化态的过渡金属离子和氧化态小于+3的重过渡金属离子（如Cu⁺、Hg²⁺、Pt²⁺等）。

(2) 与Lewis碱反应产物的稳定性不同

a类Lewis酸

F >> Cl > Br > I

b类Lewis酸

F < Cl < Br < I

2、a类碱：把优先与a类酸键合的Lewis碱列为a类碱，**b类碱：**优先与b类酸键合的Lewis碱列为b类碱。

3.3.1 软硬酸碱

软硬酸碱（Soft Hard Acid Base——SHAB）概念由R.G.Pearson 1963年提出。

- ▶ 在Ahrland工作的基础上，结合对酸碱取代反应动力学研究，提出了软硬酸碱（Soft Hard Acid Base，即SHAB）概念。
- ▶ 用“软”和“硬”来分别表示“a”和“b”类酸碱。

3.3.1 软硬酸碱

- 酸**
- **硬酸**：接受电子对的原子(离子)正电荷高，半径小，极化作用强，极化率小，变形性低，即对外层电子拉得紧的物种。如： H^+ 、 Li^+ 、 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 等；
 - **软酸**：接受电子对的原子(离子)正电荷低或电荷为零，半径大，极化力小，极化率大，易变形，对外层电子拉得不紧的物种。如： Hg^{2+} 、 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 等；
 - **交界酸**：介于软、硬两者之间的酸。如 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 等。

硬 酸	软 酸
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{4+} , Th^{4+} , U^{4+} , UO_2^{2+} Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} VO^{2+} , Cr^{3+} , MoO_3^{3+} , WO_4^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} BF_3 , BCl_3 , B(OR)_3 , Al^{3+} , AlF_3 , Ga^{3+} , In^{3+} CO_2 , Si^{4+} , Sn^{2+} , CH_3 基 As^{3+} , RPO_2^+ , ROPO_2^+ , SO_3 , RSO_2^+ , ROSO_2^+ Cl^{3+} , Cl^{7+} , I^{5+} , I^{7+}	Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} $(\text{BH}_3)_2$, GaCl_3 , GaBr_3 , GaI_3 , Tl^+ , $\text{Tl}(\text{CH}_3)_3$ 烯类, π 接受体(三硝基苯、氯苯胺、醌类、氟乙烯等) Br_2 , I_2 , Br^+ , I^+ , HO^+ , RO^+ , RS^+ , RSe^- , RTe^- 金属原子(M^0)
	交 界 酸
	Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} , Ir^{3+} , Os^3 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$, GaH_3 , BBr_3 R_3C^+ , C_6H_5^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , NO^+ , Sb^{3+} , Bi^{3+} , SO_2

3.3.1 软硬酸碱

- 碱**
- **硬碱**: 给出电子对的原子极化率小, 变形性小, 电负性大, 对外层电子拉得紧, 难被氧化, 即难失去电子的物种。如 F^- 、 OH^- 等;
 - **软碱**: 给出电子对的原子极化率大, 易变形, 电负性小, 对外层电子拉得不紧, 易被氧化, 即易失去电子的物种。如 I^- 、 CN^- 等;
 - **交界碱**: 介于两者之间的碱。

硬 碱	软 碱
F^- , Cl^- , H_2O , OH^- , O^{2-}	H^- , R^- , CN^- , CO , I^- , SCN^- (以 S 为配位原子)
ROH , R_2O , CH_3COO^-	R_3P , $(RO)_3P$, R_3As , R_2S , RS^- , $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} , C_2H_4 , C_6H_6 , RNC
NH_3 , RNH_2 , N_2H_4	交界碱
CO_3^{2-} , NO_3^-	Br^- , NO_2^- , SO_3^{2-} , N_2 , N_3
PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^-	C_5H_5N , $C_6H_5NH_2$, SCN^- (以 N 为配位原子)

3.3.1 软硬酸碱

软酸或软碱是其价电子容易被极化或容易失去的酸或碱，

硬酸或硬碱则是其价电子与原子核结合紧密且不容易被极化或不容易失去的酸或碱。

软酸、软碱之所以称为软，是形象地表明他们较易变形，硬酸、硬碱之所以称为硬，是形象地表明他们不易变形。

注意：

- (1) 在同一类硬酸(碱)中，软硬度也有差异；
如：Zn、Cd、Hg同属软酸，但其软度为 $Zn < Cd < Hg$ ；
- (2) 同一元素氧化态不同，可属于不同类酸；
如： Fe^{3+} 为硬酸， Fe^{2+} 为交界酸，Fe为软酸；
- (3) 在分子或原子团中，取代基的电负性越大，电子对给予体或接受体原子的电子密度越小，有效核电荷越大，对价电子拉得更紧，酸或碱的硬度也越大；反之，则硬度越小。

3.3.2 软硬酸碱规则

一、软硬酸碱规则 (SHAB规则)

