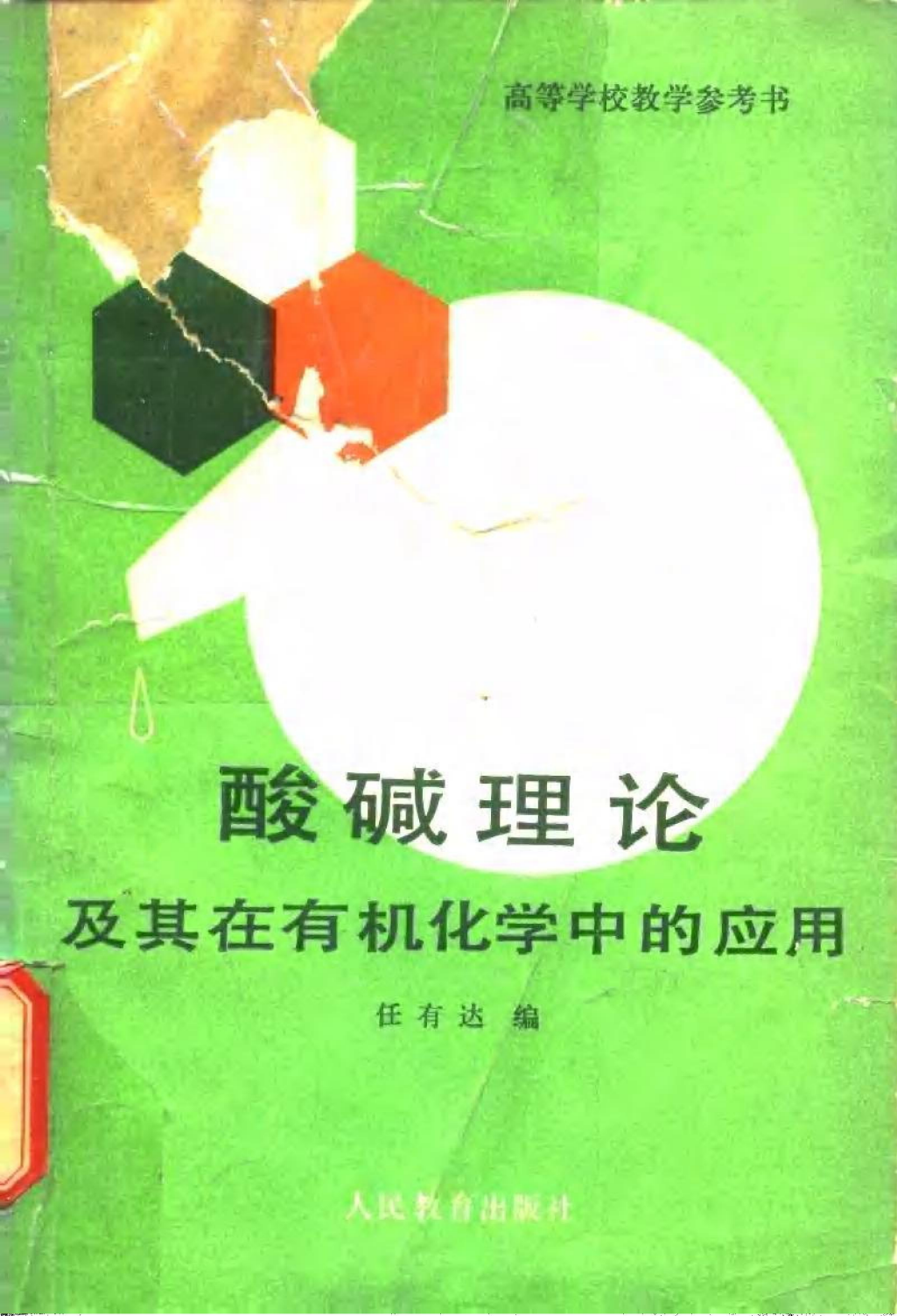


高等学校教学参考书



酸碱理论

及其在有机化学中的应用

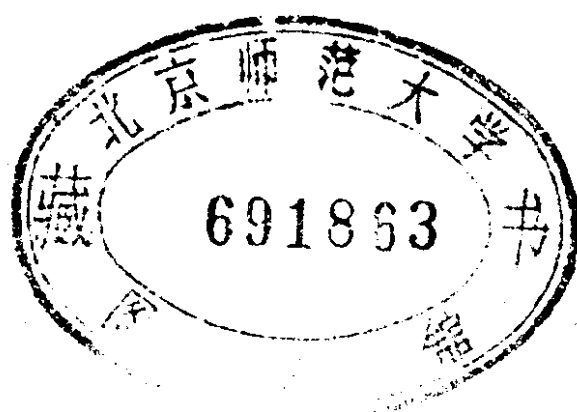
任有达 编

人民教育出版社

高等学校教学参考书

酸碱理论 及其在有机化学中的应用

任有达 编



人民教育出版社

本书是为有机化学课程编写的教学参考书之一,可供高等工科院校化工系学生和教师阅读参考,也可供高等学校化学系师生及其他有关方面参考。

本书第一章介绍酸碱理论的发展概况,第二、三、四章分别介绍质子论、电子论、软硬酸碱原则及其在有机化学中的应用。

本书经上海化工学院汪巩、徐寿昌同志审阅。

高等学校教学参考书

酸碱理论 及其在有机化学中的应用

任有达 编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 7.75 字数 187,000

1979年9月第1版 1980年4月第1次印刷

印数 00,001—11,000

书号 13012·0384 定价 0.69 元

前 言

1977年11月高等学校工科化学类教材编写会议有机化学组决定为配合有机化学教材编写一些小型教学参考书,本书是其中的一种。

本书内容主要参考国外七十年代以来普通有机化学教科书中的某些章节,并予以适当扩充和系统化汇编。本书可作为我国现行普通有机化学课程的教学参考书。书中物理化学内容着重介绍它们的物理意义和应用,限于编者水平,很可能有不当之处。

