

酸与碱

AUG 2



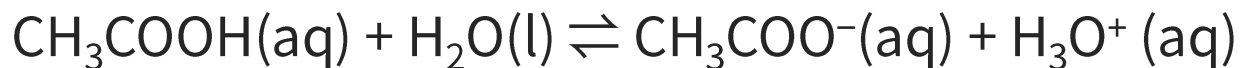
柑橘属水果的酸性源于柠檬酸 $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ，柠檬酸是一种多元质子酸。柑橘属水果含有的另一种重要成分是抗坏血酸（维生素 C）

学习内容

- 16.1 用Brønsted-Lowry理论描述酸碱反应，并确定共轭酸碱对
- 16.2 确定离子浓度与pH值之间的关系
- 16.3 讨论 K_a （或 pK_a ）与酸的电离度之间的关系
- 16.4 描述强酸或强碱在溶液中的行为
- 16.5 描述弱酸或弱碱在溶液中的行为
- 16.6 描述多元酸在溶液中的行为
- 16.7 在涉及连续或同时电离反应的情况下应用物料或电荷守恒
- 16.8 预测并解释盐溶液是酸性、碱性还是中性
- 16.9 预测酸碱中和反应是完成还是有限度
- 16.10 确定与影响酸或碱强度的分子结构相关的因素
- 16.11 确定路易斯酸碱反应产物的结构

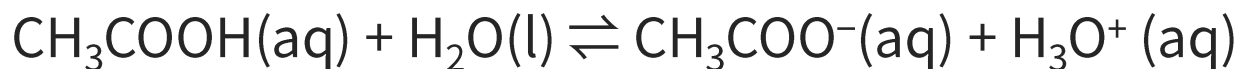
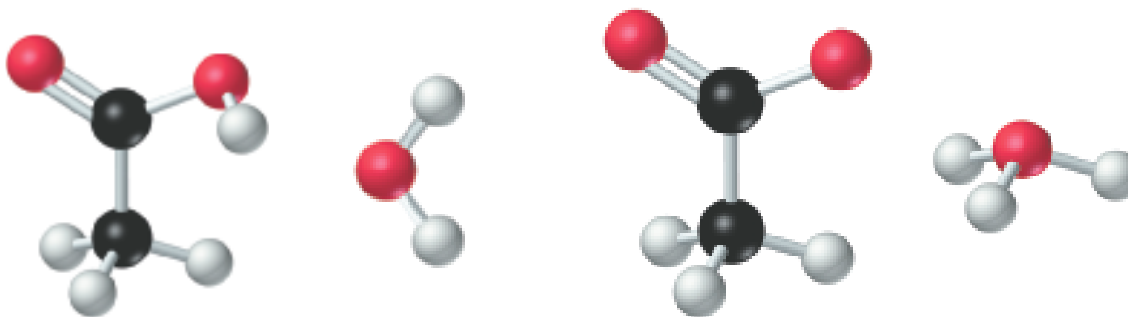
16-1 酸、碱和共轭酸碱对

- 酸碱概念可以说是化学中最重要的概念之一，掌握酸碱的概念是一个难点，因为酸碱有多种定义方式
- 本章和下章内容与周期律（第9章）、分子结构（第10章）、化学键（第10、11章）、热力学（第7、13章）、反应平衡（第15章）有关
- 最早人们认为所有酸中均含氧，氧的名称Oxygen意思是“形成酸的”
- 1810年戴维发现氢才是酸的共同元素，阿伦尼乌斯提出了酸碱理论。但阿伦尼乌斯只关注溶质，而忽略了溶剂的关键作用
- **布朗斯特-劳里酸碱理论**是最有用的酸碱理论之一，J.N.Brønsted和T.M.Lowry分别提出酸是**质子供体**，碱是**质子受体**



- 乙酸在水中电离，乙酸失去质子，水获得质子

16-1 酸、碱和共轭酸碱对



酸

碱

碱

酸

- 乙酸在反应中做**酸**，水在反应中做**碱**，而在逆反应中，水合氢离子做**酸**，乙酸根做**碱**
- 我们将乙酸-乙酸根、水合氢离子-水称为**共轭酸碱对**，在酸碱反应中存在两对共轭酸碱对
- **酸至少包含一个可电离的H原子，而碱包含一个具有孤对电子的原子，质子可以结合到该原子上**

16-1 酸、碱和共轭酸碱对

- 另一个例子是NH₃在水中的电离：

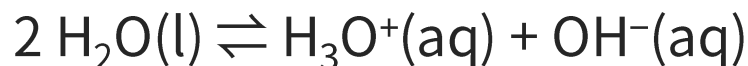


碱 酸 酸 碱

- NH₃和NH₄⁺、H₂O和HO⁻是共轭酸碱对
- Brønsted-Lowry理论的总结：
 1. 酸至少包含一个可电离的H原子，而碱包含一个具有孤对电子的原子，质子可以结合到该原子上
 2. 共轭酸碱对，酸和碱的分子式相差一个质子(H⁺)
 3. 当加入水中时，酸使水分子质子化以形成水合氢(H₃O⁺)离子，碱使水分子去质子化以形成氢氧根(OH⁻)离子
- 游离的质子(H⁺)是不存在的，其会寻找负电荷中心结合