即：硬酸倾向于与硬碱结合，软酸倾向于与软碱结合；交界酸与软、硬碱结合的倾向差不多，交界碱与软、硬酸结合的倾向也差不多；

或：硬酸与硬碱、软酸与软碱形成的加合物最稳定，硬酸与软碱或软酸与硬碱形成的加合物较不稳定，而交界酸碱之间，不论对象是软还是硬，形成的加合物稳定性差别不大。

硬亲硬，软亲软，软硬交界就不管

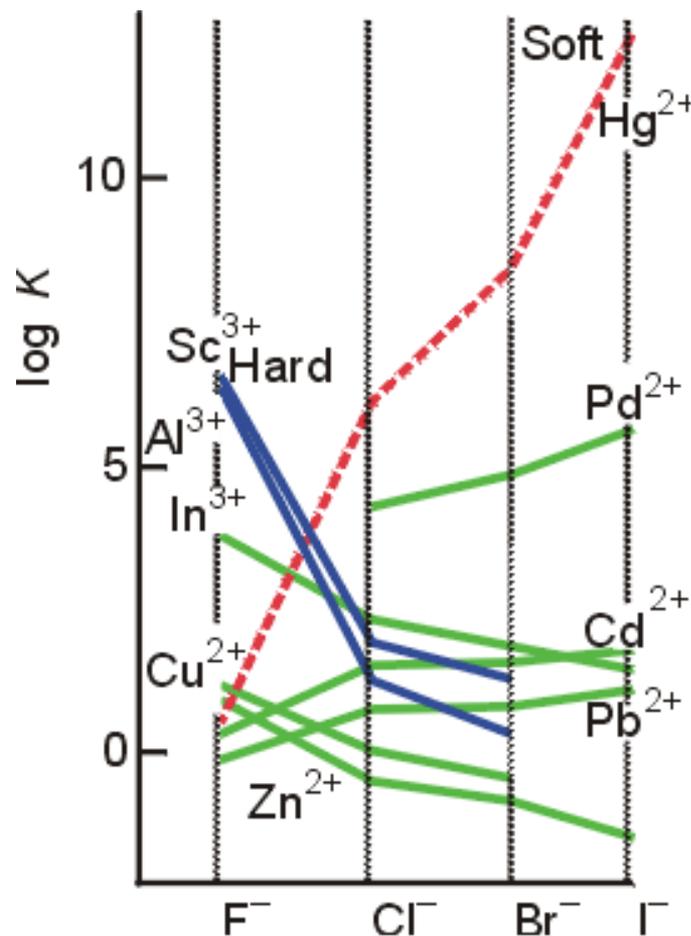
3.3.2 软硬酸碱规则

二、软硬酸碱规则的应用

1. 比较化合物的稳定性

(1) 处于高氧化态的元素(硬酸)可以通过与硬碱(如 F^- 、 OH^- 、 O^{2-} 等)结合而获得稳定。如 PtF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 H_4XeO_6 等。相反,处于低氧化态的元素(软酸)可以通过与软碱(如 CO 、 C_2H_4 、 C_6H_6 、 R_3P 等)结合而趋于稳定,如 $Ni(CO)_4$ 、 $K[PtCl(C_2H_4)]$ 等。

(2) 不同金属离子与卤离子的配合物的稳定性随卤素原子量的增加,变化趋势不同。



3.3.2 软硬酸碱规则

(3) 自然界的矿物中，Mg、Ca、Sr、Ba、Al等金属离子为硬酸，它们大多以氧化物、氟化物、碳酸盐和硫酸盐的形式存在。如：石灰石(CaCO_3)、天青石(SrSO_4)、刚玉(Al_2O_3)、萤石(CaF_2)、重晶石(BaSO_4)等；而Cu、Ag、Au、Zn、Pb、Hg、Ni、Co等低价金属离子为软酸，它们多以硫化物的形式存在，如闪锌矿(ZnS)、辉铜矿(Cu_2S)、辰砂(HgS)等。

例题：解释下列现象：(1) AgI_2^- 和 I_3^- 是稳定的，而 AgF_2^- 和 I_2F^- 不存在；
(2) BH_3CO 稳定存在，而 BF_3CO 不能形成。

解：根据软硬酸碱规则

(1)中 Ag^+ 和 I_2 都属于软酸， I^- 为软碱， F^- 为硬碱， AgI_2^- 和 I_3^- 均为软软结合的物质，性能稳定，而 AgF_2^- 和 I_2F^- 则为软硬结合的物质，故性能不稳定——不存在；

(2)中 BH_3 为软酸， CO 为软碱，而 BF_3 为硬酸，故以软软结合的 BH_3CO 能稳定存在，而以硬软结合的 BF_3CO 不能稳定存在。

3.3.2 软硬酸碱规则

2. 解释物质的溶解性

物质的溶解可看作是溶剂和溶质之间的酸碱相互作用。溶剂作为酸或碱也有软硬之分，例如， H_2O 是硬性的两性溶剂， $\text{NH}_3(\text{l})$ 是硬性的碱性溶剂，但其硬度比 H_2O 小，而 $\text{SO}_2(\text{l})$ 则是较软的溶剂。一般硬性溶剂能较好地溶解硬性溶质，软性溶剂能较好地溶解软性溶质。

