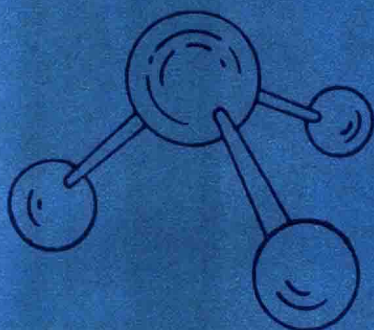


54.41
WRR



王荣荣 编著

酸的结构和特性

浙江教育出版社

王荣荣 编著

酸的结构和特性

浙江教育出版社

酸的结构和特性

王荣荣 编著

*

浙江教育出版社出版

(杭州武林路125号)

浙江新华印刷厂印刷

浙江省新华书店发行

开本787×1092 1/32 印张6.125 字数131,000

1985年3月第1版

1985年3月第1次印刷

印数: 1—3,000

统一书号: 7346·219

定 价: 0.73 元

内 容 提 要

在中学化学教学中，你常常会碰到许多有关酸的性质的疑难问题需要回答。比如：酸的氧化性和氧化性的酸有什么不同？浓硫酸和稀硫酸都有氧化性，但为什么前者称氧化性酸，后者却称非氧化性酸？为什么纯锌在非氧化性酸溶液中溶解速度很缓慢，而含杂质的锌在同浓度的酸溶液中溶解速度却很快？等等。本书就是试图用物质结构的知识，系统地给以讨论和解决。末了还向你介绍了酸碱理论的发展历史和发展趋势，帮助你扩大眼界。它既是中学化学教师的一本通俗实用的教学参考书，又是程度好的高中学生及师范学院学生的良师益友。

前 言

在中学化学教学中，当教到酸类物质的化学性质如酸性、氧化性、还原性、热稳定性、脱水性、吸水性等内容时，学生常常会提出许多问题来。仅以硫酸为例。譬如：稀硫酸的氧化性和浓硫酸的氧化性为什么不同？酸的氧化性和氧化性的酸为什么不同？为什么稀释浓硫酸时，应该把硫酸慢慢加入水中而不应该把水加入硫酸之中？把水加到硫酸中会造成硫酸飞溅出来，是水“沸腾”引起的吗？……

本书试图用物质结构的知识，比较系统地讨论和解决化学教学上所遇到的这类有关酸的化学性质的疑难问题。为了便于中学师生阅读，在内容上以中学化学基础知识为起点，力求浅显易懂；同时，也注意尽可能把对问题的讨论引申得深一些，给中学化学教学提供一点有益的参考资料。凡书中引用的重要参数和公式，一般都注明出处，以便查阅。对某些尚不完善而有异议的理论观点，引用时也注意介绍几种不同的论点，以便读者比较并有利于争鸣。

本书是在钱柏林、朱延义、王桂金等老师的指导下撰写的。对于一些疑难问题，又承浙江大学刘湘兰先生提供了宝贵的意见和很有价值的参考资料。杭州大学化学系夏式均副教授认真审阅了本书初稿，并给予很大的帮助，谨此表示深切的谢意。对于书中可能存在的缺点、错误，敬祈老师们提出批评，帮助改正。

编 者

1984年5月

目 录

第一章 酸的组成和结构	1
§ 1—1 酸的定义	1
§ 1—2 酸的组成和命名	4
§ 1—3 无机含氧酸的分子结构	9
§ 1—4 无机含氧酸的分子形状	12
第二章 酸的溶解和电离	18
§ 2—1 酸在水中的溶解	18
§ 2—2 酸在水中的电离	21
§ 2—3 酸在水中电离的原因	23
§ 2—4 酸在水中的电离度	25
§ 2—5 酸在水中的电离平衡	28
§ 2—6 酸溶液的氢离子浓度计算	31
§ 2—7 酸溶液的 pH 值计算	34
第三章 酸碱指示剂	39
§ 3—1 酸碱指示剂的历史	39
§ 3—2 酸碱指示剂的显色原因	40
§ 3—3 混合酸碱指示剂	45
§ 3—4 酸碱指示剂在中和滴定时的选择	47
第四章 酸的结构和酸强度 pK_a 值	51
§ 4—1 含氧酸的结构和酸强度 pK_a 的关系	51
§ 4—2 羧酸的结构和酸强度 pK_a 的关系	55
§ 4—3 酚类化合物的结构和酸强度 pK_a 的关系	60
第五章 酸的通性	63