16-2 水的自偶电离和pH值

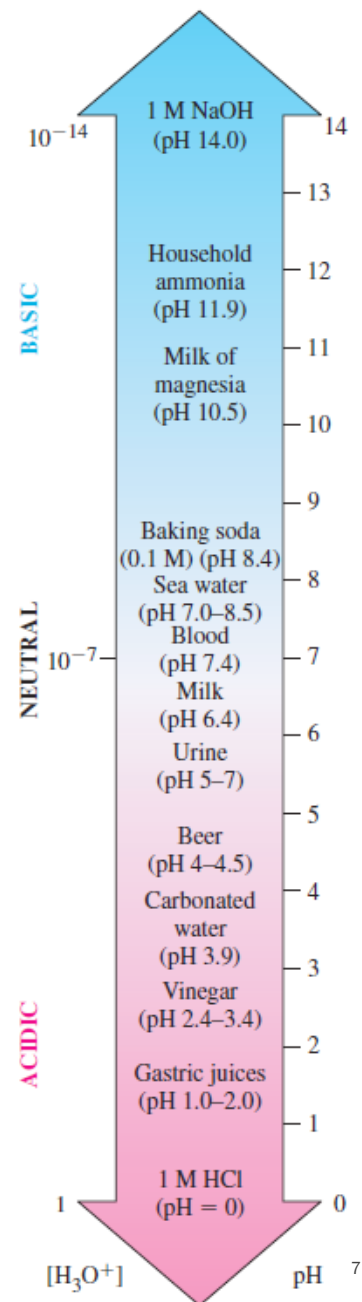
- 水分子既可以作酸，也可以作碱，我们称之为**两性的**
- 可以想到，水分子之间通过自偶电离产生 H_3O^+ 和 OH^- ：



- 通过电导率可以测量离子浓度， 0°C 下平衡常数为 1.14×10^{-15} ， 100°C 下为 5.45×10^{-13} （思考：这两个数据可以得到什么？）
- 我们将这个平衡常数定义为水的**离子积** K_w ，在 25°C 下 $K_w = 10^{-14}$ ，
- **在所有水溶液中， $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 的乘积总是等于 K_w**
- 因此 25°C 下纯水的 $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ ，这个反应虽然重要但我们一般不在计算中考虑，除非极稀的溶液
- **通过向水中添加酸或碱，可以部分抑制水的自电离**

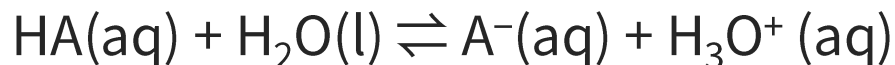
16-2 水的自偶电离和pH值

- 定义pH为 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 对数的负值: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$
- 例如 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 的溶液pH为2.60
- 定义pOH为 $[\text{OH}^-]$ 对数的负值: $\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-]$
- 此外定义 $\text{p}K_w$ 为 K_w 对数的负值: $\text{p}K_w = -\log K_w$
- 显然 $\text{p}K_w = \text{pH} + \text{pOH}$, 在 25°C 下 $\text{pH} + \text{pOH} = 14.00$
- 酸性溶液 $\text{pH} > \text{pOH}$, 碱性溶液 $\text{pH} < \text{pOH}$ 。而在 25°C 下, 酸性溶液 $\text{pH} < 7.00$, 碱性溶液 $\text{pOH} < 7.00$
- 我们可通过酸碱指示剂或者电极测量溶液的pH



16-3 酸和碱的电离

- 左边溶液是0.063 M盐酸
- 右边溶液是0.10 M醋酸
- 说明盐酸电离程度大于醋酸
- 一元酸HA的电离方程式为：



- 其平衡常数 $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ ，使用mol/L做单位时 $\frac{1}{c^\ominus}$ 不用考虑
- 定义**酸电离常数**： $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$ ， $\text{p}K_a = -\log K_a$
- $\text{p}K_a$ 的范围很大，例如HI的 $\text{p}K_a$ 约为-9，而 CH_3CH_3 的 $\text{p}K_a$ 约为40
- 类似的，**碱电离常数** $K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$ ， $\text{p}K_b = -\log K_b$



16-3 酸和碱的电离

- K_a 和 K_b 表示酸碱的强度，有几点需记住：
 1. 强酸或强碱的电离常数非常大， K_a 或 K_b 远大于1，因此可预计电离是基本完全的。这些物质不提供 K_a 或 K_b ，将其当作完全电离即可
 2. 弱酸或弱碱的电离常数小， K_a 或 K_b 远小于1，相应的电离反应发生的程度有限，大部分酸或碱未电离；我们需要计算确定溶液组成
- 很多物质包含羧基—COOH，是很多有机酸的共同官能团
- 很多弱碱都包含N原子，但并非全部包含；在反应中N作为质子受体被质子化；表中的物质除了吡啶外都是胺类
- 我们可以用电离度 α 表示电离程度，其定义为平衡时以电离形式存在的酸或碱的分数。 α 是一个介于0到1之间的数
- 计算可知，对于1 M的溶液，电离度大于95%需 pK_a 或 pK_b 小于-1.3， K_a 或 K_b 大于20

酸	化学式	共轭碱	电离常数 K_a	pK_a
碘酸	HIO_3	IO_3^-	1.6×10^{-1}	0.80
亚氯酸	HClO_2	ClO_2^-	1.1×10^{-2}	1.96
氯乙酸	ClCH_2COOH	$\text{ClCH}_2\text{COO}^-$	1.4×10^{-3}	2.85
亚硝酸	HNO_2	NO_2^-	7.2×10^{-4}	3.14
氢氟酸	HF	F^-	6.6×10^{-4}	3.18
甲酸	HCOOH	HCOO^-	1.8×10^{-4}	3.74
苯甲酸	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$	6.3×10^{-5}	4.20
叠氮酸	HN_3	N_3^-	1.9×10^{-5}	4.72
乙酸	CH_3COOH	CH_3COO^-	1.8×10^{-5}	4.74
次氯酸	HClO	ClO^-	2.9×10^{-8}	7.54
氢氰酸	HCN	CN^-	6.2×10^{-10}	9.21
苯酚	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	1.0×10^{-10}	10.00
过氧化氢	H_2O_2	HO_2^-	1.8×10^{-12}	11.74