例如：硬—硬结合的 LiF 和软—软结合的 AgI 溶质，本身很稳定，在水中溶解度很小；而硬—软结合的 LiI 及软—硬结合的 AgF 都不稳定，都可溶于水。

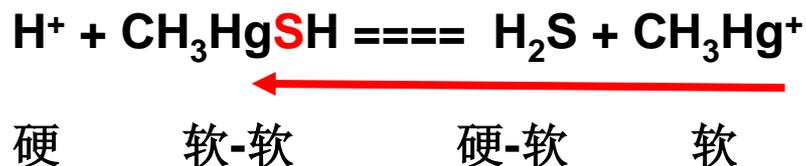
3.3.2 软硬酸碱规则

3. 判断反应进行的方向

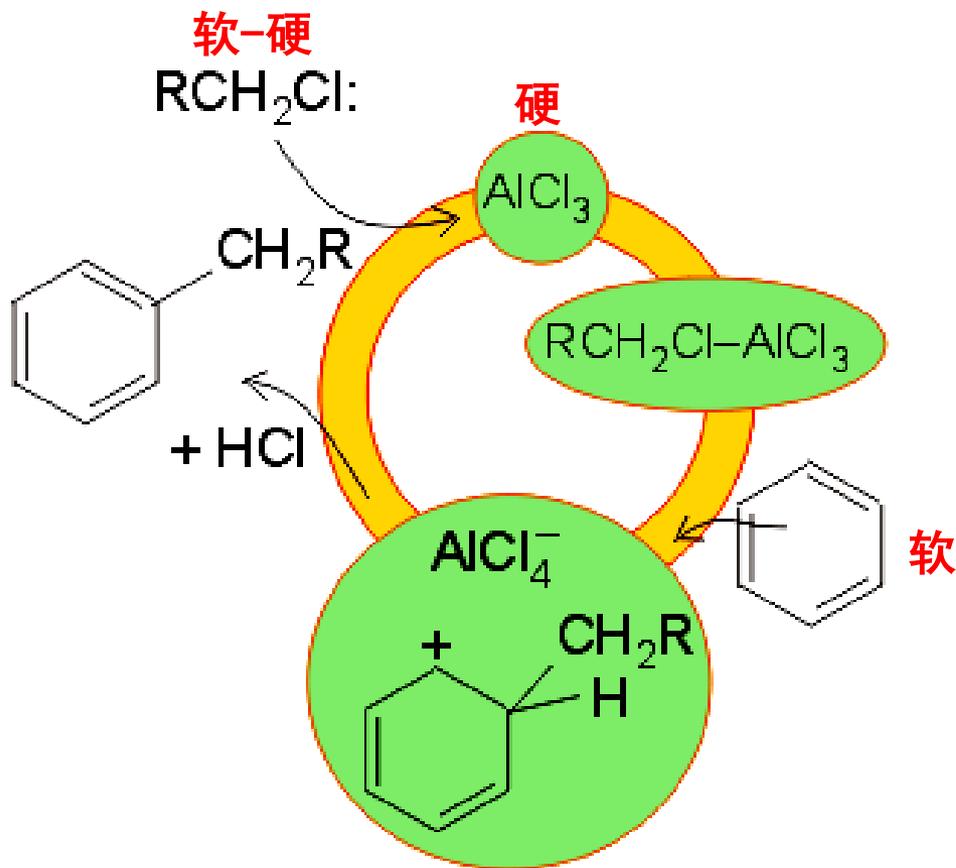
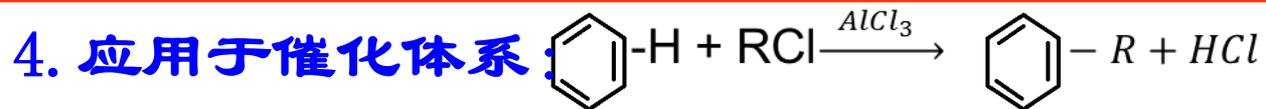
按照SHAB规则，若化学反应从硬软结合的反应物向生成硬-硬或软-软结合的生成物方向进行，则反应焓较大，反应进行得较完全。例如



若反应产物是硬-软结合，则反应可能逆向进行，反应进行不完全。例如



3.3.2 软硬酸碱规则



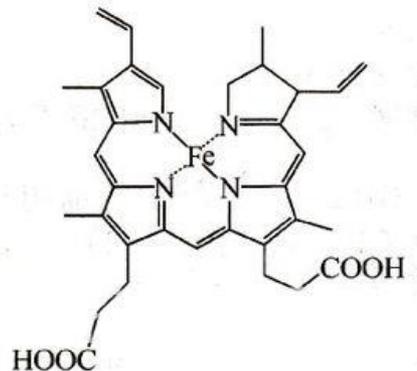
AlCl_3 (Lewis 酸) 作为傅氏烷基化反应的催化剂。

3.3.2 软硬酸碱规则

5. 解释人体内的微量元素存在形式

例1: K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 等属于硬酸, 它们易于与以O为电子对给予原子的配体 (如腺苷三磷酸—ATP中的磷酸根) 相结合;

例2: Fe^{2+} , Zn^{2+} 等则易于与以N和S为电子对给予原子的配体相结合, 如血红素就是 Fe^{2+} 与卟啉环的四个氮原子以配位键结合而成的螯合物。



3.4 非水溶剂

3.4.1 溶剂的分类

3.4.2 几种重要的非水溶剂

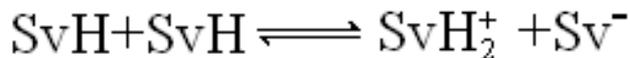
3.4.3 非水溶剂的应用

3.4.1 溶剂的分类

溶剂达300种多种，液态范围从-100~1000°C(或更高)都有可供选择的溶剂。主要可分为**质子溶剂**、**非质子溶剂**和**熔盐**三大类。

一、 质子溶剂

质子溶剂也叫做质子传递溶剂，其分子既有提供质子的能力也有接受质子的能力。如



质子溶剂

1. 碱性质子溶剂

容易接受质子形成溶剂化质子

如：液氨、肼、胺类及其衍生物，还有吡啶和某些低级醚类等。

2. 酸性质子溶剂

容易给出质子的溶剂

如：无水硫酸、液态氟化氢、无水乙酸等。

3. 两性质子溶剂

既能给出质子也可接受质子

如：H₂O

3.4.1 溶剂的分类

(二) 非质子溶剂

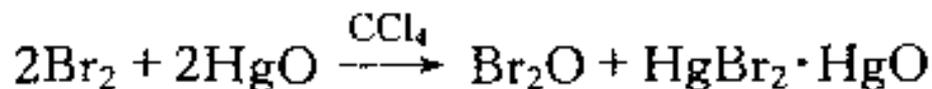
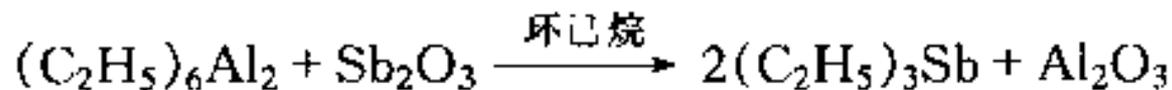
非质子溶剂也称为质子惰性溶剂或非质子传递溶剂，是一类既不给出质子也不接受质子的溶剂。根据它们的极性不同，又可分为以下三小类：

