

第一章 非水溶剂中的无机化学

我们常常希望化学反应在溶剂中进行，这是因为：在溶剂中，反应物能紧密接触，有利于反应快速、均匀地进行；有些在没有溶剂时很猛烈进行的反应，在溶剂中可控制在一定的速率下进行；利用溶解度的差别，可以把产物从副产物中分离出来；很多试剂在溶剂中处理比在纯净状态时处理方便得多；测量溶液的准确体积较测量物质的准确质量更容易。水是最常用的溶剂，大多数在实验室中观察到的溶液中的无机化学反应，主要是在水中进行的。然而，水并不是唯一可利用的溶剂，以其他溶剂代替水时，却可能得到与水中不同的反应结果；许多在水中不能发生的反应，在其他溶剂中则可能发生或向相反方向进行。这不仅是理论上令人感兴趣的问题，而且对实际生产也有重要意义。因此，非水溶剂化学便发展起来。

对于溶解一般无机化合物，水是极其优良的溶剂，而且许多非水溶剂具有很高的活性，处理起来不是很方便，因此对非水溶剂中的无机化学的研究受到较大限制。在本章中，我们将对非水溶剂中的无机化学做一些概括性介绍，主要讨论非水溶剂中的溶解、酸碱关系，并且较详细地介绍一些重要的非水溶剂。

1.1 溶剂的分类

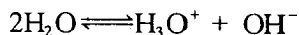
迄今为止，人们已经研究过的溶剂不少于 300 种，以溶剂的亲质子性能为依据，一般可将溶剂分为质子溶剂 (protic solvents)、非质子溶剂 (aprotic solvents)、熔盐 (fused salts) 3 大类。

1. 质子溶剂

这类溶剂能够发生质子自递（自电离）过程，即溶剂分子既有接受质子的能力，也有给出质子的能力，因此也称为质子两性溶剂。其自电离过程是溶剂的 1 个分子把 1 个质子转移到另 1 个溶剂分子上，形成 1 个溶剂化质子和 1 个去质子阴离子。这种过程进行倾向的大小用质子自递常数来表示，即是此过程的平衡常数。

质子溶剂又可分为 3 小类：

(1) 中性溶剂 这类溶剂的固有酸性和固有碱性强度基本相当，即其分子提供质子与接受质子的能力基本相同。水是最典型的这类溶剂。其自电离过程是：



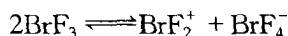
另外，一些醇的固有酸性与固有碱性强度也基本相同，它们也是中性质子溶剂。如：甲醇、乙醇。

(2) 酸性溶剂 这类溶剂的固有酸性强于其固有碱性，即其分子所具有的给出质子的能力强于其得到质子的能力。如：无水硫酸、液态氟化氢、无水乙酸等都是酸性溶剂。

(3) 碱性溶剂 这类溶剂的固有碱性强于其固有酸性，即其分子所具有的得到质子的能力强于其给出质子的能力。如 液氨、肼、胺类及其衍生物、吡啶等。

2. 非质子溶剂

这类溶剂既不给出质子也不接受质子。根据这类溶剂分子有无极性，还可分为极性非质子溶剂 如二甲基亚砷、丙酮、乙腈、二甲基甲酰胺等 非极性非质子溶剂 如苯、二硫化碳、三氯甲烷、四氯化碳、环己烷等 两性非质子溶剂 这类溶剂与极性非质子溶剂的不同之处在于这一类溶剂的分子能发生自电离过程。如：

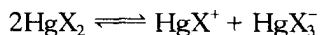


3. 熔盐

熔盐是盐类熔化形成的，由阳离子和阴离子组成的离子熔体。从液体结构看，熔盐可以分为两类：

(1) 离子键化合物的熔盐：如碱金属卤化物，熔融时原来束缚在晶体中的阴阳离子变得能够自由移动。因存在大量的离子，这些熔盐是很好的电解质。如 NaCl 熔体的电导率约为 $8 \times 10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

(2) 以共价键为主的化合物的熔盐：这些化合物熔化后可以部分地发生自电离，如 HgX_2 (X代表卤素)：



其电离程度很小，电导率只有约 $0.1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

1.2 溶剂中的酸碱关系

物质的酸碱性质和酸碱理论，是现代化学中重要的组成部分。非水溶剂化学与酸碱理论有着密切的联系。迄今为止提出的酸碱理论有多种，适用范围有所不同，处理不同的化学问题时，可能会应用不同的酸碱理论。

瑞典物理化学家阿累尼乌斯 (S.A. Arrhenius) 于 1887 年提出了电离理论。电离理论认为：凡能在水中电离产生氢离子 H^+ 的物质叫做酸，而在水中能电离产生氢氧根离子 OH^- 的物质叫做碱；酸碱中和反应就是 H^+ 和 OH^- 结合生成中性水分子的过程。这一理论最大的缺陷是把酸碱局限于水溶液中，但由于水是应用得最广泛的溶剂，所以这一理论为人们广泛接受和应用，并在化学发展过程中起了很大的作用。然而对于非水溶剂体系，以及不含有 H^+ 离子或 OH^- 离子物质的酸碱性便无法说明，更无法阐述根本不存在溶剂的酸碱反应体系。