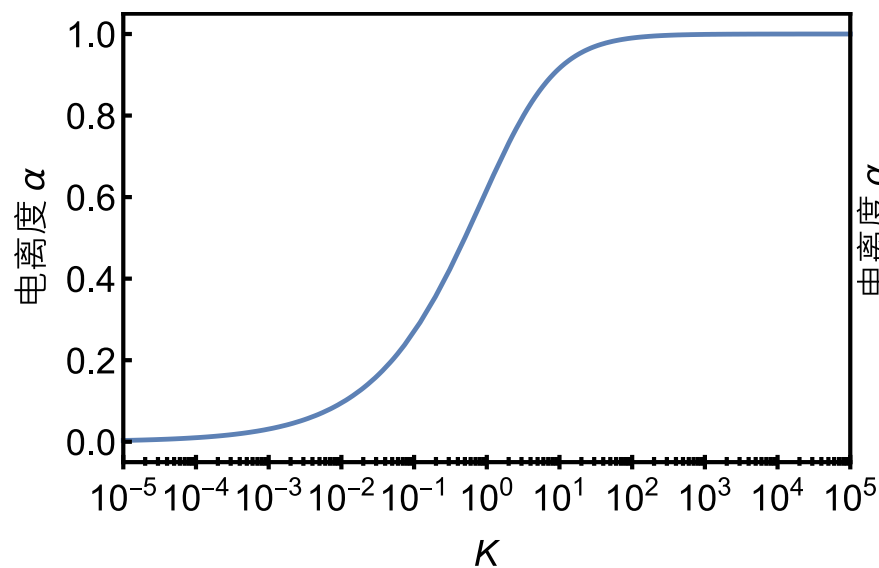
碱	化学式	共轭酸	电离常数 K_b	pK_b
二乙胺	$(CH_3CH_2)_2NH$	$(CH_3CH_2)_2NH_2^+$	6.9×10^{-4}	3.16
乙胺	$CH_3CH_2NH_2$	$CH_3CH_2NH_3^+$	4.3×10^{-4}	3.37
氨	NH_3	NH_4^+	1.8×10^{-5}	4.74
羟胺	$HONH_2$	$HONH_3^+$	9.1×10^{-9}	8.04
吡啶	C_5H_5N	$C_5H_5NH^+$	1.5×10^{-9}	8.82
苯胺	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5NH_3^+$	7.4×10^{-10}	9.13

强酸	强酸	强碱	强碱
HCl	$HClO_4$	LiOH	$Mg(OH)_2$
HBr	HNO_3	NaOH	$Ca(OH)_2$
HI	H_2SO_4	KOH	$Sr(OH)_2$
	注：仅一级电离	RbOH	$Ba(OH)_2$
		CsOH	

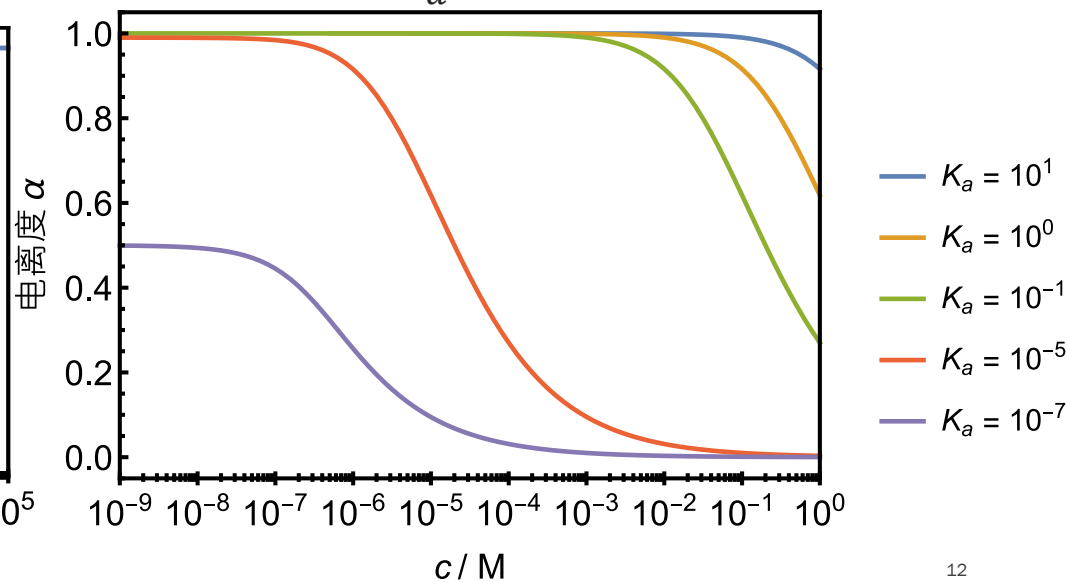
16-3 酸和碱的电离

- 弱酸或弱碱，电离度随着稀释度的增加而增加
- 电离度在低浓度下趋向于 $\frac{K_a}{K_a + 10^{-7}}$ （如何证明？）
- 例题：计算0.010 M和0.0010 M醋酸的电离度

1 M酸溶液的电离度



电离度与 K_a 和浓度的关系



16-4 强酸和强碱

- HCl是强酸，其电离反应我们用 \rightarrow 表示而不是 \rightleftharpoons
- 除非极稀的强酸溶液（例如 1.0×10^{-6} M），不用考虑水的自偶电离