1. 惰性溶剂

这类溶剂是非极性或弱极性的，其介电常数小。如：环己烷、苯、二硫化碳、四氯化碳、三氯甲烷等。

这类溶剂和溶质间主要通过很弱的色散力起作用，它们一般是非极性化合物的良好溶剂，极性化合物和离子化合物的不良溶剂。

在惰性溶剂中，可以发生许多的化学反应。例如：

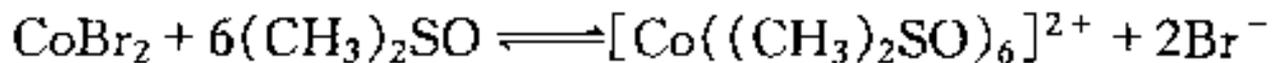


3.4.1 溶剂的分类

2. 极性非质子溶剂

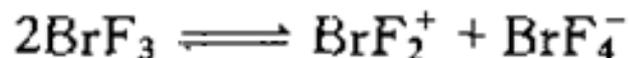
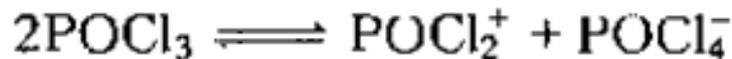
这类溶剂本身不显著电离，大多数极性高，一般为有机化合物。如：N-甲基甲酰胺、二甲亚砷、乙腈、丙酮、吡啶等。

这类溶剂大多为Lewis碱，对阳离子和其他Lewis酸性中心的配位势较强，因此易形成配合物，是很好的配位溶剂。例如：



3. 两性溶剂

这类溶剂与前两类非质子溶剂的不同之处在于它们的分子可以发生自电离反应，例如

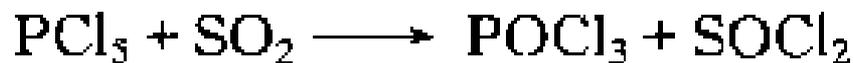


3.4.1 溶剂的分类

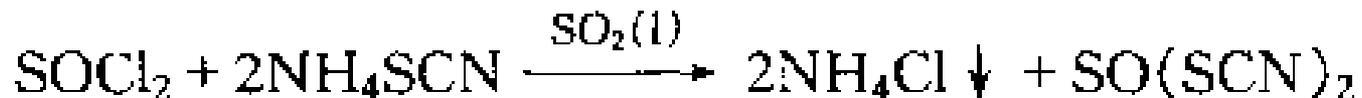
在这样的自电离过程中，有一种阴离子从该溶剂的一个分子转移到另一个分子。按照酸碱的溶剂理论，自电离反应中生成的阳离子和阴离子分别体现酸性和碱性，因此这类溶剂称为**两性非质子溶剂**。

属于这类的溶剂还有： NOCl 、 AsF_3 、 AsCl_3 、 SO_2 、 IF_5 等。一般这类溶剂的反应性很大，能够与空气中的痕量水分和其他杂质作用而使溶剂不纯。

例如：溶质在液态 SO_2 中既可以形成**溶剂化物**，也可能发生**溶剂分解作用**。



还可能发生**溶质间的复分解反应**，例如：



3.4.2 几种重要的非水溶剂

一. 液氨

液氨是一种重要的质子溶剂。物理性质：无色液体，熔点 -77.7°C ，沸点 -33.4°C 。分子间有氢键缔合作用，因而蒸发热较高(约 21kJ/mol)，所以可以在简单的真空容器中使用，也可以把它盛在烧杯中使用。

蒸发热大，有自我冷冻的效果，所以室温下虽挥发较快，但不剧烈。平时可将它装在保温瓶中，置于通风橱内，像处理普通溶剂那样处理。

1. 物质在液氨中的酸碱性

液氨自电离过程：



按照 $\text{p}K_s$ 值，在液氨体系中也可以建立类似水溶液体系的pH标度：

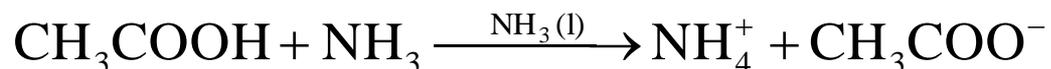
$$\text{pH} = -\log c(\text{NH}_4^+)$$

pH=0	$c(\text{NH}_4^+) = 1.0\text{mol/L}$	溶液为酸性；
pH=13.5	$c(\text{NH}_4^+) = c(\text{NH}_2^-)$	溶液为中性；
pH=27	$c(\text{NH}_2^-) = 1.0\text{mol/L}$	溶液为碱性。

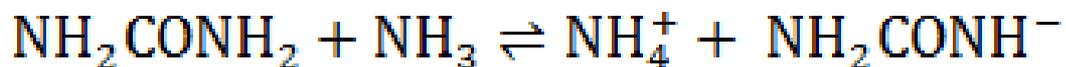
3.4.2 几种重要的非水溶剂

液氨接受质子的能力比水强，它可以从很弱的质子给予体中取得质子。

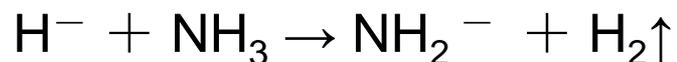
例1: 在水中呈弱酸的某些物质，在液NH₃中变成了强酸：



例2: 尿素在水中根本不显酸性，可以在NH₃表现为弱酸：



例3: 大部分在水中被认为是碱的物质在NH₃中要么不溶解,要么表现为弱碱,只有在水中为极强的碱才能在液NH₃中表现为强碱。



3.4.2 几种重要的非水溶剂

2. 物质在液氨中的溶解度

物质在液氨中的溶解性和在水中有很大不同，由于液氨的介电常数比水小得多，因此，**离子型化合物**(特别是高电荷的离子化合物)**在液氨中的溶解度比在水中要小得多**。例如碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐等离子型化合物实际上不溶于液氨。但对于某些过渡金属离子，如 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 等，由于可与 NH_3 形成配合物，从而增加了这些离子化合物在其中的溶解度。