本书承上海化工学院汪巩、徐寿昌两位同志全面认真地审阅。书中各部分内容曾分别由大连工学院李吕辉、赵国良、周科衍、袁履冰等同志校阅。参加审校的同志都提出了不少宝贵的意见。编者根据这些意见进行了修改,但由于水平和时间所限,缺点和错误在所难免。热诚欢迎读者提出批评指正。

编 者

目 录

第一章 酸碱理论的发展概况	1
§ 1-1 早期对酸和碱的认识.....	1
§ 1-2 水-离子论.....	3
§ 1-3 溶剂系统论.....	6
§ 1-4 质子论.....	8
§ 1-5 电子论.....	11
§ 1-6 正负理论.....	16
第二章 质子论及其在有机化学中的应用	21
§ 2-1 酸碱离解反应.....	21
(一) 酸和碱的离解.....	21
(二) 溶剂的校平效应.....	22
(三) 极弱酸和极弱碱.....	23
(四) 指示剂.....	25
§ 2-2 酸和碱的强度.....	26
(一) 水溶液中的酸碱反应.....	26
(二) 醇溶液中的酸碱反应.....	30
(三) 碱性介质中的酸碱反应.....	31
(四) 酸性介质中的酸碱反应.....	32
(五) 非质子溶剂中的酸碱反应.....	34
(六) 在不同溶剂中酸性强度的比较.....	35
§ 2-3 溶剂对酸(碱)强度的定量影响.....	37
(一) 溶剂的离子-溶剂化势的影响.....	37
(二) 溶剂活度系数的影响.....	39
(三) 酸性函数.....	40
§ 2-4 分子结构对酸(碱)强度的影响.....	46
(一) 分子组成的主要原子对酸(碱)性的影响.....	46
(二) 共轭效应.....	50
(三) 诱导效应和场效应.....	54