丹麦化学家布朗斯特 (J.N. Bronsted) 和英国化学家劳莱 (T.M. Lowry) 几乎同时于 1923 年独立地提出了他们的酸碱质子理论。按质子理论，任何能给出质子的物质 (包括分子或离子) 叫做酸，任何能接受质子的物质 (包括分子或离子) 叫做碱。酸称为质子给予体，碱称为质子接受体，酸给出一个质子后剩下的部分称为该酸的共轭碱，碱接受一个质子形成该碱的共轭酸。酸碱的中和反应是非共轭的酸碱之间的质子传递过程，结果生成参与反应的酸和碱的共轭碱和共轭酸，而且总是较强的酸和碱之间反应生成较弱的酸和碱。质子理论将酸碱概念推广到了所有的质子体系中，有较宽的酸碱范围，既包括了水体系，也包括了许多非水溶剂乃至无溶剂体系。然而，质子理论的立论基础是质子的授受，对于在非质子溶剂体系中讨论酸碱反应就出现了困难，而且像 SO_3 、 BF_3 等非质子物质具有酸性的事实也不能说明，这显然是它的不足之处。

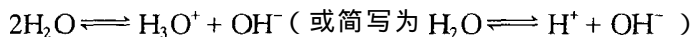
1923 年美国化学家 G.N. Lewis 根据化学反应中电子对的给予和接受，提出了新的酸碱概念，并定义：酸是在反应中能接受电子对的分子或正离子，具有适当的空轨道，也称为电子对接受体；碱则是能给出电子对的分子或负离子，必须具有孤对电子，也称为电子对给予体；酸碱中和反应的实质就是通过电子对的授受形成配位键 (产生酸碱加合物 (配合物))。酸碱电子理论把酸碱范围大大拓展了，因而电子论的酸碱范围极为广泛，远非其他酸碱理论所及。通常也把电子理论酸碱称为广义酸碱。它的不足之处在于缺乏酸碱强弱的统一标准，不能像质子理论那样作简单的定量描述，而且所涉范围极广，不容易区分各种酸碱之间的差别。

下面重点介绍酸碱的溶剂体系理论。

1.2.1 酸碱的溶剂体系理论

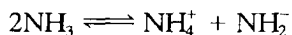
美国化学家 E.C. Franklin 首先提出酸碱的溶剂体系理论。该理论定义：在任何溶剂中，凡能电离产生溶剂特征阳离子的物质就是该溶剂中的酸，凡能电离产生溶剂特征阴离子的物质就是该溶剂中的碱；而酸碱中和反应的实质就是溶剂特征阳离子和阴离子相互作用形成溶剂分子的过程。

在水体系中，水按下式自电离：



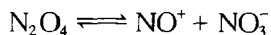
一个质子从一个水分子转移到另一个水分子，形成阳离子 H_3O^+ (H^+) 和阴离子 OH^- 。按溶剂体系理论 在水中 酸就是电离产生 H_3O^+ (H^+) 的物质 碱就是电离产生 OH^- 的物质。

在液氨体系中，液氨的自电离与水类似：



按在水溶剂中的类推，在液氨中，酸就是电离产生 NH_4^+ 的物质 如 NH_4Cl ；碱就是电离产生 NH_2^- 的物质 如 NaNH_2 。 $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNH}_2 \rightleftharpoons \text{NaCl} + 2\text{NH}_3$ 反应即为液氨体系中的酸碱中和反应。

液态 N_2O_4 如下式弱电离：



在此溶剂中 亚硝酸盐 如 $\text{NO}^+ \text{ClO}_4^-$ 是酸 金属硝酸盐是碱。

表 1-1 列出了一些溶剂中的酸碱形式。

表 1-1 某些溶剂中的酸碱形式

溶 剂	溶剂特征阳离子	溶剂特征阴离子
水(H_2O)	H_3O^+	OH^-
氨(NH_3)	NH_4^+	NH_2^-
甲酸(HCOOH)	HCOOH_2^+	HCOO^-
乙酸(CH_3COOH)	$\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$	CH_3COO^-
氟化氢(HF)	H_2F^+	HF_2^-
硫酸(H_2SO_4)	H_3SO_4^+	HSO_4^-
甲醇(CH_3OH)	CH_3OH_2^+	CH_3O^-
乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$
甲酰胺(HCONH_2)	HCONH_3^+	HCONH^-
胍($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$)	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_3^+$	$\text{H}_2\text{N}-\text{NH}^-$
四氧化二氮(N_2O_4)	NO^+	NO_3^-
三氟化溴(BrF_3)	BrF_2^+	BrF_4^-
三氯化锑(SbCl_3)	SbCl_2^+	SbCl_4^-
三氟化砷(AsF_3)	AsF_2^+	AsF_4^-
三氯化砷(AsCl_3)	AsCl_2^+	AsCl_4^-
三溴化砷(AsBr_3)	AsBr_2^+	AsBr_4^-
磷酰氯(POCl_3)	POCl_2^+	POCl_4^-
亚硝酸酐(NOCl)	NO^+	NOCl_2^-

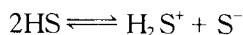
溶剂体系理论的理论基础是溶剂的自身电离作用，对于不发生电离的溶剂如苯、四氯化碳等，以及无溶剂的酸碱反应就不能说明。

1.2.2 溶剂的酸碱性质及其对溶液酸碱性的影响

溶液的酸碱性质，并不完全取决于溶质，溶剂本身的酸碱性质也起着很大的作用，同一种物质在不同溶剂中，常会表现出不同程度的甚至是相反的酸碱性质。例如乙酸在水中是弱酸，在液氨中是强酸，而在无水硫酸中则显碱性。下面着重以酸碱质子理论、酸碱溶剂体系理论为基础，对于既能接受质子又能给予质子的质子两性溶剂的酸碱性质及其对溶液酸碱性的影响作进一步的讨论。