- 例题：

计算0.015 M HCl溶液的 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 、 $[\text{OH}^-]$ 和 $[\text{Cl}^-]$

氢氧化钙微溶于水，25 °C下溶解度为0.16 g $\text{Ca}(\text{OH})_2/100.0$ mL。计算25 °C下饱和氢氧化钙溶液的pH。

16-5 弱酸和弱碱

- 计算某种溶液的pH并不困难，我们首先要确定一些基本因素：
- 溶液的主要成分是什么？发什么什么化学反应？是否可以忽略某些反应（例水的自偶电离）？能否做出假设简化计算？什么答案是合理的（如溶液是酸性还是碱性的）？
- 我们将以一些例题进行学习，这些计算通常涉及二次方程的解
- 例题 丁酸可用于制造调味剂和糖浆，0.250 M丁酸水溶液的pH为2.72，计算其 K_a
 - 计算0.100 M醋酸溶液的pH
 - 计算0.00250 M甲胺溶液的pH，其 $K_b = 4.2 \times 10^{-4}$
 - 计算 1.0×10^{-5} M HCN溶液的pH
- 若弱酸的浓度大于 K_a 值的100倍，我们可以假设 $[HA] \approx c_A$ （弱碱同理）

16-6 多元酸

- 之前表格中给出的都是一元弱酸，也就是只有一个可电离的H
- **多元酸**有不只一个可电离的H，以磷酸 H_3PO_4 为例
- 磷酸有三个可以电离的H，因此电离分三步。每一步我们都可以写出一个电离方程式以及相应的 K_a
- 三个电离常数的相对大小是 $K_{a1} > K_{a2} > K_{a3}$ ，因为电离后离子负电荷+1，进一步电离更加困难
- 对于不是很稀的磷酸溶液：
 1. 相比 K_{a2} 和 K_{a3} ， K_{a1} 要大得多
 2. 形成的 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ 很少进一步电离
 3. 磷酸溶液的 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] \approx K_{a2}$ ，与酸的浓度无关（思考为什么？）
- 例题：计算3.0 M磷酸溶液中的 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ $[\text{HPO}_4^{2-}]$ 和 $[\text{PO}_4^{3-}]$

酸	共轭酸	共轭碱	电离常数 K_a	pK_a
氢硫酸	H_2S	HS^-	1.0×10^{-7}	7.00
	HS^-	S^{2-}	1×10^{-19}	19.0
碳酸	H_2CO_3	HCO_3^-	4.4×10^{-7}	6.36
	HCO_3^-	CO_3^{2-}	4.7×10^{-11}	10.33
柠檬酸	$H_3C_6H_5O_7$	$H_2C_6H_5O_7^-$	7.5×10^{-4}	3.12
	$H_2C_6H_5O_7^-$	$HC_6H_5O_7^{2-}$	1.7×10^{-5}	4.77
	$HC_6H_5O_7^{2-}$	$C_6H_5O_7^{3-}$	4.0×10^{-7}	6.40
磷酸	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	7.1×10^{-3}	2.15
	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	6.3×10^{-8}	7.20
	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	4.2×10^{-13}	12.38
草酸	$H_2C_2O_4$	$HC_2O_4^-$	5.6×10^{-2}	1.25
	$HC_2O_4^-$	$C_2O_4^{2-}$	5.4×10^{-5}	4.27
亚硫酸	H_2SO_3	HSO_3^-	1.3×10^{-2}	1.89
	HSO_3^-	SO_3^{2-}	6.2×10^{-8}	7.21
硫酸	H_2SO_4	HSO_4^-	很大	<0
	HSO_4^-	SO_4^{2-}	1.1×10^{-2}	1.96

16-6 多元酸

■ 上述表格有几个地方需要特别说明：

1. H_2S 的 $\text{p}K_{\text{a}2}$ 以前认为是14.0，近期的实验证据表明其应当接近19.0
2. H_2CO_3 在水中以 $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$ 为主，因此碳酸 $K_{\text{a}1}$ 对应的反应为 $\text{CO}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
3. H_2SO_3 并不存在，亚硫酸 $K_{\text{a}1}$ 对应的反应为 $\text{SO}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HSO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$
4. 硫酸的一级电离是完全的
 - 硫酸是个特别的例子，考虑0.50 M硫酸溶液，我们可以首先将其看成0.50 M H_3O^+ 和0.50 M HSO_4^- ，然后考虑 HSO_4^- 的电离
 - 例题：计算0.50 M硫酸溶液的 $[\text{H}^+]$

16-7 同时或连续的酸碱反应：通用方法

- 在计算的时候我们会做一些假设简化计算，但如部分练习题所示，有些时候无法做出假设，因此我们需要一个通用的方法解决问题
 1. 确定溶液中的物质（除了H₂O），写出所有的配平的反应方程式
 2. 利用条件确定物种之间的关系，包括反应平衡、物料守恒、电荷守恒
 3. 求解方程组得到各物种浓度
- 现在来计算0.10 M H₃PO₄的各物种浓度。溶液中包含的物种有：
[H₃PO₄] [H₂PO₄⁻] [HPO₄²⁻] [PO₄³⁻] [H₃O⁺] [OH⁻]

- 反应平衡：
$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7.1 \times 10^{-3} \quad K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

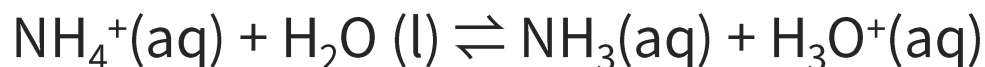
$$K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6.3 \times 10^{-8} \quad K_{a3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4.2 \times 10^{-13}$$

