

# 酸度AG及其应用研究

学人  
宁夏师范学院学人文库

梁永锋◎著

SUANDU AG JI QI  
YINGYONG YANJIU

# 酸度AG及其应用研究



宁夏师范学院学人文库

SUANDU AG JI QI  
YINGYONG YANJIU

梁永锋◎著

图书在版编目 (C I P) 数据

酸度AG及其应用研究 / 梁永锋著. -- 银川 : 阳光出版社, 2013.9  
ISBN 978-7-5525-1053-9

I. ①酸… II. ①梁… III. ①酸度—研究 IV.  
①0657.92

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第227650号

酸度AG及其应用研究

梁永锋 著

责任编辑 靳红慧 段继科

封面设计

责任印制 郭迅生

黄河出版传媒集团 出版发行  
阳 光 出 版 社

地 址 银川市北京东路139号出版大厦 (750001)

网 址 <http://www.yrpubm.com>

网上书店 <http://www.hh-book.com>

电子信箱 [yangguang@yrpubm.com](mailto:yangguang@yrpubm.com)

邮购电话 0951-5044614

经 销 全国新华书店

印刷装订 宁夏捷诚彩色印务有限公司

印刷委托书号 (宁)0013892

开 本 720mm×980mm 1/16

印 张 17.25

字 数 200千

版 次 2013年9月第1版

印 次 2013年9月第1次印刷

书 号 ISBN 978-7-5525-1053-9/0·2

定 价 22.00元

版权所有 翻印必究

## “学人文库”编委会

主 编：马 林

副 主 编：钟正平

执行主编：武淑莲 方建春

编委会成员：

张 波 金周宏 田凤俊 高明泉 郭亚平 赵晓红

马 旭 郝福生 王建全 朱进国 孙 宁 王德盛

虎西山 陈昌举 唐宏瑛 郑海洋 虎维尧 于永森

伏振兴 刘世巍 薛正斌 王安治 苏小虎 张建国

# 序

酸和碱是重要的化学物质，酸碱性是物质重要化学性质之一，大量的化学变化都属于酸和碱的反应。酸、碱理论是化学理论研究和化学教学的重要内容，比较物质酸、碱性的大小，对物质的酸、碱性强、弱的标度是酸碱理论研究的重要问题。

酸和碱是人类认识和使用比较早的物质之一。1100~1600年间，人类就发现并开始使用酸和碱，人类最初对酸和碱的认识是从表观现象出发的，认为酸具有酸味，能使蓝色石蕊变红；碱具有苦涩味、滑腻感，能使红色石蕊变蓝。随着科学的发展，人们对酸和碱的认识也在不断的加深，先后提出了以下几个理论：1887年，阿伦尼乌斯（S.A. Arrhenius）提出了酸碱水-离子理论（或电离理论）；1905年弗兰克林（E.C. Franklin）提出了酸碱溶剂体系理论；1923年布朗斯特（J.N. Brønsted）和劳莱（T.M. Lowry）提出了酸碱质子理论；1923年路易斯（G.N. Lewis）提出了酸碱电子理论；1939年乌萨诺维奇（M. Uspenskiy）提出了酸碱正负离子理论；同年H. Lux 和 H. Flood提出了酸碱氧离子理论。

随着对酸碱本质认识的不断深入，人们对酸碱性强弱的定量标度也在不断地探索之中。1909年，丹麦科学家萨伦森（S. rensen）在阿伦尼乌斯（S.A. Arrhenius）电离理论的基础上，提出用“氢离子指教”，并以pH表示的量来量度溶液的酸性强弱，即 $pH = -\lg[H^+]$ ；1932年，美国化学家哈密特（L.P. Hammett）等人提出了酸