1. 溶剂的自电离作用

任何质子两性溶剂本身都有一定的自电离作用，可用下面的通式表示：



这个过程实际上就是溶剂的质子自递作用，其平衡常数为：

$$K_s = [\text{H}_2\text{S}^+][\text{S}^-]$$

将溶剂化质子 H_2S^+ 简写为 H^+ (以下同) 则

$$K_s = [\text{H}^+][\text{S}^-]$$

K_s 也称为质子自递常数 令

$$\text{p}K_s = -\lg K_s$$

溶剂的 $\text{p}K_s$ 越大，表明其自电离作用的倾向越小； $\text{p}K_s$ 值越小，则自电离的倾向越大。溶剂的 $\text{p}K_s$ 值与温度有关，一般温度升高会促进溶剂的自电离作用， $\text{p}K_s$ 值减小。如水在 25 时 $\text{p}K_s = 14$ 而 100 时 $\text{p}K_s = 12.3$ 。

在纯溶剂中 应有 $[\text{H}^+] = [\text{S}^-] = K_s^{1/2}$ ， $\text{pH} = 1/2\text{p}K_s$ 。如常用 $\text{pH} = 1/2\text{p}K_s = 7$ 来表示水溶液的中性，并以 pH 从 0~14 来表示水溶液从强酸性向强碱性的过渡。对于非水两性溶剂，也可以用 pH 值来表示溶剂体系的酸碱性。但由于不同溶剂的 $\text{p}K_s$ 值不同 其 pH 的标度也不相同。

在溶液中 当 $\text{pH} = 1/2\text{p}K_s$ 时表示此体系为中性，如 $\text{pH} < 1/2\text{p}K_s$ 溶液呈酸性 如 $\text{pH} > 1/2\text{p}K_s$ 溶液呈碱性。同一 pH 值在不同溶剂中的含义不同。如在液氨中 $\text{pH} = 1/2\text{p}K_s = 13.5$ 为中性 $\text{pH} < 13.5$ 溶液呈酸性 $\text{pH} > 13.5$ 溶液呈碱性。当溶质溶于某一溶剂中，并能增大溶剂特征阳离子的浓度，则在此溶剂中它表现为酸；溶质溶于某一溶剂中，并能增大溶剂特征阴离子的浓度，则在此溶剂中它表现

为碱。如溶解的酸浓度越大或其所具有的增大溶剂特征阳离子的能力越强，溶液的酸性越强；如溶解的碱浓度越大或其所具有的增大溶剂特征阴离子的能力越强，溶液的碱性越强。

溶剂的 pK_s 值虽然可以表明溶剂自电离程度的大小，但并不能表明它本身的酸碱性及其强弱。表 1-2 列出了一些两性溶剂的自电离常数。

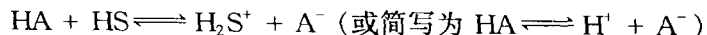
表 1-2 某些两性溶剂的质子自电离常数 (pK_s , 298K 或标明温度)

溶 剂	pK_s	溶 剂	pK_s
水(H ₂ O)	14.0, 15.0(273K)	甲醇(CH ₃ OH)	16.7
氨(NH ₃)	27, 32(213K)	乙醇(C ₂ H ₅ OH)	19.1
甲酸(HCOOH)	6.2	乙腈(CH ₃ CN)	28.5
乙酸 CH ₃ COOH	12.7	甲酰胺(HCONH ₂)	16.8
氟化氢(HF)	10.7(273K)	肼(H ₂ N-NH ₂)	~13
硫酸(H ₂ SO ₄)	3.6		

对一些溶剂由于缔合作用形成离子对（如乙酸），或有多种自电离过程（如硫酸）等复杂情况，就不能用 pK_s 值来衡量这些溶剂自电离的程度或确定其中的酸碱性范围。

2. 酸碱的离解

按照质子理论，溶于某一两性溶剂 HS 的酸 HA 有给出质子的能力，溶剂有得到质子的能力，这种过程可以表示如下：



如这一过程进行不完全，则可以建立平衡，其平衡常数为：

$$K = \frac{[H_2S^+][A^-]}{[HA][HS]}$$

在稀溶液中，溶剂本身的浓度 [HS] 可看作是常数，令 $K_a = K[HS]$ 可得：

$$K_a = \frac{[H_2S^+][A^-]}{[HA]} \text{ 或简写为 } K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

K_a 称为质子酸 HA 的酸性常数，它表示此酸给出质子能力的大小。 K_a 越大表示酸 HA 给出质子的能力越强，即酸性越强。在不同溶剂中，同一种酸 HA 的 K_a 值不相同。

质子酸 HA 的共轭碱 A^- 也可从溶剂接受质子：



同理 其平衡常数为：

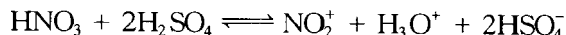
$$K_b = \frac{[HA][S^-]}{[A^-]} = \frac{[S^-][H^+]}{K_a} = \frac{K_s}{K_a}$$

K_b 即碱 A^- 的碱性常数，它表示此碱在两性溶剂中接受质子能力的大小，即碱性强弱。在不同溶剂中同种碱的 K_b 值的大小也不同。

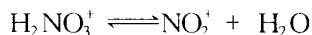
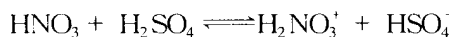
一对在某溶剂中表现为共轭酸碱的酸性常数 K_a 和碱性常数 K_b 的乘积即为此溶剂的质子自电离常数。一般用 K_s 来表示其酸碱性的强弱，一种物质在某溶剂中的 K_a 值越大，表明它的酸性越强，即给出质子的能力越强；反之， K_a 值越小，则表明它的酸性越弱，而其接受质子的能力越强，即共轭碱的碱性越强。