16-7 同时或连续的酸碱反应：通用方法

- 物料守恒： $0.10 \text{ M} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$
- 电荷守恒： $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2 [\text{HPO}_4^{2-}] + 3 [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{OH}^-]$
- 因此我们得到了六个方程式，且有六个未知浓度，求解可以获得所有物种的浓度
- 这种方法适合于计算机计算，如果要用计算器求解，也是可以的（但需要进行额外处理，方法会在分析化学课程中学习）
- 例题：写出0.05 M 醋酸铵溶液的物料守恒及电荷守恒条件

16-8 离子作为酸或碱

- 此前我们认识的酸或者碱多数是分子，但Brønsted-Lowry理论中，离子也是酸或者碱
- 考虑氯化铵 NH_4Cl 溶液，存在如下平衡：



- 我们可以写出 NH_4^+ 的 K_a 的表达式： $K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$
- K_a 等于多少？我们改写一下上述方程，在分式上下同时加上 $[\text{OH}^-]$ ：

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

- 酸与其共轭碱的电离常数的乘积等于水的离子积
- 类似的，醋酸钠溶液是弱碱性的，因为醋酸根可以看成碱，计算其 K_b

16-8 离子作为酸或碱

- 醋酸是一个弱酸，其共轭碱是一个弱碱
- 氢氰酸是一个极弱酸，其共轭碱是一个中强碱
- 盐酸是一个强酸，其共轭碱是一个极弱碱
- **物质酸（碱）性越强，其共轭碱（酸）越弱**
- 氯化钠水溶液pH为7.0，因为氯离子是一个极弱碱，几乎不能在水中被子质子化
- 而氯化铵的pH小于7.0，溶液呈酸性，因为铵离子发生了**水解**
- 类似，醋酸钠pH大于7.0，因为醋酸根发生了水解



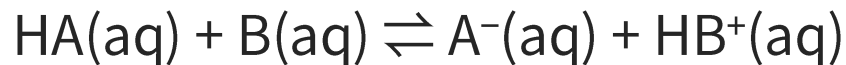
从左至右分别是氯化铵、氯化钠、醋酸钠水溶液，分别呈酸性、中性和碱性

16-8 离子作为酸或碱

- 离子水解方式和程度如何判断？这里有一些简单的规则
 1. +1或+2电荷的金属通常不水解（不影响pH），而+3价离子会水解影响pH；原因会在16-10进一步讨论
 2. 一些铵盐在水中作为酸，它们基本是弱酸
 3. 许多阴离子在水中作为碱，因为其共轭酸是弱酸；其水解程度与共轭酸酸性有关
- 但处理两性阴离子时需格外谨慎，例如 Na_2HPO_4 溶于水会产生 HPO_4^{2-} ，其可以电离出 H^+ 得到 PO_4^{3-} ，也可以水解成 H_2PO_4^- 和 OH^-
- 我们可以比较 HPO_4^{2-} 的 K_a 和 K_b 判断何者占优， $K_a = 4.2 \times 10^{-13}$ ， $K_b = 1.6 \times 10^{-7}$ ，因此水解更加主要—— Na_2HPO_4 溶液是碱性的
- 例题：判断 NaHCO_3 溶液的酸碱性

16-9 酸碱反应的定性考量

- 我们现在考虑弱酸HA与弱碱B的反应，这一反应是可逆的：



酸 碱 碱 酸

- 对于酸碱反应，平衡有利于形成较弱的酸和较弱的碱
- 考虑反应：



$$K_a = 1.8 \times 10^{-5} \quad K_b = 1.5 \times 10^{-9} \quad K_b = 5.6 \times 10^{-10} \quad K_a = 6.7 \times 10^{-6}$$

- 平衡倾向右侧，因为 $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^{+}$ 是更弱的酸，而 $\text{CH}_3\text{COO}^{-}$ 是更弱的碱
- 如果酸碱反应中包含强酸或强碱，它们基本上反应完全
- 例如盐酸和 $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ 反应，相当于 $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^{+}\text{Cl}^{-}$ （弱酸）溶于水
- 例题：相同浓度的亚硝酸钠和苯甲酸钠溶液，何者的pH更高？

16-10 分子结构和酸碱行为

- 物质的酸性与什么有关？
例如HCl HBr和HI都是强酸，而HF是弱酸；氯乙酸酸性强于乙酸

- 考虑氢某酸，HX解离不能只考虑键能，因为键能定义为HX均裂为H和X，而电离则是异裂为H⁺和X⁻

- 根据热力学循环，异裂键解离能 $D(H^+X^-) = D(H-X) + E_i(H) + \Delta_{ea}H$

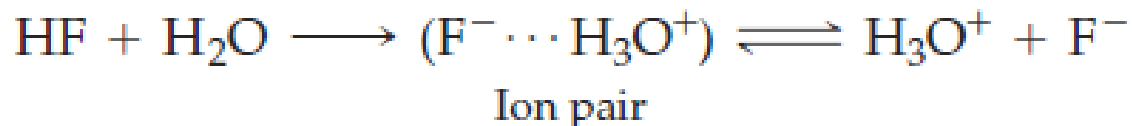
- 右表给出了一些物质的 K_a 以及解离能

	H—CH ₃	H—NH ₂	H—OH	H—F
K_a	1×10^{-60}	1×10^{-34}	1.8×10^{-16}	6.6×10^{-4}
$D(H-X)$	414	389	464	565
$D(H^+X^-)$	1717	1630	1598	1549
			H—SH	H—Cl
			1.0×10^{-7}	1×10^6
			368	431
			1458	1394
			H—SeH	H—Br
			1.3×10^{-4}	1×10^8
			335	364
			1434	1351
			H—TeH	H—I
			2.3×10^{-3}	1×10^9
			277	297
			1386	1314