对于**共价化合物**，与水相比，由于水分子与溶质分子间的偶极作用比液氨大，所以，**极性分子在液氨中的溶解性比在水中小，而非极性分子(特别是有机物)在液氨中的溶解性却比在水中大**。

3.4.2 几种重要的非水溶剂

3. 金属液氨溶液

液氨作为溶剂的特异之处在于它能溶解碱金属、碱土金属以及某些稀土金属等活泼金属，并且所形成的活泼金属的液氨溶液具有许多引人注目的特征，最突出的性质是它们的颜色、导电性、磁性和还原性。其原因是：

在金属液氨溶液中，存在下列平衡：
$$M \rightleftharpoons M_{\text{am}}^+ + e_{\text{am}}^-$$

式中 M_{am}^+ 表示氨合金属离子， e_{am}^- 表示氨合电子，即 $[e(\text{NH}_3)_x]^-$ 。

注：

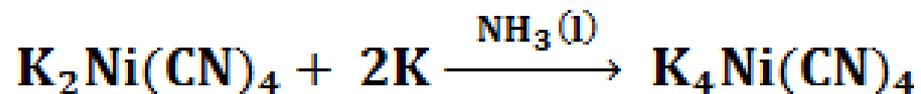
- (1) 碱金属液氨溶液的颜色与溶解金属的种类无关，只和溶解金属的物质的量有关，其稀溶液($<0.5\text{mol/l}$)为蓝色，浓溶液($>0.5\text{mol/l}$)为青铜色；
- (2) 碱金属液氨溶液的导电能力很强，在各种浓度时的当量电导比其他任何已知电解质在任何已知溶剂中的当量电导都大。在溶液非常稀时，其当量电导约为1000，浓溶液时的电导接近于纯金属；

3.4.2 几种重要的非水溶剂

3. 金属液氨溶液

(3) 碱金属液氨溶液在无限稀时的磁化率很大，接近于1mol自由电子的磁化率，在较浓溶液中的摩尔磁化率则降低；

(4) 碱金属液氨溶液具有极强的还原性，因而作为一种良好的均相强还原剂，制备一些非正常氧化态的化合物。例如：

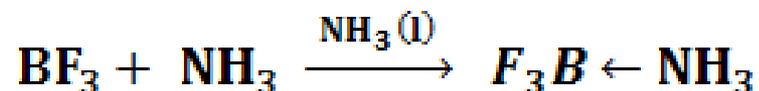
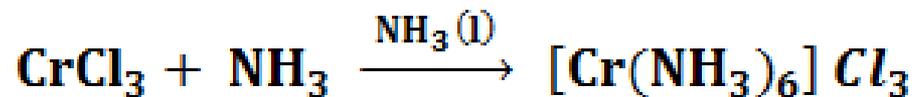


3.4.2 几种重要的非水溶剂

4. 液氨中的化学反应

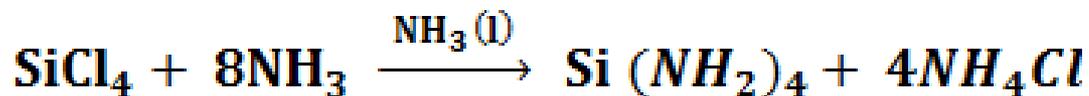
(1) 氨合反应

氨分子作为电子对给予体与Lewis酸直接配位的反应。例如：



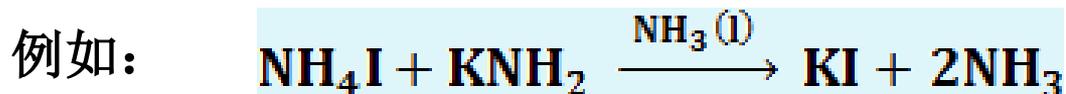
(2) 氨解反应

在液氨中可发生类似于水溶液中的水解反应的氨解反应。例如：

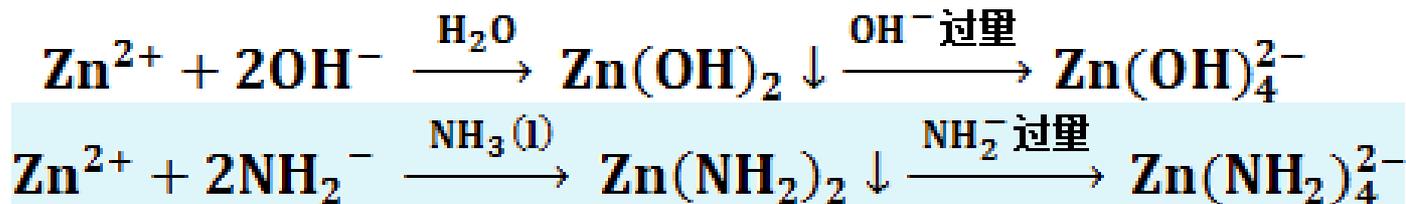


3.4.2 几种重要的非水溶剂

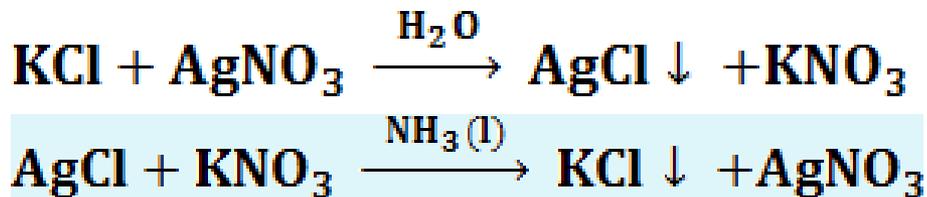
(3) 酸碱反应 酸碱反应的实质是 NH_4^+ 和 NH_2^- 反应生成溶剂分子 NH_3 的过程。