3. 溶剂的拉平效应与区分效应

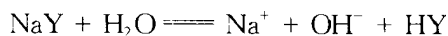
当一些 Bronsted 酸溶于一两性溶剂时，如酸中的质子完全转移给溶剂分子，就称这些酸被溶剂拉平了，不同的酸在某一溶剂中被拉平时，它们在该溶剂中所表现出的酸性强度是相同的，即它们原有的酸性强度差别，因溶剂无法区别而被拉平了，这种将各种不同酸的强度拉平到溶剂化质子水平的作用称为拉平效应。对于酸的拉平作用是由于溶剂的碱性较强造成的。如果在碱性较弱或酸性较强的溶剂中，这些酸的离解倾向就会受到限制，从而使它们的酸性强度有可能加以区别。这种能够区分酸的强弱的作用称为区分效应。例如 $HClO_4$ 、 HI 、 HBr 、 HCl 由于分子中的 H^+ 离子和阴离子之间的键的强度不同，因此这些酸的强度应不同。但在水中都按下式离解： $HX + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + X^-$ (X^- 分别为 ClO_4^- 、 I^- 、 Br^- 、 Cl^-)，即这些酸完全电离，不能以分子态存在，而是以水合质子 H_3O^+ 和阴离子形式存在，并表现为同等强度的强酸。这是因为这些强酸的共轭碱 ClO_4^- 、 I^- 、 Br^- 、 Cl^- 比 H_2O 分子的碱性更弱，以致于水分子能把这些酸的质子全部争夺过来形成水合质子。因此在水溶液中，这些酸被拉平了。但在酸性比水强的溶剂中，它们的酸性强度就有可能被区分。比如在乙酸中， $HClO_4$ 仍为强酸，而 HI 、 HBr 、 HCl 就表现为弱酸，这几种酸的酸性强度区别为 $HClO_4 > HI > HBr > HCl$ ，因而乙酸溶剂对这些酸具有区分效应。在硫酸中，甚至高氯酸实际上也是非电解质。硝酸在水中表现为强酸，而在硫酸中显碱性，它的电离如下：



此式为以下过程的总和：



同样,一些 Bronsted 碱溶于某两性溶剂时,如它们的分子都能从溶剂分子同等程度获得质子,碱的强度得不到区分,就称这些碱被溶剂拉平了。如 NaH 、 NaNH_2 和 NaOC_2H_5 在水中都按下式被拉平:



(HY 分别为 H_2 、 NH_3 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

这里的拉平作用是因溶剂水的酸性相对太强, H^- 、 NH_2^- 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ 接受质子形成它们的共轭酸,而 H_2O 给出质子变为 OH^- 离子,因此这些碱在水中都为强碱。如果在碱性比水强的溶剂如液氨中,它们的碱性强度就可被区别为 $\text{NaH} > \text{NaNH}_2 > \text{NaOC}_2\text{H}_5$ 。

由此可知,酸的相对强度在碱性较强的溶剂中易被拉平无法区别,应选择在酸性较强的溶剂中加以比较;碱的相对强度在酸性较强的溶剂中易被拉平,应选择在碱性较强的溶剂中进行比较。

拉平效应可以在任何质子两性溶剂中发生,在非质子溶剂中则不易观察到任何两性溶剂中可以存在的最强酸和最强碱,就是溶剂自电离所产生的溶剂特征阳离子和溶剂特征阴离子,如水中的 H_3O^+ 和 OH^- 离子、液氨中的 NH_4^+ 和 NH_2^- 离子等。由于两性溶剂本身具有一定酸碱性,因而在不同溶剂中能够区分的酸碱性是有一定范围的,超过这个范围就会被拉平。这个范围的宽窄则是由溶剂本身的 $\text{p}K_s$ 值决定的。溶剂的 $\text{p}K_s$ 值越大,在其中进行酸碱强度研究的范围就越宽,反之则越窄。

图 1-1 为一些常见溶剂区分酸碱强度的示意图。在图 1-1 的左侧列出了一些 Bronsted 酸碱共轭对,坐标 $\text{p}K_a$ 为共轭酸在水中的酸性常数,按从上到下酸性增强,碱性减弱的顺序排列。右边画框部分表示溶剂区分酸碱强度的范围,由 $\text{p}K_s$ 决定。每一溶剂的区分范围分为两半, A 为酸性范围, B 为碱性范围,当 $\text{p}K_a$ 值在 A 范围的溶质溶于该溶剂时,溶液呈酸性,并且该溶质在该溶剂中是会被拉平的酸;溶质 $\text{p}K_s$ 值在 B 范围时,溶液呈碱性,其共轭碱是会被拉平的碱;方框上面的酸和方框下面的碱都将被拉平。例如,对于水,可以区分酸碱强度的范围是 14 个单位, $\text{p}K_a = 0 \sim 14$ 的酸及其共轭碱在水中能被区分,超过此范围则被拉平。乙酸的 $\text{p}K_a = 4.7$ 落在水的 A 范围内,所以它在水中是会被拉平的酸; NH_4^+ 的 $\text{p}K_a = 9.3$ 落在水的 B 范围内,其共轭碱 NH_3 具有较水强的碱性,并且在水中是

