

## 酸碱理论的发展历程

陈宇豪, 程卓, 胡其俊, 裴坚\*

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

**摘要:** 从17世纪酸碱理论的提出, 到当今社会已经有四百多年了, 人们对于酸碱的认识和探索是一个漫长的过程。起初, 化学家们尝试去定义酸碱以及酸碱反应。其后又提出了酸碱电离理论、酸碱溶剂理论、Brønsted-Lowry酸碱理论、Lewis酸碱理论以及软硬酸碱理论等等, 它们相互联系和补充, 提高了人们对酸碱本质的认识, 推动了化学学科的发展。

**关键词:** Lewis酸碱理论; 酸碱电离; 受阻酸碱对

**中图分类号:** G64; O6

## The Story of Acid-Base Theory

Yuhao Chen, Zhuo Cheng, Qijun Hu, Jian Pei \*

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China.

**Abstract:** It has been over four hundred years since the proposal of acid-base theory in the 17th century. The understanding and exploration of acids and bases have been an extensive process. Initially, chemists sought to define acids, bases, and acid-base reactions. So far, several theories have been proposed, including the acid-base ionization theory, acid-base solvent theory, Brønsted-Lowry acid-base theory, Lewis acid-base theory, and the soft and hard acid-base theory. These theories are interrelated and complementary, deepening the understanding of the nature of acids and bases and fostering the development of chemistry.

**Key Words:** Lewis acid-base theory; Acid-base ionization; Hindered acid-base pair

### 1 前言

在科学的发展过程中, 科学家们不断挑战旧有观念, 开拓新的认知领域。实际上, 化学的各个领域至今仍存在这许多理论无法解释的问题, 但是随着认识方法、能力以及算力的提高, 新理论和方法持续拓宽着化学的边界。酸碱理论的发展正是化学学科发展的代表之一。

如同化学其他理论一样, 在酸碱理论的发展过程中, 新的理论和解释不断弥补和完善先前理论的缺陷。新理论也许还难以普适, 但理论的持续涌现不断完善我们对酸碱的认知。从简单定义到如今全面深入的阐释, 每一次进步都是科学家们不懈探索的结晶。它见证了化学学科的成长, 也将继续为未来的研究指引方向。

### 2 古典酸碱理论

早期人们按味道的酸涩区分酸和碱。17世纪, Robert Boyle (图1)偶然将浓盐酸溅到了紫罗兰鲜

花(图2)上,用水冲洗后发现花朵变红。这一现象引起了Robert Boyle的思考,他又尝试了多种酸分别进行类似的实验<sup>[1]</sup>,发现它们都能使紫色的花朵变成红色。在进一步使用不同的植物重复这些实验后,他找到了一种叫石蕊(图3)的地衣类植物,酸能使它的紫色浸液变红,碱又可以使它变蓝。



图1 波义耳画像

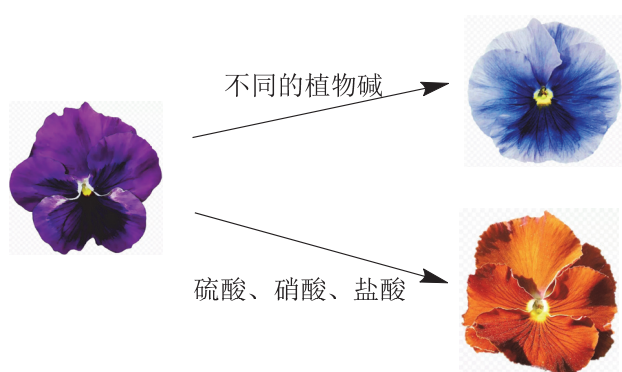


图2 紫罗兰变色示意



图3 石蕊(一种地衣植物)

于是,他提出了最初的酸碱理论<sup>[2]</sup>:水溶液能溶解某些金属,与碱接触会失去原有特性且能使石蕊试液变红的物质为酸;水溶液有苦涩味,能腐蚀皮肤,与酸接触会失去原有特性且能使石蕊试液变蓝的物质为碱。