与水中两性物质相似，过量氨基也能使金属氨基化物形成配合物，例如：



(4) 其他反应 这类反应大多是利用物质的溶解度不同而进行的。例如水中 KCl 和 AgNO_3 的反应与在液氨中的反应方向相反（氨对 Ag^+ 的溶剂化能力强，水对 K^+ 溶剂化能力强）。



3.4.2 几种重要的非水溶剂

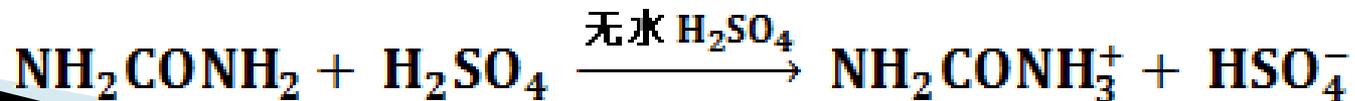
二、无水硫酸

无水硫酸是一种重要的给质子溶剂。它是一种无色液体，熔点 10.37°C ，沸点 338°C ，介电常数 $110(20^{\circ}\text{C})$ ，黏度 $0.2454\text{Pa}\cdot\text{s}(20^{\circ}\text{C})$ 。无水硫酸是离子化合物的良好溶剂，但由于黏度大，一方面给物质的溶解、沉淀、过滤、结晶、洗涤等操作带来困难；另一方面也使得一般离子在其中的迁移很慢，只有 HSO_4^- 、 H_3SO_4^+ 两种离子迁移快，它们来自于硫酸的自偶电离：



(1) 无水硫酸的给质子能力比水强得多。因此，绝大多数溶于其中的物质都会接受 H_2SO_4 给出的质子而显碱性。

例1：在水溶液中实际上为非电解质的尿素在无水硫酸体系中却能接受 H_2SO_4 给出的质子，其分子实际上全部转化为 $\text{NH}_2\text{CONH}_3^+$ 。



3.4.2 几种重要的非水溶剂

例2: 水、乙醇都能使 H_2SO_4 失去质子生成其特征阴离子 HSO_4^- ，所以水、乙醇在 H_2SO_4 中均为**碱**。



例3: 某些在水溶液中显**酸**性的物质，在无水硫酸中虽然不是强碱，但可显示出**弱碱**性，甚至像 HNO_3 在其中也显弱碱性。

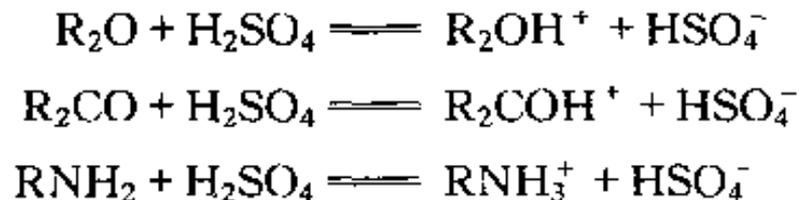
例4: HClO_4 在水中为非常强的酸，但在 H_2SO_4 溶剂中成了**弱酸**。



3.4.2 几种重要的非水溶剂

(2) 在无水硫酸中可溶的盐有碱金属的硫酸盐、硝酸盐、砷酸盐、硫氰酸盐，还有 AgNO_3 、 Ag_2SO_4 、 CaSO_4 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaF_2 等，大多数其他硫酸盐或者微溶，或者不溶。

在无水硫酸中，非电解质一般比电解质难溶，但是除饱和烃外，大多数有机化合物在不同程度上都可溶于其中，并伴随着加合质子作用。例如：

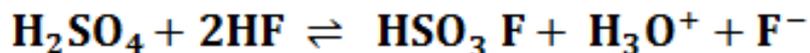


(3) 无水硫酸具有氧化性，因此不能用做某些还原性较强的物质的溶剂。

3.4.2 几种重要的非水溶剂

三、氟磺酸

氟磺酸 HSO_3F 是用无水氟化氢与硫酸反应制得：

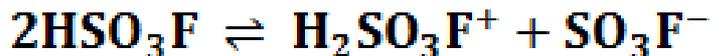


(它可看作是 H_2SO_4 中的一个羟基被氟取代后的衍生物。)

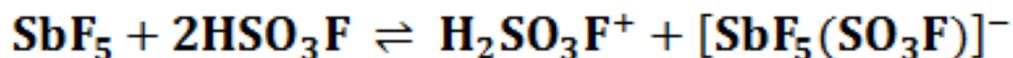
HSO_3F 的熔点为 -88.98°C ，沸点为 162.7°C ，黏度为 $0.0151\text{Pa}\cdot\text{s}(25^\circ\text{C})$ 。

HSO_3F 作为溶剂时具有**液态范围宽、黏度小**等优点，且除去 HF 后的**纯溶剂 HSO_3F 不腐蚀玻璃**，便于在玻璃容器中操作。

(1) **氟磺酸 HSO_3F 酸性很强，有强烈的给予质子的能力**，其自偶电离过程为：

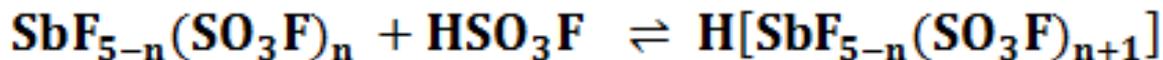


(2) 若在 HSO_3F 中加入强的Lewis酸(如 SO_3 、 AsF_5 、 SbF_5 等)，得到的产物是比 HSO_3F 更强的酸。



3.4.2 几种重要的非水溶剂

在 $\text{HSO}_3\text{F-SbF}_5$ 溶液中，再加入 SO_3 ，则会发生下列反应：



其中，当 $n=3$ 时得到的 $\text{H}[\text{SbF}_{5-n}(\text{SO}_3\text{F})_{n+1}]$ ，即 $\text{H}[\text{SbF}_2(\text{SO}_3\text{F})_4]$ 的酸性最强，它在 HSO_3F 中发生如下解离：