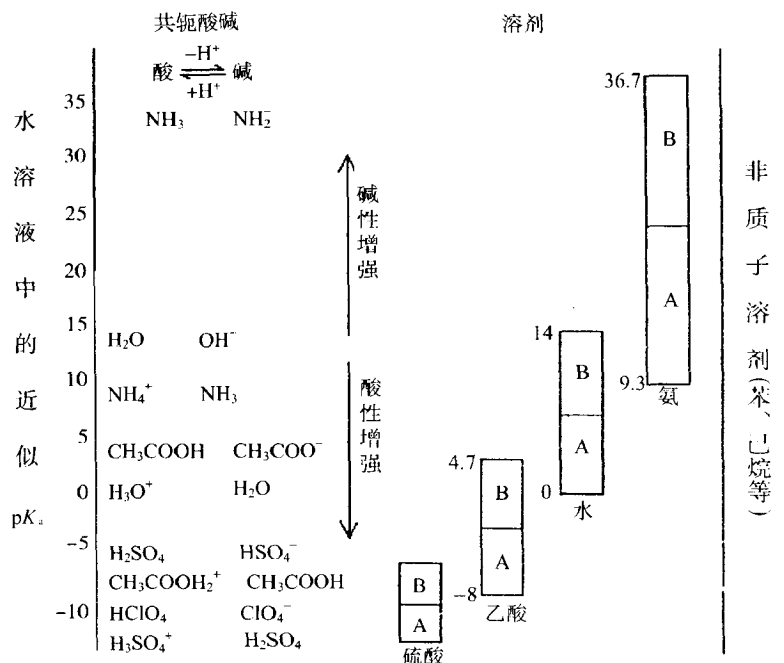


图 1-1 质子酸碱的相对酸碱性

不会被拉平的碱。

从上面的分析可以看出，某溶剂的拉平效应和区分效应是相对的，例如水是 HClO_4 、 HI 、 HBr 、 HCl 等强酸的拉平性溶剂，但却是乙酸等 pK_a 为 0~14 的酸的区分性溶剂，在水中会被拉平的强酸 ($pK_a < 0$) 在乙酸中则可以被区分 ($pK_a > -8$)。

对于苯、己烷等惰性溶剂，由于本身缺乏授受质子的能力，也无质子自递常数可言，它们是质子酸碱很好的区分溶剂。

1.2.3 超强酸

1. 酸度函数及超强酸

在水溶液中，氢离子活度与强酸浓度接近成正比，直到 pH 值下降到 0 左右；氢离子活度也与强碱浓度的倒数接近成正比，直到 pH 值升高到 14 左右。但是，超出这个 pH 范围，氢离子活度和有效的 pH 值要变化得比单纯从强酸或强碱的浓度变化所计算出来的值急剧得多。

在水溶液中所有的强酸均把其质子完全给予水分子，形成水合质子，酸强度被拉平。然而在一些酸性非水溶剂中，拉平作用不会发生，酸度可达水溶液中的 10^{16} 。

或更多倍。

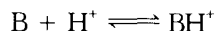
在稀酸水溶液中，酸性可根据 pH 值确定：

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = -\lg[\text{H}^+]$$

但当浓度大于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，通过对指示剂的作用或通过其催化能力所体现出来的酸性，要比通过浓度估算的酸度强得多。例如，浓度为 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的任一强酸溶液其酸性是 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度时的 1 000 倍。因此，在高浓度范围内，pH 标度不再适用，需要提出其他的衡量酸度的函数。

汉默特 (L.P. Hammett) 于 1932 年提出了一个酸度函数 H_0 用以描述高浓度强酸溶液的酸度。

酸度函数 H_0 基于强酸的酸度可通过一种与强酸反应的弱碱指示剂的质子化程度来表示，此指示剂的碱形式 B 不带电荷，它在酸中的形式为 BH^+ 溶液中存在着下列平衡：



按酸碱平衡原理：

$$K_{\text{BH}^+} = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{BH}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = K_{\text{BH}^+} \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

$$-\lg[\text{H}^+] = -\lg K_{\text{BH}^+} - \lg \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

酸度函数定义为：

$$H_0 = -\lg[\text{H}^+] = -\lg K_{\text{BH}^+} - \lg \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

K_{BH^+} 是指示剂的共轭酸的电离常数，可用一般的测定平衡常数的方法测得，而 $\frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$ 是指示剂的电离比率，可通过紫外-可见分光光度法测定。 H_0 标度可以看作是对 pH 标度的补充， H_0 和 pH 的结合可用来表述整个浓度范围的酸溶液的酸度。

在稀溶液中这种新的酸度 H_0 和 pH 是相同的。然而在浓溶液中，随着水含量的减少，酸强度显著增加，对于无水硫酸的 H_0 值为 -11.9 即酸强度为其 1M 水溶液的 $10^{11.9}$ 倍。通常把 H_0 值小于 -11.9 的体系称为超酸体系，或把强度比无水硫酸大的酸称为超酸。一些重要的液体超酸的酸度函数 H_0 列于表 1-3 中。

表 1-3 某些重要超酸的 H_0

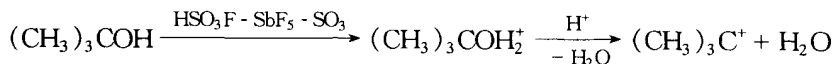
超 酸	化学式	$-H_0$
硫酸	H_2SO_4	11.9
高氯酸	$HClO_4$	13.0
氯代磺酸	HSO_3Cl	13.8
三氟甲烷磺酸	HSO_3CF_3	14.0
焦硫酸	$H_2S_2O_7$	14.4
氟磺酸	HSO_3F	15.1
魔酸	$HSO_3F \cdot (90\text{mol}\%)SbF_5$	26.5