§ 5—1	酸与金属的置换反应	63
§ 5—2	酸与金属的置换反应特例	68
§ 5—3	酸碱中和反应的反应热	72
§ 5—4	酸碱中和反应的平衡常数	76
§ 5—5	酸与盐的复分解反应	81
第六章	酸的氧化性	86
§ 6—1	酸的氧化性和氧化性的酸	86
§ 6—2	氧化性酸的强氧化性成因	90
第七章	酸的个性	95
§ 7—1	硼酸	95
§ 7—2	碳酸	98
§ 7—3	硅酸	100
§ 7—4	亚硝酸	102
§ 7—5	硝酸	104
§ 7—6	磷酸	112
§ 7—7	亚硫酸	115
§ 7—8	硫酸	117
§ 7—9	氢氟酸	124
§ 7—10	盐酸	126
§ 7—11	次氯酸	129
§ 7—12	醋酸	132
第八章	酸碱理论的发展	137
§ 8—1	酸碱溶剂理论	137
§ 8—2	酸碱质子理论	140
§ 8—3	酸碱电子理论	147
§ 8—4	酸碱正负理论	150
§ 8—5	酸碱软硬理论	152

§ 8—6 酸碱理论的发展趋势	155
-----------------------	-----

附 录

I 简单无机酸的名称、化学式及强度	159
II 一些有机酸的名称和化学式	163
III 有机酸的强度	170
IV 金属在酸中的溶解性.....	174
V 部分酸的氧化性和标准电极电势	177
VI 部分酸的溶解度	180
VII 部分酸根离子的电负性.....	182
VIII 实验室常用酸溶液的浓度	182
IX 常用酸碱指示剂的结构、特点和配制方法	183
X 金属元素硼砂珠试验的特征颜色	187

第一章 酸的组成和结构

§ 1—1 酸的定义

一、早期人们对酸的认识和研究

人们对酸类物质的认识和研究已有几百年的历史了。据史料记载^①，早在1327年之前，有个名叫维塔·丢·富尔(Vital·du·Four, ?—1327)的僧人就已经指出把硝石和绿矾一起蒸馏能制得硝酸。在欧洲传教士拉蒙·陆里(Ramon·Lull, 1232—1316)的炼金术著作《论自然的秘密》、《遗言》中也有着对硝酸和王水的制法和性质的描述。而到1600年左右，人们对硝酸、硫酸、盐酸、王水等一系列酸的性质有了大致的了解了。

那么，酸是怎样的一类物质呢？起初，人们只能是根据物质所表现出来的某些现象和性质来下定义的。例如1663年波义耳(R·Boyle)第一次提出酸的定义时，他就认为任何物质的水溶液，只要

- (1) 具有酸味；
- (2) 能溶解许多物质；
- (3) 能使植物染料石蕊从蓝色变为红色；

^①〔英〕J·R·柏廷顿《化学简史》，胡作玄译，商务印书馆，1979年版。文中所说的硝石即硝酸盐，绿矾是 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

(4)能与碱作用生成盐。

这样的物质就叫做酸。根据这个定义，诸如二氧化碳 CO_2 、三氧化硫 SO_3 等也就都是酸。显然这一定义是不够确切的。以后随着生产和科学的发展，人们对酸类物质的性质有了更多的了解，例如1666年，德国学者奥托·塔托纽斯 (Otto·Tachenius) 在他的《医用化学》一书中就已明确地指出：

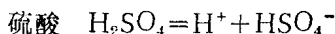
“酸有强弱之分，强酸可以从弱酸盐中把弱酸取代出来。”到了1782年，拉瓦锡 (A·L·Lavoisier) 进一步运用物质结构的观点来解释酸性的成因。拉瓦锡在他的论文《酸的性质及其组成要素通论》中提出：酸是一类含氧的化合物，这类化合物呈酸性的原因就在于它们都含有氧元素（拉瓦锡将氧元素命名为 Oxygen，就是取“成酸元素”的意思^①）。拉瓦锡给酸下的定义是有一定事实根据的，例如硝酸 HNO_3 、硫酸 H_2SO_4 、高锰酸 HMnO_4 等酸分子中都含有氧元素。但是这一定义也不严密，因为当时已为人们所知的一些酸如盐酸 HCl 、氢碘酸 HI 、氢氰酸 HCN 等并不含氧的成分，而一些含氧的物质如氢氧化镁 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 却又不是酸。所以到了1811年，戴维 (H·P·Davy) 提出反对意见，他认为“氢元素才是酸中的基本元素”。由于有许多含氢的化合物不显示酸性，所以在1838年利比希 (J·V·Liebig) 给酸下的定义是“酸是一类分子中的氢元素可以被金属置换的化合物”。