氟磺酸是典型的超强酸

酸度函数 H_0

问题的提出：

在稀的强酸溶剂中、酸度跟酸的浓度成正比。

但当浓度 $> 1 \text{ mol L}^{-1}$ 时，通过对指示剂的作用，或其催化能力体现出来的酸度比通常浓度估算的酸度强得多。如：浓度为 10 mol L^{-1} 的任一强酸溶液，其酸性是 1 mol L^{-1} 浓度时的 1000 倍，而不是 10 倍。

这说明：在高浓度范围内，pH 标度已不再适用了。

酸度函数 H_0

为了描述高浓度强酸溶液的酸度，汉默特(L.P. Hammett)提出了一个酸度函数 H_0 。即强酸的酸度可通过一种与其反应的弱碱指示剂的质子化程度来表示，即：



H^+ 代表强酸； B 代表弱碱指示剂，例如

-硝基苯胺、三硝基苯胺等。

酸度函数 H_0 定义：强酸的质量摩尔浓度 m_{H^+} 的负对数。

$$K_{\text{BH}^+}^{\theta} = \frac{m_{\text{B}} \cdot m_{\text{H}^+}}{m_{\text{BH}^+}} \rightarrow m_{\text{H}^+} = \frac{K_{\text{BH}^+}^{\theta} \cdot m_{\text{BH}^+}}{m_{\text{B}}} \rightarrow H_0 = \text{p}K_{\text{BH}^+}^{\theta} - \lg \frac{m_{\text{BH}^+}}{m_{\text{B}}}$$

$\text{p}K_{\text{BH}^+}$ 是指示剂的酸型(共轭酸)的解离常数，可用一般的测定平衡常数的方法测得。而 $m_{\text{BH}^+}/m_{\text{B}}$ 是指示剂的电离比率，可通过紫外-可见光度法测定。

酸度函数 H_0

汉默特测定了 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4$ 体系的整个范围的 H_0 值。

如对100%的 H_2SO_4 ，测得 $H_0 = -11.9$

H_0 标度可以看作是对pH标度的补充。 H_0 和pH标度的结合可用来表述整个浓度范围的酸溶液的酸度。

如无水(100%) H_2SO_4 的 $H_0 = -11.9$ ，而 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 水溶液的 $\text{pH} = H_0 = 1$ ，即纯 H_2SO_4 的酸性是 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液的 10^{12} 倍。

超酸的酸度

一些重要超酸的 H_0 值

超酸	化学式	$-H_0$
硫酸	H_2SO_4	11.9
高氯酸	$HClO_4$	13.0
氯代磺酸	HSO_3Cl	13.8
三氟甲烷磺酸	HSO_3CF_3	14.0
焦硫酸	$H_2S_2O_7$	14.4
氟代磺酸	HSO_3F	15.1
氟化氢	HF	15.1
魔酸	$HSO_3F \cdot (90mol\%) SbF_5$	26.5

一些固体超酸的酸度函数 H_0 值

超酸	$-H_0$
$SbF_5 - SiO_2 - ZrO_2$	13.16 ~ 13.75
$SbF_5 - SiO_2 - TiO_2$	13.16
$SbF_5 - SiO_2 - Al_2O_3$	13.16 ~ 13.75
$SbF_5 - TiO_2 - ZrO_2$	13.16
$H_3PW_{12}O_{40}$	13.00 ~ 13.20

超酸具有极强的质子化能力，极高的酸度，一般比无机酸强 $10^6 \sim 10^{10}$ 倍。因此，必须要用强度函数 H_0 来衡量超酸的酸度。

由于100% H_2SO_4 的 H_0 为-11.9，**凡 $H_0 < -11.9$** 的酸性体系就是超酸(或超强酸)。将 **$H_0 < -25$** 酸或酸性介质叫魔酸。如： SbF_5 HSO_3F 。

超酸的主要类型

超酸大都是无机酸，既有液体超酸，也有固体超酸。超酸可分为质子酸、非质子酸和共轭质子-非质子酸。

1. 质子酸（布朗斯特超酸，B酸）

这类超酸包括HF、 HClO_4 、 HSO_3Cl 、 HSO_3F 和 HSO_3CF_3 等。它们在室温下都是液体，本身都是酸性极强的溶剂。例如氟磺酸 HSO_3F 具有很宽的液态温度范围（ $-89.0\sim 163^\circ\text{C}$ ），低凝固点（ -89°C ）和低粘度等特点。由于它的酸度很高，可用作各种弱碱的质子化试剂。而且只要不含水，还可在普通玻璃器皿中操作。

2. 非质子酸（路易斯超酸，L酸）

SbF_5 、 AsF_5 、 TaF_5 和 NbF_5 等都是所谓的路易斯超酸。其中 SbF_5 是目前已知的最强的路易斯酸。

它可用于制备正碳离子和制备魔酸等共轭超酸。

超酸的主要类型

3. 共轭质子-非质子酸

这类超酸包括一些由布朗斯特酸和路易斯酸组成的体系，例如： $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{SO}_3(\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7)$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4\cdot\text{B}(\text{OH})_3$ 、 $\text{HSO}_3\text{F}\cdot\text{SbF}_5$ 、 $\text{HSO}_3\text{F}\cdot\text{SO}_3$ 等。

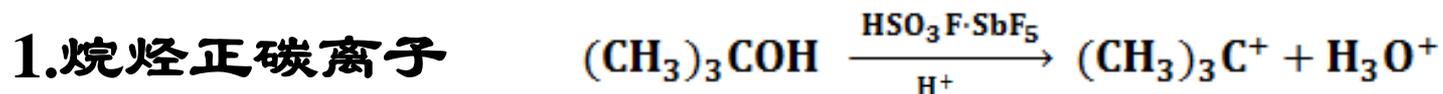
其中魔酸：是 HSO_3F 中含有90%(mol)的 SbF_5 的混合酸。 H_0 为-27，是目前测得的最高酸度的酸。