2. 超强酸的应用

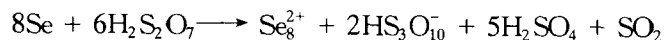
超酸具有高强度的酸性和很高的介电常数,能使非电解质成为电解质,能使很弱的碱质子化。因此它们在化学研究和化工生产中有着广泛的应用。

许多很弱的碱如酮、酰胺、醇、醚、烷烃和芳香化合物等在超酸溶液中可被质子化。羧酸在 HF 和 H_2SO_4 中表现为相当强的碱,这可从它们的溶液电导率和凝固点降低等性质来证实。

在 $HSO_3F-SbF_5-SO_3$ 体系中, $(CH_3)_3COH$ 可通过质子化得到碳正离子



在超酸介质中,可以制备出许多卤素阳离子如 I_2^+ 、 I_3^+ 、 Br_2^+ 和 Br_3^+ 等。硫、硒、碲单质,当溶解于许多超强酸性介质时产生有颜色的溶液。在这样的溶液中,存在的是 S_{16}^{2+} 、 S_8^{2+} 、 S_4^{2+} 、 Se_8^{2+} 、 Te^{2+} 和 Te_6^{2+} 物种,例如:



1.3 非水溶剂中的溶解

1.3.1 溶剂物理性质的影响

溶剂的物理性质,在很大程度上决定它的适用范围。这些性质主要有熔点和沸点、介电常数、黏度以及电导率等。

1. 熔点和沸点

为了操作上的方便，我们通常要求在溶剂体系中进行的化学反应能在常温常压下保持液态。一种溶剂在常压下熔、沸点的温度范围，便是该溶剂在常压下的液态范围。水作为溶剂的优点之一，就是它在常压下的液态范围为 $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 很便于在室温时操作。采用加压或减压以及加稀释剂等方法，虽然可以改变溶剂的熔、沸点，但这样必然会带来许多操作上的困难，有时还会对反应和测试产生影响。所以在选择溶剂时，液态范围是应予考虑的因素。通常在室温下不是液体的物质难作为实用的溶剂。当然也不能完全受液态范围的限制，例如液氨（常压下液态范围为 $-78 \sim -33^\circ\text{C}$ ）和液态二氧化硫（常压下液态范围为 $-75 \sim -10^\circ\text{C}$ ）虽然它们的液态范围并不理想，但它们来源丰富、价廉，尤其是具有一些独特的溶剂性能，因而仍然被广泛地研究和使用的。另外，如 NaHSO_3 虽然在室温下是固体，但在熔融后，对溶解各种难溶矿物是很有用的。

2. 介电常数

溶剂的介电常数可以作为其极性的度量，从而可以估计极性或非极性物质在其中的溶解性。

按库仑定律，二个带电粒子之间的作用力为

$$F = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon r^2} = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r^2}$$

式中： Q_1 和 Q_2 为二个点电荷电量； r 为二个点电荷之间的距离； ϵ 为二个点电荷所在介质中的介电常数。 $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ ， ϵ_0 为真空中的介电常数， ϵ_r 为相对介电常数。显然介电常数愈大，二个点电荷之间的作用力就愈小。因此，高介电常数的溶剂，可以大大降低离子晶体中正、负离子间的吸引力，从而可以推断离子型物质一般易溶于高介电常数的溶剂，而难溶于低介电常数的溶剂。例如水的 $\epsilon_r = 78.5$ ，液氨的 $\epsilon_r = 16.9$ ，含有高价阴离子如 S^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 的盐便很少溶于液氨，卤化物在水中的溶解度一般为 $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ ，而在液氨中溶解度的顺序一般为 $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ ，这正是从氟化物到碘化物，键的离子性减弱而共价键增强的结果。

3. 黏度

低黏度是溶剂的理想性质。在黏度较小的液体中，离子和分子的迁移较快，电解质溶液的导电性也就较好；另一方面，溶解、沉淀、结晶、过滤、分离等操作也较容易，而且受扩散控制的反应的速率也较快，所以黏度也是影响溶剂实用性的重要物

理性质之一。

4. 电导率

电导率数据是衡量溶剂纯度的一个重要指标，也是溶剂自电离程度的度量，所以在选用溶剂时，电导率也是应予考虑的一个物理性质。表 1-4 列出了一些溶剂的物理常数。

表 1-4 一些溶剂的物理性质

溶 剂	熔点(℃)	沸点(℃)	介电常数 ϵ_r (25℃)	电导率($S \cdot m^{-1}$)
H ₂ O	0	100	78.5	5×10^{-5} (25℃)
NH ₃	-77.7	-33.4	16.9	1×10^{-9} (-33℃)
HF	-89.4	19.5	60(19℃)	1.4×10^{-3} (-15℃)
H ₂ SO ₄	10.4	320	100	1.04(20℃)
CH ₃ COOH	16.6	118.1	6.19	5×10^{-7} (25℃)
N ₂ H ₄	1.8	113.5	51.7	2.3×10^{-4} (25℃)
HSO ₃ F	-89	162.7	~120	1.1×10^{-2} (25℃)
SO ₂	-75.5	-10.1	17.4(-19℃)	4×10^{-6} (-10℃)
BrF ₃	8.8	125.8	107	8.0×10^{-1} (25℃)
N ₂ O ₄	-11.2	21.2	2.4(18℃)	2×10^{-11} (17℃)