古典酸碱理论开创了酸碱理论发展的先河,使人类对酸和碱的认识有了一个书面明确的定义。Robert Boyle的酸碱理论虽无法完美解释酸碱反应本质,比如,某些酸碱反应后物质仍能让石蕊变色的原因。但该理论在石蕊变色特性研究上贡献突出,开拓了“酸碱指示剂”新领域,极大促进了当时物质酸碱度的定性分析。在Robert Boyle之后, Antoine-Laurent de Lavoisier认为氧是酸不可或缺的组分,是酸的生成者,甚至认为当时还未研究清楚组成的氢卤酸中也含有氧元素。此定义存在明显的局限性,但还是将酸碱理论推进到分子微观层面进行酸本质的探讨和研究。这个定义持续了30年,直到1810年, Humphry Davy证明了 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{Te}$ 和卤化氢等酸性物质并不含氧,从而推翻了Antoine-Laurent de Lavoisier的理论。

1838年左右,在系统研究了很多有机酸的组成后,Justus von Liebig提出关于酸碱的新理论,认为酸是含氢且氢可被金属原子替换的物质。这使得酸碱理论对物质微观组成的探究更深入了一步。

早期酸碱理论是基于科学家们对自然现象观察的结果。在今天看来,前人的实验和理论或许粗糙且有缺陷,但其从无到有地建立了酸碱理论的基础与研究方向,为后续研究铺设了道路。

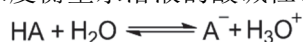
### 3 酸碱电离理论

酸碱电离理论由Svante August Arrhenius (图4)提出。Svante August Arrhenius认为稀溶液的导电性来源于水的作用。电解质在水溶液中具有非活性的分子和活性的离子两种形态。酸、碱、盐在水溶液中会自发部分离解为带不同电荷的离子,无需电流作用。1887年,他进一步提出了酸碱电离理论体系<sup>[3]</sup>。



图4 Svante August Arrhenius

Arrhenius的酸碱电离理论认为在水溶液中电离出的阳离子都是 $H^+$ 的物质叫酸;电离出的阴离子都是 $OH^-$ 的物质叫碱;酸碱反应的本质是 $H^+$ 与 $OH^-$ 结合生成水。该理论以溶液中氢离子浓度和氢氧根离子浓度衡量水溶液的酸碱性。为方便书写,定义氢离子浓度的负对数为pH。如在以下的转化中:

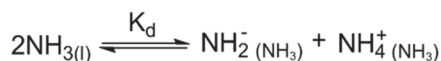


其中,  $pK_a = [A^-][H_3O^+]/[HA]$ 。

同时期,热力学和电化学理论迅速发展,科学家们得以定量分析水溶液中氢离子浓度和物质的 $pK_a$ 。酸碱电离理论也能比较许多物质的酸碱性强弱。该理论从物理化学的方向推进物质酸碱性质的认识,用定量的方法解释了酸碱反应的实质,但其仍局限于水溶液中,将碱限制为氢氧化物,无法解释 $NH_3$ 及其水溶液的碱性等问题。

### 4 酸碱溶剂理论

1905年,Edward Curtis Franklin提出了新的酸碱溶剂理论<sup>[4]</sup>。他认为,凡是在溶剂中产生该溶剂特征阳离子的溶质叫酸;产生该溶剂特征阴离子的溶质叫碱。酸碱溶剂理论将酸碱理论从质子体系推广到非质子体系。例如,在液氨中存在下述自耦电离:



这能较合理地解释 $NH_3$ 的碱性,并将酸碱概念扩展到完全不涉及质子的溶剂体系中。实际上许多物质在有机溶剂中也能表现出酸碱行为,也存在一些非液相的酸碱反应。

Arrhenius酸碱理论将酸定义为水溶液中解离出氢离子的物质,碱为解离出氢氧根离子的物质,

把酸碱限定在水溶液，无法解释NH<sub>3</sub>碱性。Franklin的酸碱溶剂理论虽将酸碱定义从水溶液拓宽到非水溶液体系，能解释NH<sub>3</sub>碱性等，但只能用于能电离的溶剂，无法解释非电解质溶剂中的酸碱现象，且不能解释在有机溶剂中一些不解离出溶剂特征阴离子却仍显碱性的情况。不过，跳出水溶液体系的限制在科学中是非常艰难的一步。Franklin的理论催生出溶剂分类、拉平效应、区分效应等理论，推动了溶液化学领域发展。

## 5 Brønsted-Lowry酸碱理论

1923年，英国化学家Thomas Martin Lowry (图5)和丹麦物理学家Johannes Nicolaus Brønsted (图6)分别独立提出了具有自身研究特色的酸碱理论<sup>[5,6]</sup>。