(四) 立体效应及其它短距离效应·····	57
§ 2-5 能量和酸碱反应·····	66
(一) 自由焓和平衡反应·····	66
(二) 热力学函数和酸碱反应·····	72
§ 2-6 取代基对芳香酸的酸性及反应性能的影响·····	76
(一) 哈密特(L. P. Hammett)方程式·····	76
(二) 酸性常数的计算及其意义·····	83
§ 2-7 酸和碱的催化反应·····	84
(一) 一般酸或碱催化反应·····	85
(二) 特殊酸或碱催化反应·····	89
(三) 一般酸碱催化反应和特殊酸碱催化反应的区别·····	91
(四) 布伦斯特催化方程式·····	92
第三章 电子论及其在有机化学中的应用·····	95
§ 3-1 路易士酸和碱的性质·····	95
(一) 路易士酸和质子酸的相似性·····	95
(二) 路易士酸和质子酸的区别·····	96
§ 3-2 化学试剂和反应的分类·····	99
(一) 试剂的分类·····	99
(二) 反应的分类·····	102
§ 3-3 有机化学反应历程概述·····	103
(一) 分子碰撞学说·····	104
(二) 过渡状态理论·····	106
(三) 影响反应速度的其它因素·····	108
(四) 反应分子数和反应级数·····	110
§ 3-4 取代反应·····	111
(一) 亲核取代反应·····	113
(二) 亲电取代反应·····	117
(三) 自由基取代反应·····	119
§ 3-5 加成反应·····	120
(一) 亲电加成反应·····	121
(二) 亲核加成反应·····	125
§ 3-6 消去反应·····	139
(一) 碱催化消去反应·····	140

(二) 酸催化消去反应·····	145
(三) 热消去反应·····	146
§ 3-7 分子重排·····	148
(一) 亲核重排·····	149
(二) 亲电重排·····	156
(三) 其它重排·····	158
§ 3-8 氧化和还原反应·····	161
(一) 氧化值·····	162
(二) 氧化还原反应的确定和平衡·····	163
(三) 氧化反应·····	164
(四) 还原反应·····	172
第四章 软硬酸碱原则及其在有机化学中的应用·····	178
§ 4-1 路易士酸碱的分类及软硬酸碱原则·····	178
(一) 路易士酸和碱的分类·····	178
(二) 软硬酸碱原则·····	182
§ 4-2 有机化合物的稳定性·····	183
(一) 有机化合物作为酸碱络合物·····	183
(二) 有机化合物及络合物的稳定性·····	184
§ 4-3 有机化合物反应活性的选择性·····	191
(一) 酯的酰氧键和烷氧键的断裂反应·····	192
(二) 烯醇碳上和氧上的反应·····	194
(三) 取代和消去反应·····	195
(四) 碳碳双键上的加成反应·····	198
(五) 羰基上的加成反应·····	200
(六) 有机硫化合物的反应·····	202
(七) 有机磷化合物的反应·····	207
(八) 其它反应·····	210
§ 4-4 斯韦来(Saville)规律及其补充·····	218
(一) 斯韦来规律·····	218
(二) 斯韦来规律的补充·····	222
§ 4-5 软硬酸碱的理论问题·····	227
(一) 酸碱标度问题·····	227
(二) 基本理论·····	237

第一章 酸碱理论的发展概况

酸和碱都是重要的化学物质。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就更加重要。酸碱理论发展的过程,生动地体现了人类认识事物的一般规律:“……一步又一步地由低级向高级发展,即由浅入深,由片面到更多的方面。”“实践、认识、再实践、再认识,这种形式,循环往复以至无穷,而实践和认识之每一循环的内容,都比较地进到了高一级的程度。”因此读一些酸碱理论发展的资料,不仅可以加深对现代理论的了解,而且有助于增强辩证唯物论的认识论的观点。

以下按酸碱理论的发展历史顺序,就其中比较重要的理论分别进行叙述。

§ 1-1 早期对酸和碱的认识

早在 1663 年波义耳(R·Boyle)对酸的通性作了如下的描述:

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。

人们起初对酸的认识限于现象的描述, 谈不上什么理论。到了 1770~80 年间, 拉瓦西(A·L·Lavoisier) 企图从酸的组成来解释酸性的现象, 提出了氧是酸的组成成分的酸素理论^①。他提出这个理论是有一定的根据, 他用若干元素如氮、硫、碳等在氧中燃烧后生成的产物溶在水中呈酸性, 他的错误在于把局部当作整体。遗憾的是稍后一些的当时著名化学家如柏蔡留斯 (J·J·Berzelius)、盖吕沙克(Gay-Lussac) 等人继续支持这种观点, 使酸素理论延滞了近七十年的光景。但是大量化学事实的涌现, 使这种片面性见解占统治地位的局面再也不能继续下去了。钾、钠、钙等的氧化物在水中呈碱性, 不显酸性; 盐酸、氢碘酸、氢氰酸等酸不含氧而含有氢。于是氧是组成酸的必要成分的酸素论被推翻了。接着又产生了氢是酸的基本元素的想法。不过, 当时人们就知道许多含氢的化合物并不具有酸性, 所以在 1838 年利比希 (J·V·Liebig) 给酸的定义是: 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五十年的时间才被水-离子论所代替。但氢元素论对后来的酸碱理论(水-离子论、质子论) 具有重要的影响或启示。