4. 固体超酸

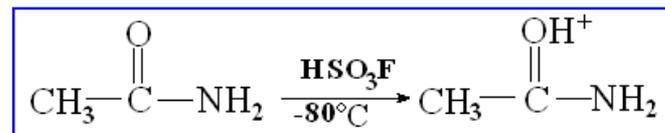
包括有硫酸处理的金属氧化物(如 $\text{TiO}_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ ， $\text{ZrO}_2\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ ， $H_0=-16$)、路易斯酸处理的金属氧化物(如 $\text{SbF}_5\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2$ 和 $\text{SbF}_5\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 等， $H_0=-16$)。固体超酸主要被用作催化剂。

超酸的用途

超酸具有高强度的酸性和很高的介电常数。能使非电解质成为电解质，能使很弱的碱质子化。因此，在化学研究和化工生产上有着广泛的应用。

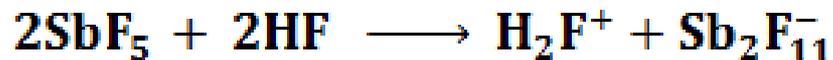


2. 非常弱的碱质子化：大量有机化合物如酮、羧酸、醇、醚、酰胺和硝基化合物等可在超酸介质中质子化，例如：



3. 制备卤素阳离子：如 I_2^+ ， I_3^+ ， Br_2^+ 和 Br_3^+ 等

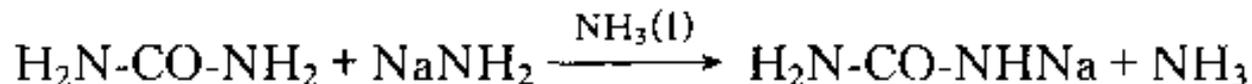
$\text{I}_2\text{Sb}_2\text{F}_{11}$ 晶体是由 I_2^+ 和 $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ 离子构成。 $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ 离子来源于：



4. 催化剂：可使一些本来难以进行的反应能在较温和的条件下进行。例如液体超酸可以用作饱和烃裂解、重聚、异构化、烷基化的催化剂，固体超酸在石油工业上用作正己烷异构化、低分子量聚合反应等的催化剂。

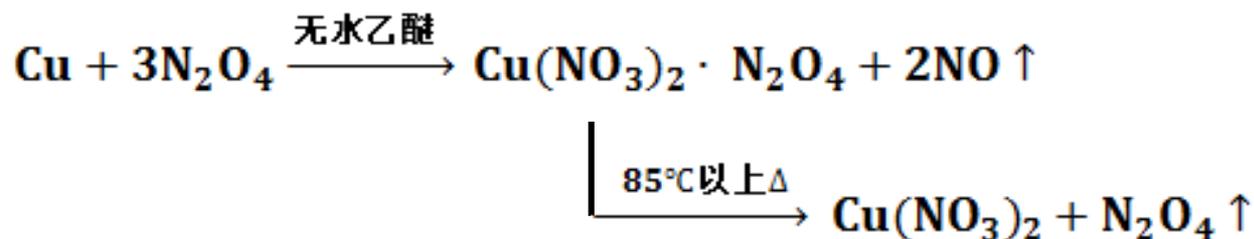
3.4.3 非水溶剂的应用

一、使某些在水中不能发生(或遇水强烈水解)的反应得以进行



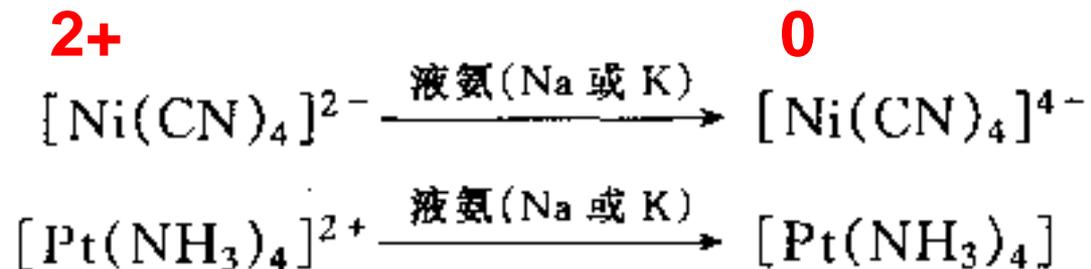
二、制备某些在水中难以制备的无水盐

无水氯化物、无水硝酸盐的制备很困难。在水溶液中制备的硝酸盐除碱金属和银的硝酸盐是无水盐晶体外，其它硝酸盐都带有结晶水。而过渡金属的硝酸盐几乎不能用加热脱水法来获得无水盐，采用非水溶剂即可得到。如无水硝酸铜的制备

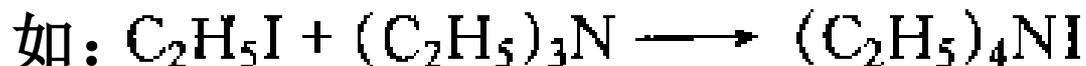


3.4.3 非水溶剂的应用

三、制备某些异常氧化态的特殊配合物



四、改变溶剂可以改变某些反应的反应速度



若以苯、丙酮或硝基苯为溶剂，其反应速度比在二氧杂环己烷溶剂可分别增大50倍、500倍和2800倍

3.4.3 非水溶剂的应用

五、提高产率

如： $Mg_2Si + HCl \xrightarrow{\text{水}}$ 硅烷(产率25%，其中 SiH_4 占40%)

$Mg_2Si + HCl \xrightarrow{\text{液氨}}$ 硅烷(产率80%，以 SiH_4 和 Si_2H_6 为主)

而：

$SiCl_4 + LiAlH_4 \xrightarrow{\text{乙醚}}$ SiH_4 (产率100%)

$SiCl_4 + LiH \xrightarrow{KCl-LiCl (300^\circ C)}$ SiH_4 (产率100%)