图5 Thomas Martin Lowry

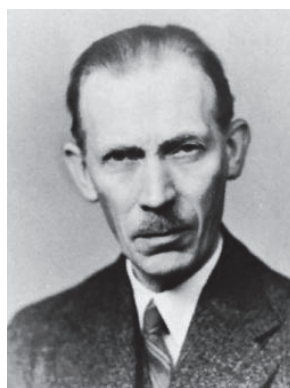


图6 Johannes Nicolaus Brønsted

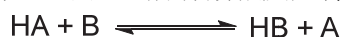
在提出该理论的文章中，Johannes Nicolaus Brønsted首先回顾了几位前人对酸碱理论所作出的贡献，之后直截了当地提出自己的理论。他认为，碱应当被定义为能接受质子的物质；而酸应当被定义为能提供质子的物质。该理论清楚地说明了酸与碱之间的关系，且脱离了具体溶剂的限制，为酸碱提供了更普适的定义。

Brønsted随后提出了“相关酸碱”这一概念，也即后来的“共轭酸碱对”。在文章中，他分别以氨、乙酸和草酸举例，说明定义一种物质为酸或碱与物质本身具有的电荷无关。

而Lowry则从当时被广泛讨论的问题——氢在元素周期表中应该被归为碱金属族还是卤素族——出发，用Lewis价键理论分析了Cl<sub>2</sub>和HCl的成键方式，指出与HCl具有类似结构的酸很难被简单归为离子化合物或是共价化合物。其原因在于无论是共用电子对还是完全解离为阴离子和阳离子，HCl的成键方式都符合八隅体规则，进而提出了氢具有特殊性的观点。

Lowry认为，氢的特殊性使得与氢相连的化学键都介于共价键与离子键之间。根据氢原子的移动性(Mobility)不同，化合物呈现不同酸性。化合物的酸性与氢的移动性紧密相关。化合物的酸性随着氢移动性的增加而增加。从今天的视角来看，这是在极化和诱导等效应的作用下，与氢原子连接的化学键离子成分不断增加导致的酸性变化。

Lowry进一步推广了Arrhenius和Franklin的定义，将碱定义为具有接受氢离子(质子)能力的物质。后人在Lowry的基础上，将酸失去质子后形成的物质称为酸的共轭碱，将碱得到质子后的物质称为碱的共轭酸<sup>[7]</sup>。于是，所有酸碱反应都可以用下列反应式表示：



其中，A表示HA的共轭碱，HB表示B的共轭酸。

Brønsted-Lowry酸碱理论将酸碱的概念拓宽到所有溶剂中，成功解释了非质子溶剂中物质表现酸碱性的原因，并可以利用酸碱反应的平衡常数衡量酸碱的强弱。然而，以质子传递定义的酸碱理论仍然具有一定局限性，该理论无法解释一些不含氢且无法接受氢的物质呈现酸碱性的事实。

现在看来, Brønsted-Lowry理论似乎只是为酸碱理论在有机溶剂中打上了一块补丁,但正是这小小的一块补丁,为人们理解众多有机反应中的酸碱过程奠定了基础。今天,人们觉得质子迁移、氢键等化学现象,都是建立在Brønsted-Lowry酸碱理论中用质子的传递定义酸碱反应之上的。Brønsted和Lowry在纷繁的酸碱反应中发现了质子的特殊作用,这样敏锐的洞察力是值得学习的。

## 6 Lewis酸碱电子论

1923年,在前人提出的质子定义基础上, Gilbert Newton Lewis认识到酸碱理论的化学键基础,即电子对的转移,创造性提出了Lewis酸碱电子论(图7),碱为化学键的形成提供了一对电子,而酸则是接受了这一对电子。在这样的视角下,所有拥有孤对电子的物质都有成为碱的潜力;同样,所有可以接受孤对电子的物质都有成为酸的潜力。同一种物质在不同的环境下可扮演不同的酸碱角色。