综上所述, 从波义耳到利比希, 人们对酸的认识基本上还是经验性的, 在一定事实的基础上夹杂着人为的猜想, 缺乏从分子本身严密的论证和推理。由于时代背景所限, 这个任务只能由后人去完成了。

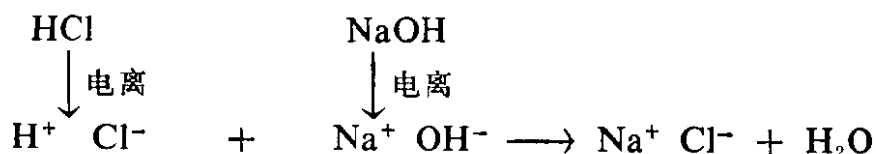
早期对碱的认识不像对酸那样复杂。很早人们就发现碱的存

^① 氧的外文名称: 英文 Oxygen 取自希腊文 oxus(酸味)及 Gennao(我产生); 德文 Sauerstoff 原意为酸素的意思。

在。外文碱字 (Alkali) 取自阿拉伯文 Al-kali, 原意为植物灰的意思。它有清浄、溶解油和硫磺的作用, 有滑腻的感觉和苦涩味。它的主要特性是与酸作用, 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。所以那时人们认为碱是与酸相反的东西。碱与酸相比较而存在。

§ 1-2 水-离子论

氢元素论只提出了酸分子中的氢能被金属置换, 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。这些问题在 1880~90 年间由奥斯瓦尔德 (F·W·Ostwald) 及阿累纽斯 (S·A·Arrhenius) 提出的电离理论, 得到了解答。电离理论指出, 电解质在水溶液中电离生成正、负离子。酸是在水溶液中经电离生成氢正离子的物质; 碱是在水溶液中经电离生成氢氧负离子 (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。酸和碱的中和反应就是氢离子和氢氧根互相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化合生成水。

水也可以经电离生成氢离子和氢氧根:



不过, 水电离产生的这两种离子很少, 而且两者的数量相等, 所以水既不显酸性, 也不显碱性。

酸电离产生的氢离子与电导成比例关系, 因此可以通过电导

测量来衡量酸的强度或催化活性。如表 1-1 及 1-2。

表 1-1 水溶液中酸的催化效应和相对电导

酸	电 导	催 化 效 应	
		乙酸甲酯水解	蔗 糖 转 化
盐酸	100	100	100
氢溴酸	101	98	111
硝酸	99.6	92	100
硫酸	65.1	73.9	73.2
三氯乙酸	62.3	68.2	75.4
二氯乙酸	25.3	23.0	27.1
草酸	19.7	17.6	18.6
一氯乙酸	4.90	4.30	4.84
甲酸	1.67	1.30	1.53
乳酸	1.04	0.90	1.07
乙酸	0.424	0.345	0.400
异丁酸	0.311	0.286	0.355

本表取自 1884 年奥斯瓦尔德收集的数据, 其中酸的浓度均为当量浓度, 以盐酸为 100 作标准。

表 1-2 在乙醇中酸的催化效应和相对电导

酸	电 导	对甲酸酯化的催化效应
盐酸	100	100
苦味酸	10.4	10.3
三氯乙酸	1.00	1.04
三氯丁酸	0.35	0.30
二氯乙酸	0.22	0.18

本表数据取自 1895 年戈德施密特(Goldschmidt)测量结果, 其中酸的浓度均为 0.1N。

离子论(水-离子论的简称, 下同)应用电离平衡的质量作用定律作出了许多定量的推测。离子论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, 它比以前主要依靠经验和猜想的酸碱理论在方法上前进了一大步。离子论的缺点是: 把酸碱的

性质局限于水溶液中，从而对当时已知的化学事实产生了一系列问题。如果酸和碱的标志是氢离子和氢氧根的话，那么不导电的纯净的氯化氢气体是不是酸？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，则与离子论的条件不符合；如果回答是否定的，则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。又如氨或胺类均能使酸中和，具有碱性，但它们的分子中并没有氢氧基存在。曾经有人认为氨水的碱性是由于氨和水先生成弱电解质氢氧化铵，它再电离生成氢氧根，从而表现出碱性。