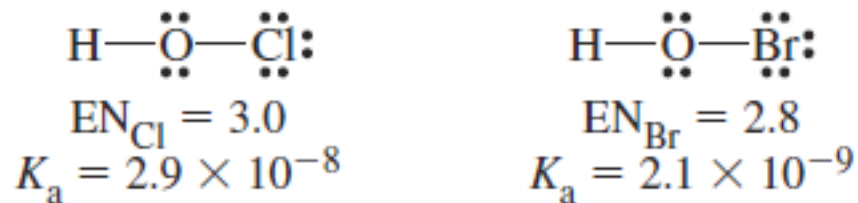
从左至右，异裂键解离能减少，从上至下键解离能减少，酸性从左至右，从上至下增加

16-10 分子结构和酸碱行为

- 比较同周期元素的氢某酸时，酸强度随着键极性的增加而增加
- 当比较同族元素的氢某酸时，酸强度随着键长的增加而增加
- HF是一种弱酸，但其相比其他氢卤酸弱得多——因为HF(aq)可以和水形成氢键增加稳定性，因此其电离程度没有预期的大



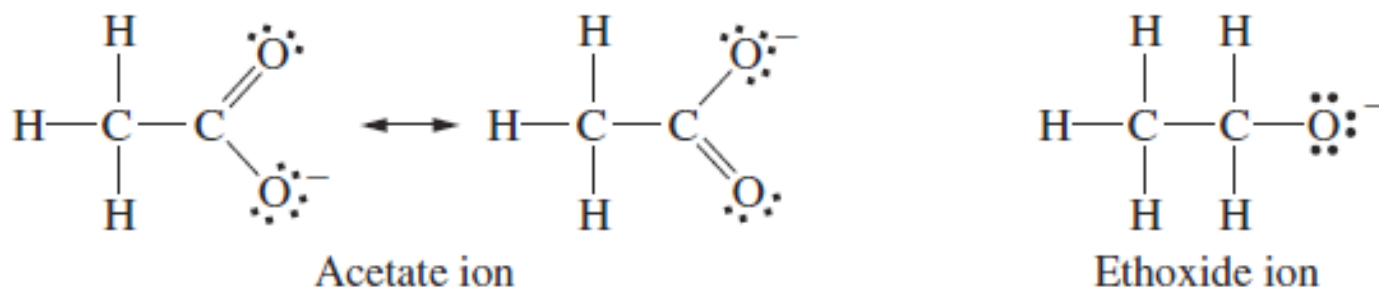
- 含氧酸的酸性取决于中心原子对—OH基团吸电子的能力，两个因素会增强吸电子能力：中心原子的高电负性、中心原子连接的末端氧
- HOCl和HOBr都没有末端氧，但Cl的电负性更大，因此HOCl酸性更强



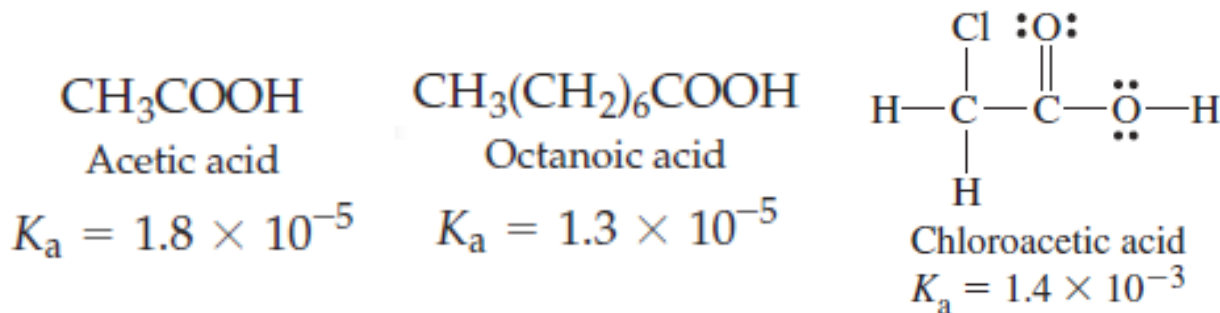
- H₂SO₄有两个末端氧，而H₂SO₃只有一个——因此H₂SO₄酸性更强

16-10 分子结构和酸碱行为

- 判断有机化合物的酸性需考虑到因素更多，比较乙醇和乙酸；乙酸的碳上有一个末端氧，其拉电子使得O—H的电荷更加偏向O
- 更合理的解释是乙酸根具有共振形式，可更好的分散负电荷；而乙氧负离子的负电荷集中在一个O上：

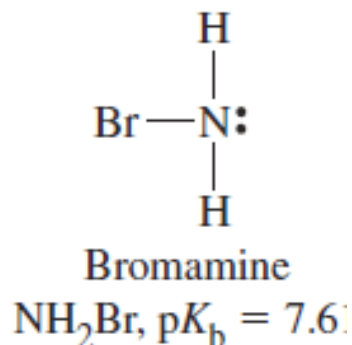
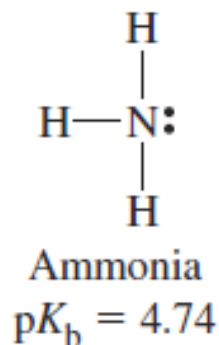