1.3.2 溶质和溶剂的相互作用

要形成溶液，必须要求溶质能溶于溶剂。一般来说，当溶剂和溶质分子之间的吸引力比溶剂和溶质本身的吸引力大时，溶质就溶解。而溶解过程中溶质和溶剂的相互作用极为复杂，溶剂-溶质间的作用力可来源于静电引力、van der Waals力、氢键以及偶极相互作用，也可来源于溶剂和溶质作为酸碱的相互作用。目前尚无适用于各种溶质和溶剂相互作用的定量理论来说明这种作用的本质和大小，只有一些在简化的假设前提下进行的粗略讨论。

1. 溶剂化作用

对于离子晶体溶于极性溶剂，溶质和溶剂间的相互作用必须大于离子晶格中正负离子间的引力（晶格能），这种溶质和溶剂的相互作用能就是溶剂化能。

离子化合物的溶剂化能与溶剂的介电常数之间有下列关系：

$$\Delta G = \frac{-Z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right)$$

Z 、 e 为离子所带电荷, r_i 为离子的结晶学半径, ΔG 表示一个离子从真空迁移到溶剂中自由能的改变。

溶剂化能随介电常数 ϵ 的增加而增加, 因此, 介电常数大的溶剂有利于离子化合物的溶解 (溶剂的介电常数越大, 减弱溶质的正负离子间的作用越强)。另一方面, 溶质的溶剂化能和晶格能受离子的大小和电荷的影响。一般来说, 正离子和负离子半径增加 溶解度增加 (这时溶剂化能增加较多) 正负离子电荷增加 溶解度变小 (晶格能增加较多)。

2. 酸碱作用

通常碱性溶剂有利于溶解酸性溶质, 酸性溶剂则促进碱性溶质的溶解。如 NH_3 分子 (电子对给予体) 与 Ni^{2+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} (电子对接受体) 等配位形成稳定的配离子, 从而增加这些金属离子的化合物在液氨中的溶解度。

3. 偶极作用

溶质离子与溶剂分子偶极的相互作用也会影响溶质的溶解。溶剂分子的偶极越大, 分子越小, 与溶质相互作用越强, 溶质的溶解度越大。碱金属离子的这一作用特别明显, 所以碱金属盐易溶于极性较强的溶剂。

4. 氢键合作用

如溶剂分子具有强极性氢原子 (如 HF 、 H_2O) 时 某些溶质阴离子与其可发生氢键合作用。如 F^- 、 Cl^- 、 OH^- 可与水分子间形成较强的氢键, 有利于溶质的溶解。

5. 极化作用

离子的极化对溶解度也有重要影响。如易变形的氨分子和易变形的溶质分子或离子的相互极化作用就使非极性的分子在液氨中溶解度要比水中大, 含有半径较大的、易变形的离子的溶质 (如碘化物和硫氰酸盐等) 也易溶于液氨中。假如负离子较溶剂分子容易极化, 晶格能的增加较溶剂化能多, 则不利于离子化合物的溶解。对于外层具有 18 电子结构的离子, 极化能力较具有相同电荷的 8 电子结构的离子强, 它们与普通负离子形成的盐就具有较小的溶解度。

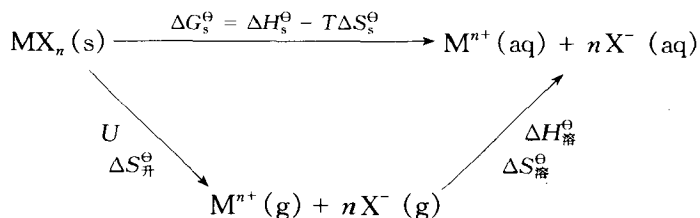
综上所述 形成离子溶液的溶剂 除了要求介电常数大、分子极性强之外 还最好要求分子较小, 既能与阳离子, 又能与阴离子发生以上所述的任何一种作用。

1.3.3 溶解过程热力学

固体溶解时有两种情况发生: (1) 溶质分子被拉开, 需要吸热; (2) 溶质分子 (或

离子与溶剂分子相缔合,有热放出。溶剂分子附着于溶质分子或离子的这种现象称为溶剂化。如溶剂为水,则称为水合作用。对大多数固体在液体中的溶解来说,把分子分开所需的热大于该分子溶解时放出的热,通常其溶解过程表现为吸热。气体溶解在液体时不需要把溶质(气体)分子分开,因为它们一直是分开的。因此,只有溶解作用₂)存在,通常是放热的。

对于离子型盐类 $MX_n(s)$, 若从能量观点考虑,可按下列的热化学循环来讨论。



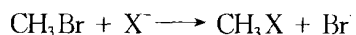
$MX_n(s)$ 要溶解,首先要克服阴阳离子间强大的静电引力,即克服晶格能 U 变成 $M^{n+}(g)$ 和 $nX^-(g)$, 这一过程需要吸热;然后再由气态离子溶剂化变成溶剂化离子 $M^{n+}(aq)$ 和 $nX^-(aq)$, 并放出溶剂化热。第一步是由固态盐变成气态离子的升华过程,因体积增大而混乱度增大,熵应增大,其熵变 $\Delta S_{\text{升}}^\ominus$ 为正值,且不同物质熵增量各不相同;第二步是气态离子溶剂化,使溶剂分子定向排列到离子周围,混乱度减小,是熵减少的过程,其熵变 $\Delta S_{\text{溶}}^\ominus$ 为负值,不同离子熵的减量也不相同。可见溶解总过程应决定于 Gibbs 自由能变化 $\Delta G_s^\ominus = \Delta H_s^\ominus - T\Delta S_s^\ominus$ 。显然, $\Delta G_s^\ominus$ 的负值愈大,则 $MX_n(s)$ 的溶解度愈大,过程是自发进行的;反之, $\Delta G_s^\ominus$ 为较大正值,则 $MX_n(s)$ 为难溶或不溶。