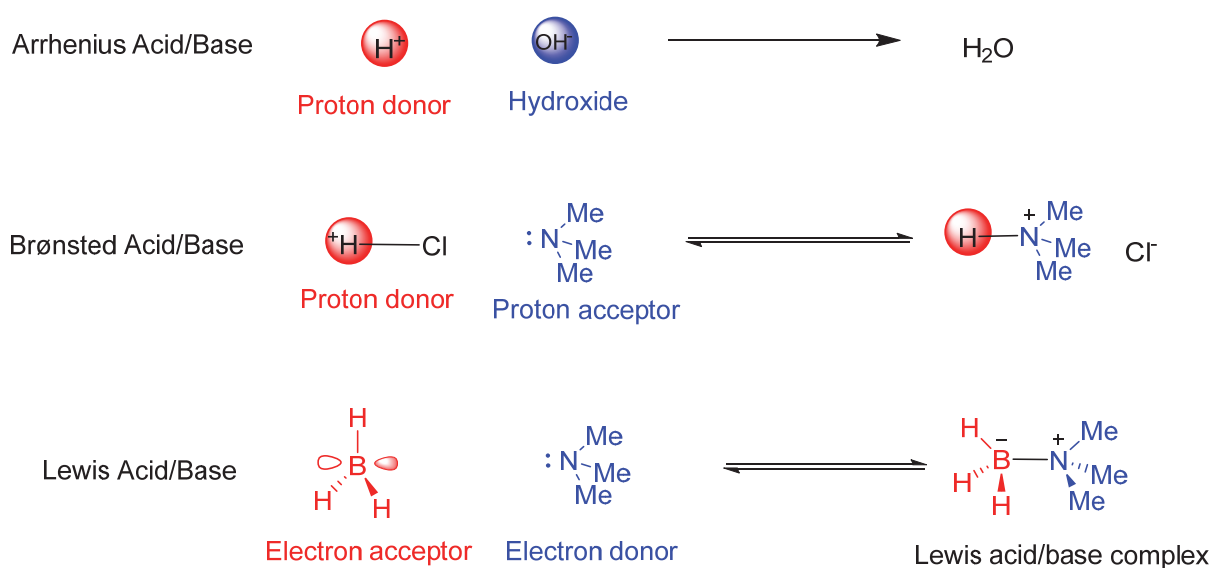


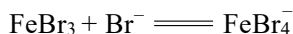
图7 Lewis酸碱对与之前酸碱理论的对比

现在看来, Lewis酸碱电子理论的要点可以概括如下:

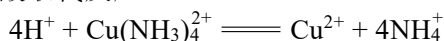
- (1) 路易斯酸(Lewis acid)是指能作为电子对接受体的原子、分子、离子或原子团。
- (2) 路易斯碱(Lewis base)则指能作为电子对给予体的原子、分子、离子或原子团。
- (3) 酸碱反应是电子对接受体与电子对给予体之间形成配位共价键的反应。

基于该定义,可以将酸碱反应分为如下四类:

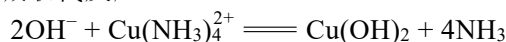
- ① 酸碱加和反应:



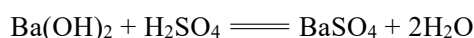
- ② 酸取代反应:



- ③ 碱取代反应:



- ④ 双取代反应:



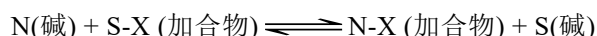
Lewis酸碱理论打破了质子酸碱理论的局限性,使得酸碱的定义不再和氢离子强相关,而是可以放大到任何体系中去,对于显然不涉及质子转移,但具有明显酸碱特征的反应做出了巧妙的解释。该酸碱理论聚焦于化学键的形成,从分子结构的角度指出了酸碱反应的普遍性,具有较高的应用价

值。也正是这种以化学键为基础的思维方式，使得Lewis能够最早提出并完善了早期价键理论(即Lewis结构理论)<sup>[8,9]</sup>。

但是，Lewis酸碱理论远非完美的，由于其扩大了酸碱的范围，想要有统一的酸碱强度标度变得非常困难。这使得在实际应用中该理论可能仅存在“定义了”什么是“酸和碱”，但事实上却无法判断除了质子以外的任何一个酸碱反应的平衡，这使其处于没有实际应用价值的尴尬处境。如何弥补该缺陷成为科学家们关注的重点。

#### (1) 问题的解决：软硬酸碱

1963年，Ralph G. Pearson正式发表了软硬酸碱理论<sup>[10]</sup>。Pearson详细研究了在碱(N)和X总浓度均为一当量的基础上，如下反应的平衡常数：



Pearson研究发现，针对不同的N，酸可以分为两类。一类与质子表现出极强的亲合性的碱，也就是通常意义上的碱与质子结合非常牢固；另一类则与高极化的、不饱和的碱强烈结合，而这类碱的质子碱度却通常可以忽略不计。据此可以很方便地将酸碱分为两类，一类是“硬的”，即电荷高、不易极化的离子；另一类则是“软”的，即电荷较低且分散、易被极化的。软酸和软碱结合效果较好，硬酸和硬碱结合效果较好。质子(H<sup>+</sup>)属于典型的硬阳离子。因此，当碱不断变软时，它的质子碱性可能不断降低，但是却能够更好地与软的金属离子进行配位。