- 羧酸链的长度对酸性几乎无影响，乙酸和辛酸的 K_a 相差无几
- 而氯乙酸中高电负性的Cl拉电子，使得氯乙酸的羧基相比乙酸更易电离

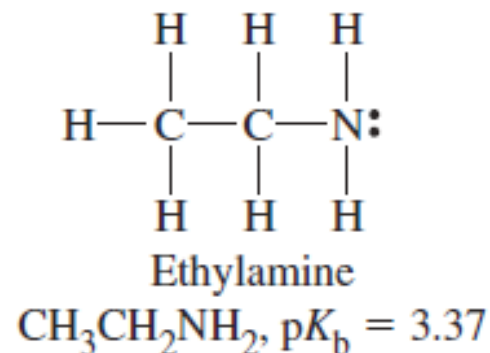
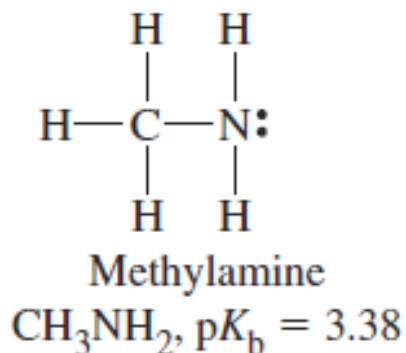
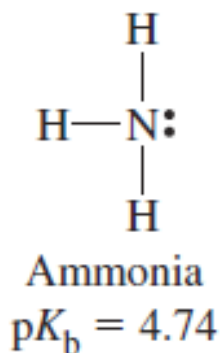


16-10 分子结构和酸碱行为

- 接下来我们简单了解一下胺的碱性比较，胺的碱性取决于N的孤对电子获得质子的能力；如果N上连接了拉电子原子，其碱性减弱

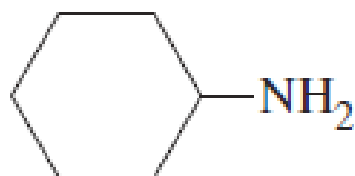


- 烷基没有拉电子能力，其反而是给电子的，胺的碱性强于氨

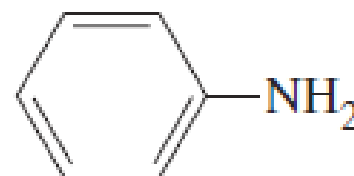


16-10 分子结构和酸碱行为

- 苯胺碱性很弱，因为N的孤对电子和苯环 π 电子有相互作用，称为**共轭**

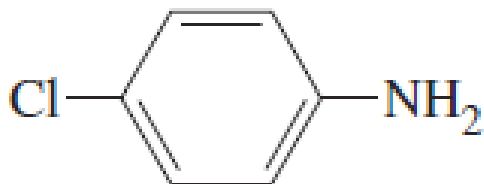


Cyclohexylamine, $pK_b = 3.36$

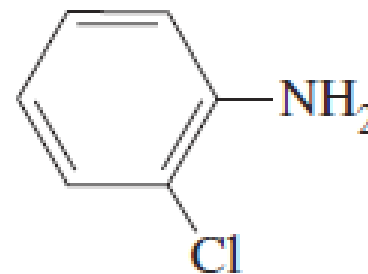


Aniline, $pK_b = 9.13$

- 用高电负性基团取代苯环会进一步减少N上的电子密度，导致碱性更弱



para-Chloroaniline, $pK_b = 10.01$



ortho-Chloroaniline, $pK_b = 11.36$

16-10 分子结构和酸碱行为

- 酸性强弱取决于HA和A⁻的稳定性，也就是说：H—A越不稳定，酸性越强；A⁻越稳定，酸性越强
- 无机化合物主要考虑第一点，而有机化学主要考虑第二点
- A⁻稳定性有很多因素决定：哪个原子带负电荷？这个原子电负性如何？是小原子还是大原子？用什么方式杂化？离域还是定域的？我们做一些简单概括：
- 比较相同周期（大小接近）的原子，电负性是主要因素：**电负性越强，形成的负电荷越稳定**；因此CH₃O⁻比NH₂⁻稳定。
- 不同周期原子，**大小是主要因素，越大越稳定**：HS⁻比HO⁻稳定
- 阴离子稳定性随着吸电子基团增加而增加，ClCH₂CO₂⁻比CH₃CO₂⁻稳定
- 吸电子基团距离越近越稳定，FCH₂CO₂⁻比FCH₂CH₂CO₂⁻稳定
- 共振越多，阴离子越稳定（但这不是唯一因素）