二、酸碱水—离子理论中对酸的定义

戴维和利比希的观点纠正了“氧是酸中不可缺少的元素”的错误认识，但是酸分子中的氢为什么能被金属置换

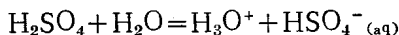
① “Oxygen”一词系希腊文“Oxus”（酸味）和“Geinomai”（起源）组成，氧元素的拉丁名称“Oxygenium”即由此而来。氧的德文名称“Sauerstoff”也是“酸素”的意思，在日文中，也把氧元素称为“酸素”（さんそ）。

呢？酸类物质具有酸性特征的原因又是什么呢？这些问题戴维和利比希都无法解答，直到1880—1890年间阿仑尼乌斯(S·A·Arrhenius)和奥斯瓦尔德(F·W·Ostwald)创立了酸碱水—离子理论才找到答案。酸碱水—离子理论是建立在电离理论基础上的，阿仑尼乌斯和奥斯瓦尔德指出：在水溶液中，凡能电离出的阳离子都是氢离子 H^+ 的物质就是酸。例如：



氢离子 H^+ 就是酸的特征。

应用酸碱水—离子理论，我们可以满意地解释许多水溶液中的酸碱现象。但是酸碱水—离子理论没有考虑溶液中溶质和溶剂的相互作用，因而认为酸电离出来的阳离子是自由状态的氢离子 H^+ ，这样孤立地看待问题就不够正确了，所以在1891年，卡勃鲁柯夫(Каблуков)指出在水溶液中，氢离子 H^+ 应该是水合的。实验也证实了氢离子 H^+ 在水溶液中的确很难独立存在，它是以水合氢离子 H_3O^+ 形式存在于水溶液中的。因此，象硫酸在水溶液中的电离过程就应该写成



aq 是 aquated (水合) 的缩写。由此可见，酸的正确定义^① 应该是“凡在水溶液中电离产生的阳离子都是水合氢离子 H_3O^+ 的化合物就称为酸”。

奥斯瓦尔德—阿仑尼乌斯的酸碱水—离子理论在后人的不断补充、修正下逐渐形成一种完整的理论，因此在化学上得到普遍的应用，在中学化学中，酸碱水—离子理论也成为

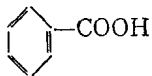
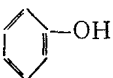
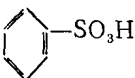
①酸的定义还有多种，见本书第八章“酸碱理论的发展”。

重点教学内容之一，而本书也就根据这一理论对酸的结构和性质展开讨论的。

§ 1—2 酸的组成和命名

中学化学上对酸类物质按其组成特点，大体分为下列几种类型：

表 1—1 酸类化合物的主要分类

类 别		酸	例
酸	无机酸	无 氧 酸	HF HCl HBr HI H ₂ S HCN
		含 氧 酸	H ₂ SO ₄ HNO ₃ HClO ₃ H ₃ PO ₄ H ₂ CO ₃
	有机酸	羧基化合物	CH ₃ COOH  CH ₃ -CH(NH ₂)-COOH
		非羧基化合物	 

由于酸的组成、结构有别，在命名方法上也就不相同。

一、无机酸的命名

1. 无氧酸的命名

无氧酸也叫氢酸，它是二元氢化物的水溶液。无氧酸的命名格式为“氢某酸”（“某”字指成酸元素），化学式的写法与对应的氢化物相同。例如：

氢化物

氢化物水溶液

氟化氢 HF

氢氟酸 HF

氯化氢 HCl

盐酸(氢氯酸) HCl

硫化氢 H₂S

氢硫酸 H₂S

氰化氢^① HCN

氢氰酸 HCN

2. 含氧酸的命名

简单的无机含氧酸可用分子通式 H_mXO_n 表示, 式中 X 表示成酸元素。成酸元素可以是金属元素如铬 Cr、锰 Mn、钨 W 等, 也可以是非金属元素如氮 N、磷 P、硫 S 等。