软硬酸碱理论的原理从定性的角度很好理解。硬酸/硬碱的电荷高，难极化(轨道重叠低)，轨道能量差较大，在共价作用上明显不占优势，主要以静电作用为主。对于软酸/软碱而言，其轨道能差小，轨道重叠性好，具有明显的共价性质。当硬酸与软碱结合或者软酸与硬碱结合时，则因为轨道与电荷均不占优而不稳定。软亲软和硬亲硬的法则本质上即是强共价键和强离子键的体现。

软硬酸碱为定性判断Lewis酸碱反应进行的方向提供了判据，回答了什么样的反应是可以发生的这一问题，这使得在实践中使用Lewis酸碱的概念分析问题有了应用价值。

#### (2) 新的应用进展：受阻Lewis酸碱对

2006年，加拿大温莎大学化学系教授的Douglas W. Stephan发现化合物[p-(Mes<sub>2</sub>P)C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>(B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>)]可以有效可逆地对氢气进行活化<sup>[11]</sup>。该化合物同时具有可作为Lewis酸的B原子中心和作为Lewis碱的P原子中心。由于空间和结构上的限制，该化合物中的Lewis酸碱对无法结合成加合物，这赋予了它具有活化非极性小分子的能力，重新引起了人们对Lewis酸碱对概念的重视。一年之后，Stephan教授正式提出了“受阻Lewis酸碱对”的概念<sup>[12]</sup>。

受阻Lewis酸碱对，指的是由于较大的空间位阻等限制使得Lewis酸碱对无法实现正常配位的现象。常见的例子包括三苯基膦和三苯基硼。若形成P-B的加合物，则会引起六个大位阻苯基之间的互相排斥，这将使得该结构极度不稳定。但是，B和P之间依然有相互吸引的趋势，这使得它们可以通过诱导非极性键极化的方式，来实现两者间的酸碱加合(图8)。

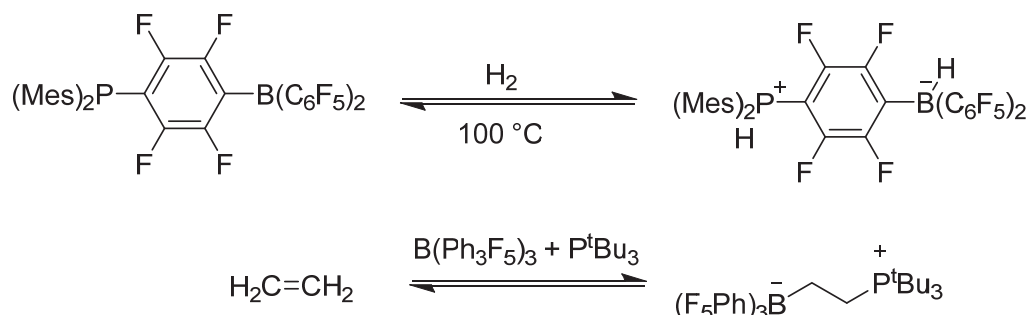


图8 受阻Lewis酸碱对活化非极性键

上图<sup>[11]</sup>：活化氢气；下图<sup>[12]</sup>：活化乙烯双键

由于非极性键在反应过程中发生极化而断裂,这使得一些动力学上不利的反应得以顺利进行。在对羰基等极性双键的氢化反应中,研究表明,非极性的氢气异裂成氢负离子和质子分别结合在受阻Lewis酸碱对两侧,发生氢化的过程也变为了硼氢负离子对羰基的亲核进攻;而后氧负离子结合质子完成活化,这使得原本协同的、非极性的反应转化为分步的、极性的反应;也使得固体金属催化剂催化的非均相加氢反应变成均相反应。