16-11 路易斯酸和路易斯碱

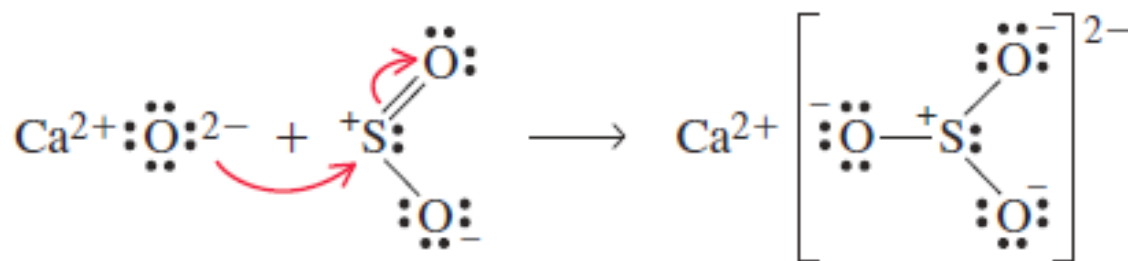
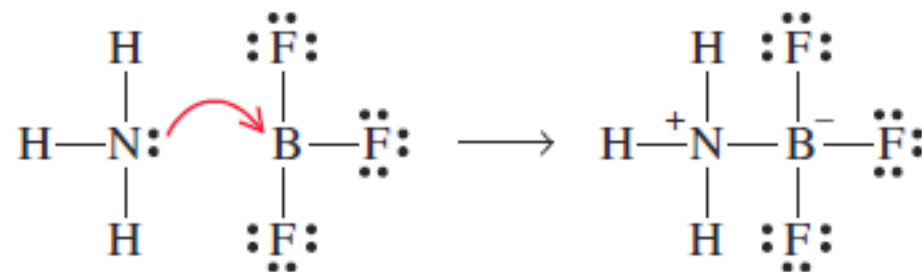
- 1923年，G. N. Lewis提出了一种与成键和结构密切相关的酸碱理论。路易斯酸碱理论不仅涉及H⁺和OH⁻的反应：它将酸碱概念扩展到气体和固体中的反应
- **路易斯酸**是一种作为电子对受体的物质（原子、离子或分子），而**路易斯碱**是一种作为电子对供体的物质
- 路易斯酸碱反应的产物称为**加合物**



- B:A是加合物；一物种向另一物种提供一对电子形成共价化学键的行为称为**配位**，连接路易斯酸和路易斯碱的键称为**配位共价键**
- 路易斯酸是具有可容纳电子对的空轨道的物质；路易斯碱是具有可共享的孤对电子的物种

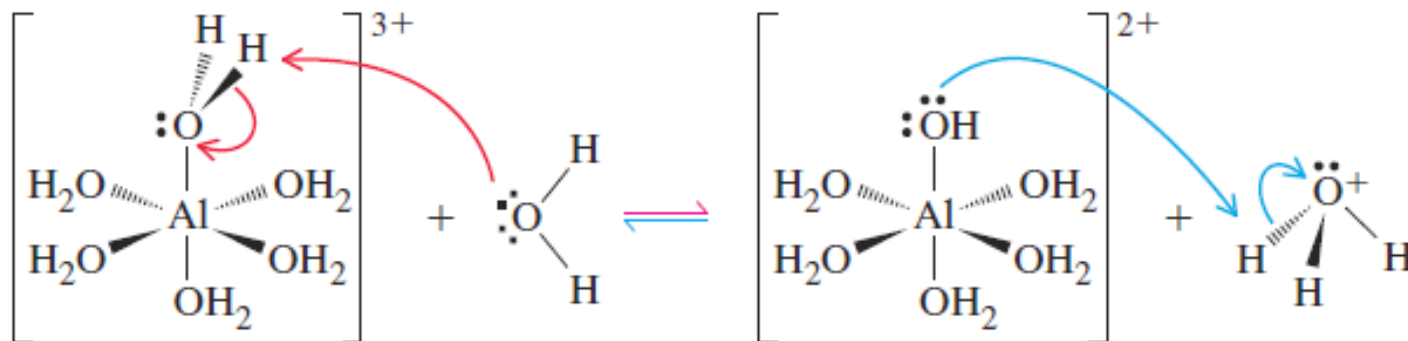
16-11 路易斯酸和路易斯碱

- 因此OH⁻是Brønsted-Lowry碱，也是路易斯碱；NH₃也是路易斯碱
- HCl不是Lewis酸，因为其不能接受电子，但我们可以将HCl视为H⁺，H⁺可与孤对电子形成配位共价键
- 价层缺电子的物质是路易斯酸，当路易斯酸与路易斯碱形成配位共价键时达到八隅体构型
- 例如BF₃和NH₃形成加合物
- CaO和二氧化硫的反应是固体和气体之间的反应



16-11 路易斯酸和路易斯碱

- 路易斯酸碱理论的一个重要应用涉及络离子的形成
- 金属离子作为路易斯酸，水分子作为路易斯碱，形成水合金属离子；例如 $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}(\text{aq})$
- 金属离子与水分子之间的相互作用很强，当盐从溶液中结晶出来时，形成水合金属盐 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \text{---} [\text{Al}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$
- $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 可以水解出 H^+ ，形成 $[\text{Al}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})]^{2+}$ ，因此 Al^{3+} 是Brønsted酸



16-11 路易斯酸和路易斯碱

- 络离子中水分子O—H键变弱，更易电离；因为形成配位键时，金属离子吸引电子，使得电子密度远离O—H键
- 电离了的水分子转化为氢氧根OH⁻，继续与金属离子络合
- [Al(OH₂)₆]³⁺的酸性和乙酸差不多
- 很多金属离子（特别是过渡金属）会水解，我们会在后面进一步学习
- 过渡金属和其他路易斯碱也可以形成络离子，例如Zn²⁺可与NH₃形成[Zn(NH₃)₄]²⁺
- 配位化合物将在第24章学习

金属离子	离子半径/ pm	$\rho \times 10^7 / \text{e pm}^{-3}$	pK _a
Li ⁺	76	3.27	13.6
Na ⁺	102	1.53	14.2
K ⁺	138	0.68	14.5
Be ²⁺	45	23.2	5.4
Cu ²⁺	66	9.33	8.0
Ni ²⁺	69	8.35	9.9
Mg ²⁺	72	7.51	11.4
Zn ²⁺	74	7.00	9.0
Co ²⁺	74	7.00	9.7
Mn ²⁺	83	5.23	10.6
Ca ²⁺	100	3.22	12.8
Al ³⁺	53	23.8	5.0
Cr ³⁺	61	17	4.0
Ti ³⁺	67	13.5	2.2
Fe ³⁺	78	9.19	2.2