简单无机含氧酸的命名遵循下列原则:

(1) 当某一含氧酸是我们最常见的, 就将该酸命名为“某酸”。例如 H₂SO₄ 叫做硫酸, HClO₃ 叫做氯酸。

(2) 在含氧酸中, 如果成酸元素的价数与它所结合的氢氧基(—OH)^② 的数目相等, 则该酸用词头“原”字来表示, 称为“原某酸”。例如:

H₄SiO₄ 或 Si(OH)₄ 原硅酸

H₆TeO₆ 或 Te(OH)₆ 原碲酸

(3) 当同一成酸元素形成了多种含氧酸时, 就按照酸分子中成酸元素的价态高低以及有无过氧基(—O—O—)结构而在“某酸”的名称前面再加上词冠如“过、高、亚、次”等。例如:

H₃PO₅ 过一磷酸 HClO₄ 高氯酸

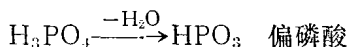
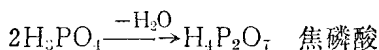
① 氰化氢(“氰”音情 qín) HCN 虽然不是二元氢化物, 但由于—CN 已有特定名称“氰基”, 因此也依从二元氢化物及其水溶液的命名。

② 根据中国化学会1980年“无机化学命名原则”规定:“基”与“根”虽然都指在化合物中存在的原子基团, 但两者应加以区别。若以共价键与其他原子或原子团结合的, 就叫做“基”, 若以电价键(主要是指离子键)与其他离子结合的, 就叫做“根”。酸是共价化合物, 所以此处(—OH)就应称为氢氧基, 也可以称为羟基(“羟”音枪 qiāng), 而不应称为氢氧根。

H_3PO_3 亚磷酸 HClO_2 亚氯酸

H_3PO_2 次磷酸 HClO 次氯酸

如果成酸元素的价态没有改变，只不过是由于缩水程度不同而形成不同的酸，此时可在“某酸”的名称前面再加上词冠“偏、焦、重（音虫 chōng）”等，以表示其缩水量。例如：



(4) 在含氧酸分子中，氧原子有时也被硫原子所取代，这样的酸称为“硫代酸”。例如：

H_2SO_4 硫酸…… $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 硫代硫酸

HOCN 氰酸…… HSCN 硫(代)氰酸

常用词冠的含义见表 1—2。

表 1—2 无机含氧酸命名时常用词冠的含义

词冠	含 义	例
过	表示分子中含有过氧基 (—O—O—)	过一硫酸 H_2SO_5 ($\text{HO}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{O}-\text{H}$)
高	成酸元素的价数高于常见酸里成酸元素的价数	高锰酸 HMnO_4
亚	成酸元素的价数比常见酸里成酸元素的价数低一级	亚硫酸 H_2SO_3
次	成酸元素的价数比亚酸里成酸元素的价数还要低一级	次氯酸 HClO
焦	两分子常见含氧酸中缩去一分子水	焦磷酸 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ($2\text{H}_3\text{PO}_4 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$)
重	与“焦”的含义相同，但多用于铬的含氧酸	重铬酸 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($2\text{H}_2\text{CrO}_4 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)
偏	一分子常见含氧酸中缩去一分子水	偏磷酸 HPO_3
连	酸分子里成酸元素的几个原子自相连接	连四硫酸 $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$

二、有机羧酸的命名

有机酸的命名方法在我国采用习惯命名法和结合我国文字特点修订的 IUPAC^① 系统命名法。

1. IUPAC 系统命名法

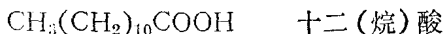
IUPAC 系统命名法规定：凡是符合 $R-\text{COOH}$ 分子通式（ R 为烃基）的羧基化合物就称为羧酸，羧基（ $-\text{COOH}$ ）是羧酸的功能基。羧酸之所以叫做酸是因为羧基里的氢可以被活泼金属取代生成盐，如钠盐 $R-\text{COONa}$ 。

按照羧基连接的烃基不同结构，羧酸可以分为脂肪酸（如乙酸 CH_3COOH ）和芳香酸（如苯甲酸  或 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ）。