氨水中氢氧化铵的存在缺乏充分的直接的证明。氨水的碱性究竟是由于 NH_3 本身还是由于 NH_4OH 所引起，曾经是一个争论问题。现在看来，氨的碱性经过 NH_4OH 的说法基本上被否定了。目前在不少教科书中仍然保持着氨水经过 NH_4OH 显示碱性的陈旧观点。金属钠溶解在绝对酒精中显出强烈的碱性，其中并无 OH^- ，而有乙氧基负离子 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ 存在。总之，把酸碱的性质局限在水溶液中，对许多物质的酸碱性难以解释，要求在理论上给予回答。

其次，从理论上讲，质子（即氢正离子，下同）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，有效半径约为 10^{-13} 厘米，而其电荷量却有 4.8×10^{-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 $836 \sim 1255$ 千焦·摩⁻¹。从光谱实验数据测得值为 1205 千焦·摩⁻¹。质子单独存在和质子与水结合后的能量差可粗略地用 $e^{-\Delta E/RT}$ 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， $n_{\text{H}_3\text{O}^+}$ 代表质子与水结合后水合质子数，质子单独存

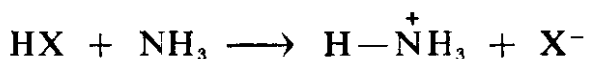
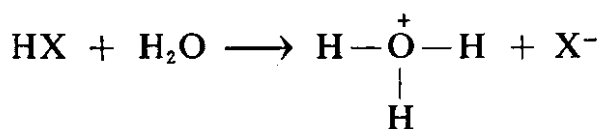
在的几率可表示如下:

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

把由实验测得的水合热(1205 千焦·摩⁻¹)代入(ΔE), 取一定温度(如 25°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。这个结论对离子论在理论上是一个强烈的冲击。

§ 1-3 溶剂系统论

离子论的要点是: 以水为溶剂的溶液中, 能电离生成氢离子的化合物为酸, 能电离生成氢氧根的化合物为碱; 中和反应是这两种离子的互相化合生成水; 水自身电离也正好生成这两种离子。如果把水为溶剂的个别现象推广到一般情况(任何溶剂), 则可以说: 化合物在溶剂中电离生成的正离子, 等于溶剂自身电离也能产生的正离子的物质, 叫做酸; 化合物在溶剂中电离生成的负离子, 等于溶剂自身电离也能产生的负离子的物质, 叫做碱。对于这种溶剂首先要求它本身能离解为正、负离子; 其次它对酸、碱、盐应有一定的溶解能力。弗兰克林(E·C·Franklin)深入研究了水和液体氨的相似性。例如, 氢卤酸在水中及液体氨中均电离生成下列离子:



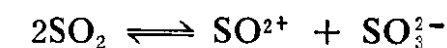
与水的金属衍生物(KOH、NaOH、K₂O、Na₂O、…)相对应, 氨的金属衍生物(KNH₂、NaNH₂、K₂NH、K₃N、…)都呈现出强碱性。如果说 NaOH 在水中呈现碱性是由于它电离生成 OH⁻, 那么氨基钠(NaNH₂)在氨中的强碱性是由于它电离生成 NH₂⁻的缘故。



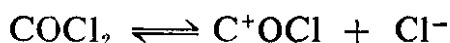
氨自身的电离也和水很相似。



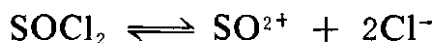
把这种以溶剂自身电离产生的正、负离子来判别酸或碱的方法,推广到胼、羟氨、氟化氢、硫化氢等许多化合物均取得一定成功。又进一步推广到若干不含氢的化合物,如二氧化硫、光气、氯化亚砷、四氧化二氮等也是可以的。不含氢的化合物自身电离不可能产生氢正离子,而产生以它们自身为特征的正或负离子。例如:



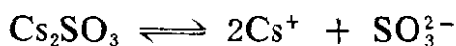
或



在液体二氧化硫中,氯化亚砷是酸,因为它在 SO_2 中电离生成以 SO_2 为特征的正离子 SO^{2+} 。



亚硫酸铯是碱,因为它电离生成以 SO_2 为特征的负离子 SO_3^{2-} 。



溶剂系统论的中和反应是溶剂自身电离生成的两种离子的逆向反应。例如,在液体二氧化硫中,氯化亚砷和亚硫酸铯两种溶液可以互相滴定,正如盐酸和氢氧化钠互相滴定一样。

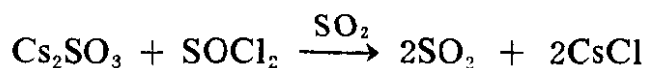


表 1-3 列举了一些典型的溶剂系统论的酸、碱以及它们的中和反应。

溶剂论较离子论扩大了溶剂的范围,相应地扩大了酸和碱的范围。离子论的酸、碱电离的溶液只限于水为溶剂,而溶剂论则把酸、碱的电离扩大到任何能够产生相应的正、负离子的溶剂中。

表 1-3 溶剂系统论酸碱反应举例(7, 56)*

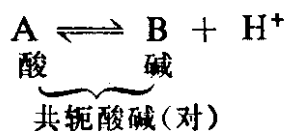
溶 剂			中 和 反 应			
分 子	酸离子	碱 离 子	酸 + 碱 $\longrightarrow$ 盐 + 溶 剂			
H ₂ O	H ⁺	OH ⁻	HCl	NaOH	NaCl	H ₂ O
NH ₃	H ⁺	NH ₂ ⁻	NH ₄ Cl	NaNH ₂	NaCl	2NH ₃
C ₂ H ₅ OH	H ⁺	C ₂ H ₅ O ⁻	HBr	KOC ₂ H ₅	KBr	C ₂ H ₅ OH
SO ₂	SO ₂ ⁺	SO ₃ ²⁻	SOCl ₂	Cs ₂ SO ₃	2CsCl	2SO ₂
COCl ₂	COCl ⁺	Cl ⁻	2COClAlCl ₄	CaCl ₂	Ca(AlCl ₄) ₂	2COCl ₂
SeOCl ₂	SeOCl ⁺	Cl ⁻	(SeOCl) ₂ SnCl ₆	2KCl	K ₂ SnCl ₆	2SeOCl ₂
BrF ₃	BrF ₂ ⁺	F ⁻	BrF ₂ SbF ₆	AgBrF ₄	AgSbF ₆	2BrF ₃

* 括弧中数字为该表或图取自引用文献的编号及其页数,下同。

溶剂论的缺点是:把酸、碱限制在溶剂中能电离的酸、碱体系,无溶剂或在溶剂中不能电离的酸和碱就不能包括在它的范围之内;溶剂论以溶剂为基准来论证物质的酸碱性,而未从酸、碱本身出发进行直接了当的叙述,论证方式有点转弯抹角,不易弄懂。它的这种论证方式和离子论对比,显有逊色,后者论证方式简明易懂。再加离子论已被广泛采用,并具有一定实用价值。所以人们宁愿采用离子论,而不用溶剂论。溶剂论的优点又没有稍后兴起的酸碱理论(质子论、电子论)优异。所以无论在过去或现在除了专门的文献外,很少提到溶剂论。

§ 1-4 质 子 论

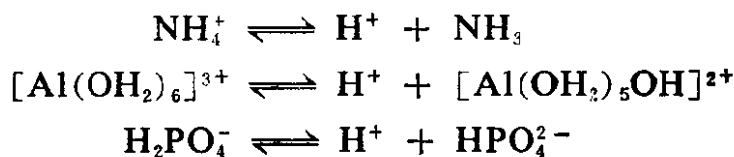
这个理论是布伦斯特(J. N. Bronsted)和劳莱(T. M. Lowry)在 1923 年同时分别提出来的。由于布伦斯特在这方面做的工作较多,所以通常简称为布伦斯特理论。他们认为:酸是任何含氢的分子或离子能释放出质子的物质;碱是任何分子或离子能接受质子的物质。它们的关系可用下式表示:



A 和 B 称为共轭酸碱对, 为了简便, 经常省去“对”字, 称为共轭酸碱。它们的关系是质子的得失。例如, 氯化氢分子和氯负离子为一对共轭酸碱。



酸和碱都可以是正离子、电中性分子或负离子。例如:

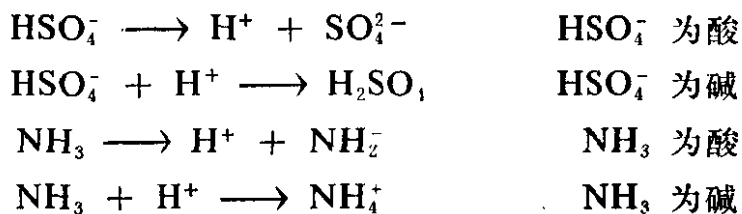


上述各式, 左端为酸, 右端是碱和氢离子。不难看出, 质子论扩大了离子论的酸碱范围。离子论只限于电中性分子, 它们只是质子论酸碱范围中的一部分。不妨再举一些具体例子于表 1-4 中。

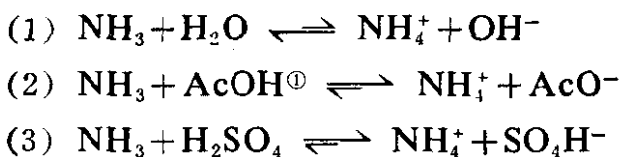
表 1-4 质子论酸碱举例(7, 56)

电荷状态	酸	碱
中性分子	HI、HBr、HCl、HF、HNO ₃ 、 HClO ₄ 、H ₂ SO ₄ 、H ₃ PO ₄ 、H ₂ S、 HCN、H ₂ CO ₃ 、H ₂ O	NH ₃ 、H ₂ O、RNH ₂ 、N ₂ H ₄ 、 H ₂ NOH
正离子	[Al(OH ₂) ₆] ³⁺ 、NH ₄ ⁺ 、 [Fe(OH ₂) ₆] ³⁺ 、[Cu(OH ₂) ₄] ²⁺	[Al(OH ₂) ₅ OH] ²⁺ [Fe(OH ₂) ₅ OH] ²⁺ [Cu(OH ₂) ₃ OH] ⁺
负离子	HSO ₄ ⁻ 、H ₂ PO ₄ ⁻ 、HCO ₃ ⁻ 、HS ⁻	I ⁻ 、Br ⁻ 、Cl ⁻ 、F ⁻ 、HSO ₄ ⁻ 、SO ₄ ²⁻ 、 HPO ₄ ²⁻ 、HS ⁻ 、S ²⁻ 、OH ⁻ 、O ²⁻ 、 CN ⁻ 、HCO ₃ ⁻ 、CO ₃ ²⁻

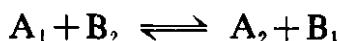
从表 1-4 中可以看到, 有些中性分子 (如 H₂O) 或离子 (如 HSO₄⁻、HCO₃⁻、HS⁻ 等) 既是酸又是碱。当其为质子的供给者时为酸, 当其为质子的接受者时则为碱。



同一种物质呈现酸性或碱性与所处的环境有关。酸碱性的强弱程度也与环境有关系。例如,氨在水中为弱碱,在醋酸或硫酸中则为强碱。它们可以用偏移的平衡反应式表示如下:



在这些反应式中,每个式子中都包括两对共轭酸碱,它们可以用下列共同的式子表示:



平衡反应偏移的方向,决定于参加反应的共轭酸碱的强度。在反应中总是强的取代弱的,强弱相差愈悬殊,偏移的程度愈大。在第(1)式中, NH_4^+ 的酸性比 H_2O 的酸性强, OH^- 的碱性比 NH_3 强,所以反应偏向左端。在(2)、(3)两式中酸 $\text{AcOH} > \text{NH}_4^+$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4 \gg \text{NH}_4^+$;碱 $\text{NH}_3 > \text{AcO}^-$ 、 $\text{NH}_3 \gg \text{SO}_4\text{H}^-$,所以反应偏向右端。在(3)式中两对酸碱强弱悬殊,所以反应几乎全部移向右端。

上述(2)、(3)式的反应就是通常所说的酸碱中和反应,生成的产物称为盐。从质子论的观点来看,酸碱中和反应是质子从弱碱转移到强碱上的过程;把生成产物盐由两部分组成,即另一种酸(A_2)和另一种碱(B_1)。

反应式(1)传统上叫做氨的离解反应,在质子论看来,它们仍然是两对共轭酸碱转移的过程,是中和反应。这样就避免了氨水的碱性是经过 NH_4OH 根据不足的说法。

质子论认为酸碱反应是质子转移或授受的过程。它不要求反

① AcOH 为醋酸。