近十年来,围绕受阻Lewis酸碱对开展了一系列研究,在催化反应和材料化学等多个领域取得了多项进展(图9),成为Lewis酸碱对概念的又一成功应用。

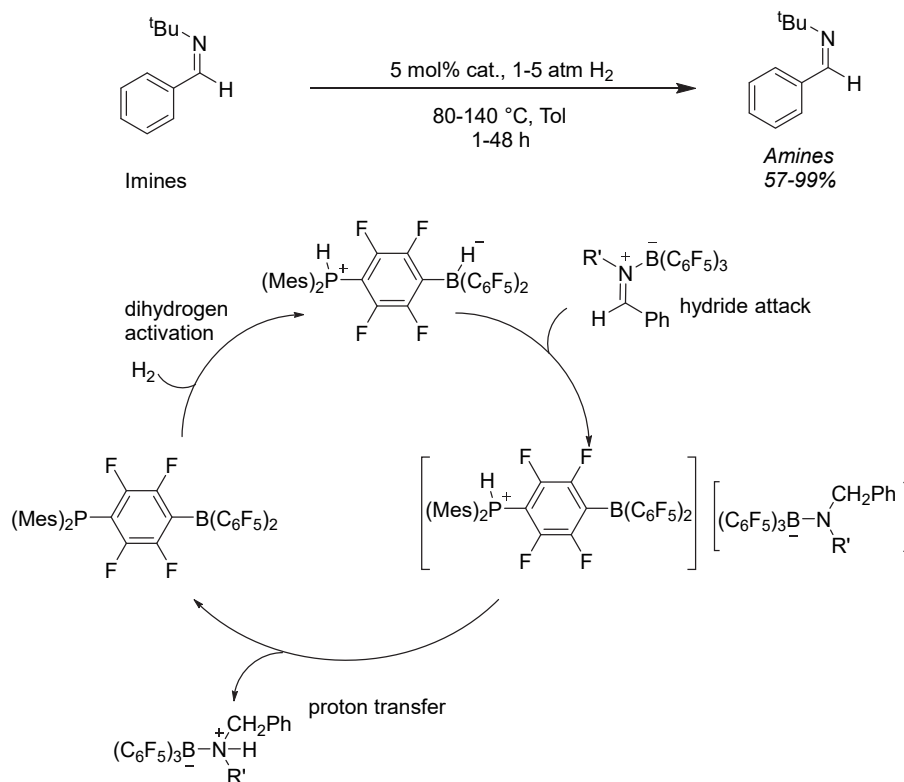


图9 受阻Lewis酸碱对催化的高极性键氢化过程

## 7 总结与展望

从古典酸碱理论到电离理论,从Brønsted酸碱理论到Lewis酸碱理论,酸碱理论的发展跨越百余年历史,凝聚了许多化学家的智慧。时至今日,古典酸碱理论的酸碱指示剂以其方便快捷地判断化合物的酸性和碱性和大致pH,仍在工业应用的众多领域发挥着不可替代的作用。Brønsted酸碱理论定义的pK<sub>a</sub>仍然是质子转移化学平衡的重要判据,在有机机理推断和材料分子结构设计等方面发挥着至关重要的作用; Lewis酸碱理论衍生出的受阻Lewis酸碱对重新焕发出强大的生命力,为合成与催化方法学开辟了一片崭新的天地。前人的智慧跨越百年,不断带给我们新的启示与发现。我们有理由相信酸碱理论仍会不断发展,并能指引人们发现更多有价值的成果。

## 参 考 文 献

- [1] Chalmers, A. Robert Boyle (1627–1691). In *Philosophy of Chemistry Volume 6 in Handbook of the Philosophy of Science*; Woody, A. I., Hendry, R. F., Needham, P. Eds.; Elsevier: Amsterdam, the Netherlands, 2012; pp. 47–53.
- [2] Szabadvary, F.; Oesper, R. E. *J. Chem. Educ.* **1964**, *41*, 105.

- [3] Britannica. The Editors of Encyclopaedia. Encyclopedia Britannica. [2024-11-28]. <https://www.britannica.com/editor/The-Editors-of-Encyclopaedia-Britannica/4419>
- [4] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 基础有机化学(上册). 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2016: 88–90.
- [5] Brønsted, J. N. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1923**, *42* (8), 718.
- [6] Lowry, T. M. *J. Soc. Chem. Ind.* **1923**, *42* (3), 43.
- [7] Zumdahl S. S.; Zumdahl S. A. *Chemistry*, 7th ed.; Cengage Learning: Boston, MA, USA, 2007.
- [8] Lewis, G. N. *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*; The Chemical Catalog Co., Inc.: New York, NY, USA, 1923.
- [9] Lewis, G. N. *J. Franklin Inst.* **1938**, *226*, 293.
- [10] Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
- [11] Welch, G. C.; Juan, R. R.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W. *Science* **2006**, *314*, 1124.
- [12] McCahill, J.; Welch, G. C.; Stephan, D. W. *Angew. Chem. Inter. Ed.* **2007**, *46*, 4968.