函数 $H_0$ 来量度超强酸溶液的酸性强弱。在酸碱电子理论的基础上，人们根据许多化学事实归纳和总结提出了软硬酸碱原则，并对酸碱软硬度进行定量或半定量的标度。如Edwards及Yings等利用方程 $\lg(K/K_0) = aE_n + H$ 中的 $a/H$ 比率作为确定金属离子软硬的标度；我国化学家戴安邦用酸的平均电离势 $\sum \ln/n$ 和平均电子亲和势 $\sum An/n$ 与形成共价键的键能 $Z^*/r$ 作图表征了酸和碱的软硬度；刘祁涛用离子势与电负性作图法标度了酸碱的软硬度；Misono从离子形成反馈键的能力出发，以金属的电离势、离子半径、电荷数为参数标度了金属离子的软硬度；Ahrlund从离子在水溶液中形成反应入手，提出酸碱的软硬度可用该反应的焓表示；温元凯用原子势 $Z^*/r_c$ 和 $Z/r_k$ 两参数计算Lewis酸的软硬性标度；张津用平均电离势、离子电负性作图表征了酸和碱的软硬度；喻典和段莉梅等用离子势对电负性作图表征了酸和碱的软硬度；Hancock R D等研究了水溶液中的软硬酸碱行为，用Lewis酸的 $\lg K_1(F^-)$ 值与 $\lg K_1(OH^-)/14$ 的比值 $I_A$ 标度了酸碱的软硬度；潘志权等用离子水合热和电负性反映软硬酸碱特性出发表征了酸和碱的软硬度；Klopman根据量子力学前沿分子轨道微扰理论，提出了酸碱的软硬度可由前沿轨道能量减去溶剂化能量的 $E_n$ 和 $E_m$ 进行标度；西北师范大学王进贤教授等根据Lewis酸碱的特性，提出用成键能力标度Lewis酸的软硬，用基团电负性标度Lewis碱的硬软。

以上关于酸、碱的各种定量标度方法中，软硬酸碱理论到目前为止缺乏一个统一的标准，所提出的各种标度方法只是对某些问题的定量或半定量的解释，哈密特(Hammett)酸函数只适用于超强酸酸性大小的标度，而且对指示剂要求严格，实际应用中，难以成功的选择指示剂；只有pH为水溶液中的酸、碱性强弱建立了一个统一的标度方法，该方法简单、明了、使用方便，自1909年提出至今，一百多年来，在化学及其相关学科中得到了广泛的应用。但是随着科学的发展，人们发现pH在理论上没有统一的定义，概念表征混乱，缺乏深刻的理论意义，pH名称物理意义不明确，表示溶液的酸

碱性不具有普遍性。在实际应用上存在着pH基准、pH标准、pH标度等概念含糊不清，且pH受温度、压强、浓度的影响。

作者以酸碱理论为基础，系统研究和总结了物质酸碱性的标度方法，发现用pH表示物质酸碱性存在许多不足。并在HenK Von Lubeck提出的酸度AG概念的基础上，就酸度AG表示溶液酸碱性的科学性、可行性及可操作性；酸度AG的测定；酸度AG与pH的关系；酸度AG在化学各学科及其相关领域中的应用进行了系统的探索。

梁永锋

2013年9月

## 前 言

在学校特色发展、内涵发展、科学发展，全面提高人才培养水平，提升教育质量的跨越式发展之际，宁夏师范学院“学人文库”终于破壳问世了。

为了呈现三十多年来一批学科中坚的代表性成果，推进学术繁荣，让宁夏师范学院这所年轻的本科院校师生的学术结晶有展示的平台，“学人文库”的编辑出版，必将是一件福荫后学的事业。

“学人文库”的著作与宁夏师范学院三十多年的历史相比，还是一个“新生儿”，但是有了这个开始，她会在阳光、风雨中成长、进步。我们相信，有前辈学者的筚路蓝缕，又有“后学”的薪火相传，诸多的学术积累定然会在漫长岁月中留下回响。值此之始，我们期望更多的学人以此为契机，潜心研究，锐意创造，积学、向学，奉献出更多更好的智慧成果。

“清水河畔静读书，六盘山下育英才”。宁夏师范学院得清水河之娟秀，六盘山之伟豪，虽然僻远贫闭，但有了宁夏师范学院一批批“学人”智慧的烛照，固原——这座历史文化古城必将焕发新的文化内涵。

“学人文库”本着开放的视野，以书系的形式融汇宁夏师范学院学人研究成果中的华彩乐章。无论以时间为序，还是按学科分类，我们需要呈现的就是术业有专攻的各类文风，彰显“宁师学苑”的片片风景。