由于大多数的有机溶剂不同程度地溶于水,还有一部分可完全与水混溶,因此,可分别测定不同溶剂相对于水的值得到转移焓(溶解的两个焓之差)和转移自由能(溶解的两个自由能之差)。四苯基砷和四苯基硼离子从水中到所有其他有机溶剂中的转移焓与转移自由能常认为是相等的。

表 1-5 和表 1-6 分别列出了一些离子从水中转移到甲醇、甲酰胺、二甲基甲酰胺和乙腈的转移焓与转移自由能,这些溶剂的相对介电常数和偶极矩的值分别是 33(2.9)、111(3.3)、37(3.9) 和 37(3.5)。

从表 1-5、1-6 可看出,大的非极性离子 Ph_4As^+ 和 BPh_4^- 在有机溶剂中比在水中更易溶,这是由于焓变与熵变都有利于它的溶解。对于卤素化合物来说,转移到能形成强的氢键的溶剂(甲醇或甲酰胺)和非氢键溶剂(二甲基甲酰胺或乙腈)之间有很大的区别:从水中转移到非质子溶剂中的转移自由能的值较从水中转移到质子溶剂中的转移自由能的值正值更大。碱金属化合物从水中转移到这些有机溶剂

中的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 和 $\Delta_f G_m^\ominus$ 无简单的规律性。由此得出结论：由于不能和溶剂形成氢键，特别是氟离子和氯离子在非质子溶剂中的溶解就远不如在水中和质子溶剂中的溶解。这就是它们在非质子溶剂中有更大的反应活性的原因，也是有机化学中一个普遍的规律。如对两分子反应



在水溶液中 反应速率由 $\text{X}=\text{F}$ 到 $\text{X}=\text{I}$ 递增，而在二甲基甲酰胺中却递减。

表 1-5 离子从水中转移到其他溶剂中的 $\Delta_f H_m^\ominus$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

离子	甲醇	甲酰胺	二甲基甲酰胺	乙腈
F ⁻	12	20	—	—
Cl ⁻	8	4	18	19
Br ⁻	4	-1	1	8
I ⁻	-2	-7	-15	-8
Li ⁺	-22	-6	-25	—
Na ⁺	-20	-16	-32	-13
K ⁺	-19	-18	-36	-23
Ph ₄ As ⁺ = BPh ₄ ⁺	-2	-1	-17	-10

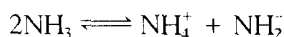
表 1-6 离子从水中转移到其他溶剂中的 $\Delta_f G_m^\ominus$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

离子	甲醇	甲酰胺	二甲基甲酰胺	乙腈
F ⁻	20	25	60	71
Cl ⁻	13	14	48	42
Br ⁻	11	11	36	31
I ⁻	7	7	20	17
Li ⁺	4	-10	-10	25
Na ⁺	8	-8	-10	15
K ⁺	10	-4	-10	8
Ph ₄ As ⁺ = BPh ₄ ⁺	-23	-24	-38	-33

尽管我们对金属配合物形成的热力学没有其动力学研究得多，但仍可得出结论：它也是受溶剂影响的。如卤离子和 Cd^{2+} 形成的配合物，它们的稳定性顺序是：在水溶液中 $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ 而在二甲基亚砜（它的特性和二甲基甲酰胺相似）中，却是 $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^-$ 。

1.4 液 氨

常压下 氨在 $-78 \sim -33$ 范围内都处于液态。在沸点时，它的相对介电常数为 23 电导率约为 $10^{-9} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。溶剂氨分子自电离形成铵根离子和氨基离子：



其电离常数为 5×10^{-27} 比 H_2O 的 K_w 小得多，同样，在溶剂氨体系中可以建立类似于水系中的 pH 标度：

$$\text{pH} = 0 \quad c(\text{NH}_4^+) = 1.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 13.5 \quad c(\text{NH}_4^+) = c(\text{NH}_2^-)$$

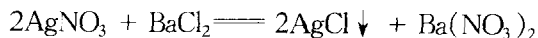
$$\text{pH} = 27 \quad c(\text{NH}_2^-) = 1.0 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由于液氨中的氢键比水中的氢键弱得多，所以氨的沸点比水低，氨的蒸发焓和蒸发熵也要比水的小一些。由于 N-H 键的极性较弱，在液氨中 NH_4^+ 和 NH_2^- 的迁移性不如水中的 H_3O^+ 和 OH^- ，其离子迁移率大约与碱金属离子和卤离子的离子迁移率相当。

1.4.1 液氨中的溶解

液氨的相对介电常数比水的小，因此一般来说，盐在液氨中比在水中难溶些。特别是含有高电荷阴离子的离子晶体，如碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐在液氨中一般都不溶。然而有一些值得注意的例外，如铵盐、碘化物和硝酸盐通常就易溶于液氨中。如在水中极难溶的 AgI ，在液氨中却很易溶。这是由于 NH_3 分子变形性较大，变形性也较大的 I^- 与 NH_3 分子间的色散能大，因此含有 I^- 的盐就易溶于液氨中。另外一个原因是由于 Ag^+ 与 NH_3 形成了配合物（酸碱加合物）。随着 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 的变形性增大，对于同一金属离子的卤化物，在液氨中的溶解度往往依上列顺序增大。表 1-7 列出了一些无机物质在液氨中和水中的溶解度。

由于各种盐在液氨中和在水中的溶解度有所不同，在这两种溶剂中进行的复分解反应的方向可能不同。例如，在水中：



而在液氨中 上一反应从右向左进行 生成 BaCl_2 沉淀：