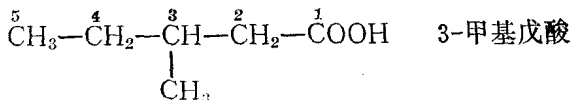
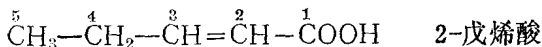
按照羧酸分子里含有的羧基数目多少，羧酸又可以分为一元羧酸和多元羧酸。含有一个羧基的羧酸叫做一元羧酸，如甲酸 $\text{H}-\text{COOH}$ ；含有两个以上羧基的叫做多元羧酸，如乙二酸 $\text{HOOC}-\text{COOH}$ 等。一元饱和羧酸通常用通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$ 表示。

羧酸的命名是选择含有羧基的最长的碳链作为主链，根据主链上碳原子的数目称为“某酸”。含十个以内碳原子的羧酸，“某”字用天干顺序“甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸”表示“1、2、3、4、5、6、7、8、9、10”顺序，含十个以上碳原子的羧酸，采用中文小写字母如十一、十二等表示。例如：

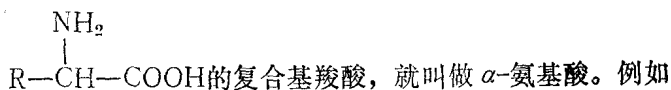
^① IUPAC 是国际纯粹与应用化学联合会 International Union of Pure and Applied Chemistry 的缩写。IUPAC 系统命名法也叫日内瓦命名法，本书中关于有机酸的命名方法遵循中国化学会 1980 年“有机化学物质的系统命名原则”。



羧酸分子里的碳链上含有支链或重键(双键“=”或叁键“≡”),则将主链上的碳原子用阿拉伯数字1、2、3、4、……编号,编号从羧基开始,将支链或重键所在位置写在主链名称的前面,阿拉伯数字与汉字之间加一短划“-”(读作“位”)。例如:



羧酸分子里烃基上的氢原子也可以被其他原子基团所取代。如羧酸分子里的 α 碳原子(连接羧基的第一个碳原子)上的氢原子被氨基 —NH_2 取代,形成分子通式为



2. 习惯命名法

许多有机酸都是从生物体中发现的,因此它们除了系统命名赋予的化学名称外,往往也有表示着一定来源意义的习惯名称。例如乙酸 CH_3COOH ,它最初是从米醋中发现的,我们习惯上就把它叫做醋酸,化学式也常用 HAc 表示,这“Ac”就来自拉丁语“Acetum”(醋)。又如 α -羟基丙酸 $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ 是1780年首次从酸牛奶中分离出来

的,我们习惯上也就把它叫做乳酸,化学式也常写成HLac,这“Lac”就来自拉丁语“Lactis”(牛奶)。又如氨基乙酸 CH_2COOH 也叫甘氨酸(Glycine),也是来自希腊语



“甜”(Glykis)。羧酸及非羧基化合物的有机酸的化学名称详见附录Ⅱ。

§ 1—3 无机含氧酸的分子结构

一、无机含氧酸的分子通式

无机含氧酸的分子通式常用 H_mXO_n 表示,也可以写成 $(\text{HO})_m\text{XO}_{n-m}$ 。例如磷酸 H_3PO_4 就可以写成 $(\text{HO})_3\text{PO}$,这样处理的目的是便于更好地反映出酸分子内的成键情况。因为在含氧酸分子中,氢原子与氧原子通常都是以氢氧基($-\text{OH}$)形式存在的。

二、第三、四周期元素的含氧酸分子结构

我们先讨论第三、四周期元素的含氧酸分子结构的特征。试以磷酸 $(\text{HO})_3\text{PO}$ 为例,在磷酸分子中,磷原子P的化合价^①为+5,根据中学化学上阐述的价键理论知识——元素的原子在化合物中通常是通过得失或偏移电子使最外层电子排布满足惰性气体原子的8电子构型,这样结构比较稳定,则磷酸 $(\text{HO})_3\text{PO}$ 的电子式与结构式可以写成:

(见下页)

这就是说在磷酸分子里,磷原子应该是与三个氢氧基($-\text{OH}$)的氧原子形成三个共价单键,与另一个氧原子形成一个配位

^①正确地说是氧化数(或氧化值)为+5。