“学人文库”编委会



# 目 录

---

## 第一章 酸碱理论

- 1.1 人类早期对酸和碱的认识 / 1
- 1.2 酸碱水—离子理论 / 2
- 1.3 酸碱溶剂理论 / 5
- 1.4 酸碱质子理论 / 7
- 1.5 酸碱电子理论 / 10
- 1.6 酸碱正负理论 / 13
- 1.7 鲁克斯德酸碱理论 / 16

## 第二章 酸碱强度的标度

- 2.1 水—离子酸碱强度的标度 / 18
- 2.2 质子酸碱强度的标度 / 21
- 2.3 电子理论酸碱强度的标度 / 35
- 2.4 鲁克斯德酸碱强度的标度 / 58

## 第三章 pH的概念

- 3.1 pH概念的提出 / 61
- 3.2 pH概念的历史发展 / 61
- 3.3 pH的标度 / 64

3.4 pH的缺陷 / 69

#### 第四章 酸度AG的概念

- 4.1 酸度AG的概念 / 78
- 4.2 酸度AG表示物质酸碱性的科学性 / 79
- 4.3 酸度AG表示物质酸碱性的可行性 / 86
- 4.4 酸度AG表示物质酸碱性的可操作性 / 87
- 4.5 酸度AG与pH的相互换算 / 88
- 4.6 酸度AG与pH的比较 / 89
- 4.7 酸度AG表示物质酸碱性的优势 / 94

#### 第五章 酸度AG在无机化学中的应用

- 5.1 水的解离和溶液的酸碱性 / 98
- 5.2 酸度AG的测定 / 101
- 5.3 强酸强碱溶液酸度的计算 / 104
- 5.4 弱酸和弱碱的解离平衡及溶液酸度的计算 / 107
- 5.5 盐溶液的酸度计算 / 114
- 5.6 缓冲溶液的酸度计算 / 123
- 5.7 沉淀的形成与溶解 / 130

#### 第六章 酸度AG在分析化学中的应用

- 6.1 溶液酸碱性与平衡体系中各型体分布的关系 / 139
- 6.2 一元强酸（碱）溶液中酸度的计算 / 146
- 6.3 一元弱酸（碱）溶液的酸度计算 / 147
- 6.4 多元弱酸（碱）溶液酸度计算 / 150
- 6.5 两性物质溶液的酸度计算 / 154
- 6.6 强酸与弱酸的混合溶液酸度计算 / 159
- 6.7 缓冲溶液的酸度计算 / 160
- 6.8 酸碱指示剂 / 168

6.9 强酸(碱)和一元弱酸(碱)的滴定 / 176

6.10 多元酸碱的滴定 / 189

## 第七章 酸度AG在物理化学中的应用

7.1 活度与浓度 / 196

7.2 平均物质的量浓度、平均活度和平均活度系 / 198

7.3 各种活度系数之间的关系及计算 / 200

7.4 电势——AG图及其应用 / 206

主要参考文献 / 216

后记 / 220

## 第一章 酸碱理论

### 1.1 人类早期对酸和碱的认识

早在1663年波义耳 (R.Boyle) 根据当时人类生活的经验，对酸的性质做了如下的描述：（1）具有酸味；（2）能溶解许多物质；（3）能使许多蓝色植物染料（如石蕊）变成红色；（4）与硫碱（多硫化钾）作用，生成硫的沉淀；（5）与碱作用后，酸性消失，生成中性盐。酸的这些性质表现在它们的水溶液中，因此任何物质的水溶液具有上述性质时，就认为是酸。例如，在十八世纪时，根据上述诸条件认为二氧化碳、三氧化硫等都是酸。到了1776年卡文迪什 (H.Carvendish) 又补充了一条酸的性质；（6）很多酸（如硫酸、盐酸等）和锌、铁、锡等金属作用生成氢气。

显然，人们最初对酸的认识只限于对现象的描述。到了1770~1780年间，拉瓦西 (A.L.Lavoisier) 试图从酸的组成来解释酸的性质，根据当时大量的化学实验事实，即：氮、硫、碳等在氧气中燃烧后生成的产物溶在水中均呈酸性，提出了氧是酸的组成成分的酸素理论。拉瓦西 (A.L.Lavoisier) 错误地把局部当作整体。尽管在拉瓦西 (A.L.Lavoisier)

提出酸素理论不久，人们相继发现一些元素的氧化物并不显示酸性，甚至显示碱性，遗憾的是一些当时著名化学家如柏蔡留斯（J.J.Berzelius）、善·吕沙克（Gay-Lussac）等人继续支持酸素理论这种观点，使酸素理论延滞了近70年的时间。但是，随着新的大量化学事实的不断涌现，使这种片面性见解占统治地位的局面再也不能继续下去。钾、钠、钙等的氧化物在水中呈碱性，不显酸性；盐酸、氢碘酸、氢氰酸等酸都不含有氧元素而含有氢元素。于是氧元素是组成酸的必要成分的酸素理论被否定了。接着又产生了氢是酸的基本构成元素的看法。不过，当时人们就知道许多含氢的化合物并不具有酸性，所以1838年李比希（J.V.liebig）对酸的定义是：氢元素可以被金属置换的含氢化合物。这个理论又持续了近50年的时间才被电离理论所代替。但氢元素论对后来的酸碱理论具有重要的影响或启示。

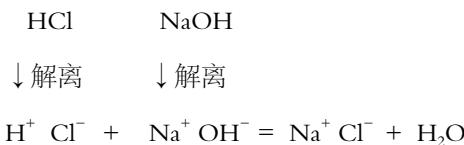
早期人类对碱的认识不像对酸那样复杂。很早人们就发现碱的存在。英文碱（Alkali）取自阿拉伯文（Alkkali），原意为植物灰的意思。它有清净、溶解油和硫黄的作用，有滑腻的感觉和苦涩味。它的主要特性是能与酸作用，使酸性消失。它能使因酸的作用变成红色的石蕊溶液恢复为蓝色。所以当时人们认为碱是与酸性质相反的一类物质。

## 1.2 酸碱水-离子理论

氢元素论只提出了酸分子中的氢能被金属原子置换，但没有说明为什么氢能被置换，也不能解释氢在酸分子内的化合状态，以及产生酸性特征的原因，更不能解释各种酸催化作用的定量关系。1880~1890年奥斯瓦尔德（F.W.Ostwald）及阿伦尼乌斯（S.A.Arrhenius）提出了水-离子理论（酸碱解离理论），使上述问题得以解答。

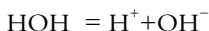
### 1.2.1 水-离子理论基本观点

水-离子理论指出，电解质在水溶液中解离生成正、负离子。酸是在水溶液中经解离生成氢正离子的物质。碱是在水溶液中经解离生成氢氧负离子（常称为氢氧根）的物质。产生氢离子是酸的特征。产生氢氧根是碱的特征。酸和碱之间的中和反应就是氢离子和氢氧根相互化合而生成水的作用。例如：



在水溶液中，酸和碱反应前后，钠离子和氯离子没有发生什么变化，主要是氢离子和氢氧根离子化合生成了水。

水也可以解离生成氢离子和氢氧根离子：



不过，水解离产生的这两种离子很少，而且两者的数量相等，因此水既不显酸性，也不显碱性。

### 1.2.2 水-离子理论的优势和缺陷

水-离子理论的优势是应用当时的科学方法，从化合物本身的特征来阐明酸和碱的性质，他给出了一个比较满意的酸和碱的定义。比以前主要依靠经验和猜想的酸和碱的概念在方法上前进了一大步。水-离子理论的另一贡献是提供了一个描述酸碱强度的定量标度。因为溶液中氢离子和氢氧离子的浓度是可以通过测量电导而加以测定的，同时用pH可以方便的表示溶液酸碱性的大小。

水-离子理论的缺陷是：首先，把酸和碱局限于水溶液中，从而对当时已知的化学事实进行解释时产生了一系列的问题。如果酸和碱的标志

是氢离子和氢氧根离子，那么不导电的纯净的氯化氢气体是不是酸？也不能说明发生在其他非水质子溶剂（如液氨、液态氟化氢）和非质子溶剂（如液态二氧化硫、液态四氧化二氮）中的酸碱反应问题，如熔融的碱和液体氨中的氨基钠是不是碱？如果回答是肯定的，则与水-离子理论的条件不符合；如果回答是否定的，则又与氯化氢气体的强酸性和氨基钠的强碱性的事实发生矛盾。

其次，从理论上看，质子（氢正离子）在水溶液中很难独立存在。质子是氢原子失去它的唯一的核外电子具有一个正电荷的质点，它是一个非常小的微粒，有效半径为 $10^{-13}$ 厘米，而其电荷量却有 $4.8 \times 10^{-10}$ 静电单位，在它的周围形成强烈的电场，势能很大，对它周围带有未共用电子对的水分子具有强烈的亲和作用。据近似计算，质子和水分子结合可放出热量 $836\sim 1255\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。以光谱实验数据测得值为 $1205\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。质子单独存在和质子与水结合后的能量差可粗略用 $e^{-\Delta E/RT}$ 来表示。根据能量分布定律可以求出质子单独存在的几率。令 $n_{H^+}$ 代表质子单独存在的数量， $n_{H_3O^+}$ 代表质子与水结合后水合质子数，质子单独存在的几率为：

$$\frac{n_{H^+}}{n_{H_3O^+}} \approx e^{-\Delta E/RT} = 10^{-\Delta E/2.3RT}$$

把由实验测得的水合热（ $1205\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ）代入（ $\Delta E$ ），取一定温度（如 $25^\circ\text{C}$ ）进行计算，求得值约在 $10^{-200}$ 范围内。这就是说，在水溶液中质子实际上不能单独存在。这个结论对水-离子理论在理论上是一个强烈的冲击。

第三，水-离子理论更无法阐述根本不存在溶剂的酸碱反应体系，如 $\text{BaO}(\text{s})$ 跟液态或气态 $\text{SO}_3$ 反应生成 $\text{BaSO}_4(\text{s})$ 等。

第四，水-离子理论只承认能提供水溶性的 $\text{OH}^-$ 的物质是碱，而不承认象 $\text{CN}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 以及 $\text{NH}_3$ 那样的物种也是碱，无法解释氨或胺类均

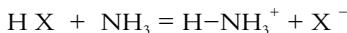
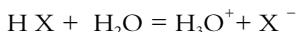
能使酸中和，具有碱性，因为它们的分子中并没有氢氧根基团（ $\text{OH}^-$ ）存在；也无法解释金属钠溶解在无水乙醇中显示出强碱性，同样其中并无 $\text{OH}^-$ ，而只有乙氧基负离子 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ 存在。因此，水-离子理论在解释氨水的碱性时，错误地认为氨水中存在着弱电解质“氢氧化铵”。实质是在氨水中， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 是一个以氢键相结合的配合物。

### 1.3 酸碱溶剂体系理论

1905年，佛兰克林（E.C.Franklin）在电离理论的基础上，深入研究了水和液体氨的相似性，提出了酸碱的溶剂体系理论。

#### 1.3.1 酸碱溶剂体系理论的基本观点

酸碱的溶剂体系理论认为化合物在溶剂中解离生成的正离子，等于溶剂自身解离也能产生的正离子的物质叫作酸；化合物在溶剂中解离生成的负离子，等于溶剂自身解离也能产生的负离子的物质叫作碱。对于这类溶剂首先要求它本身能解离为正、负离子；其次它对酸、碱、盐应有一定的溶解能力。例如，氢卤酸在水中及液体氨中均解离生成下列离子：



与水的金属衍生物（ $\text{KOH}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ ……）相对应，氨的金属衍生物（ $\text{KNH}_2$ 、 $\text{NaNH}_2$ 、 $\text{K}_2\text{NH}$ 、 $\text{K}_3\text{N}$ ……）都呈现出强碱性。如果说 $\text{NaOH}$ 在水中呈现碱性是由于它解离生成 $\text{OH}^-$ ，那么氨基钠（ $\text{NaNH}_2$ 在氨中的强碱性是由于它解离生成 $\text{NH}_2^-$ 的缘故。）



氨自身解离也和水很相似。