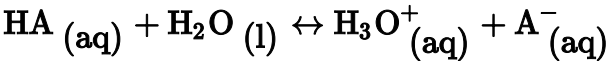


# 酸度系数

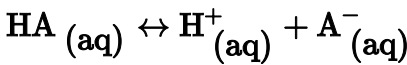
维基百科，自由的百科全书

**酸度系数**（英语：**Acid dissociation constant**，又名**酸解离常数**，代号***K<sub>a</sub>***、**p*K<sub>a</sub>***、**p*K<sub>a</sub>***值），在化学及生物化学中，是指一个特定的平衡常数，以代表一种**酸解离氢离子**的能力。

该平衡状况是指由一种酸（HA）中，将氢离子（即质子）转移至水（H<sub>2</sub>O）。水的浓度[H<sub>2</sub>O]是不会在系数中显示的。一种酸的p*K<sub>a</sub>*越大则酸性越弱，p*K<sub>a</sub>*越小则酸性越强（反过来说，*K<sub>a</sub>*值越大，解离度高，酸性越强，*K<sub>a</sub>*值越小，部分解离，酸性越弱）。p*K<sub>a</sub>*<0的酸在水中是强酸，介于0与4.0之间为中强酸，其他为弱酸。离解的化学反应（酸的电离反应通式）为：



平衡状况亦会以氢离子来表达，反映出酸质子理论：



平衡常数的方程为：

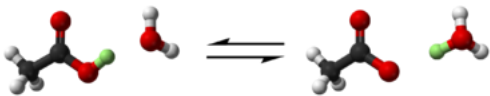
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

由于在不同的酸这个常数会有所不同，所以酸度系数会以常用对数的加法逆元，以符号p*K<sub>a</sub>*，来表示：

$$\text{p}K_a = -\log_{10} K_a$$

在同一的浓度下，较大的*K<sub>a</sub>*值（或较少的p*K<sub>a</sub>*值）离解的能力较强，代表较强的酸。一般来说，*K<sub>a</sub>*>1（或p*K<sub>a</sub>*<0），则为强酸；*K<sub>a</sub>*<10<sup>-4</sup>（或p*K<sub>a</sub>*>4），则为弱酸。

利用酸度系数，可以容易的计算酸的浓度、共轭碱、质子及氢氧离子。如一种酸是部分中和，*K<sub>a</sub>*值可以用来计算出缓冲溶液的pH值。在亨德森-哈塞尔巴尔赫方程亦可得出以上结论。



乙酸(醋酸)一种弱酸，捐出质子（氢离子，以绿色显示），以水的化学平衡（可逆反应）反应给出乙酸根离子和氢离子，红色：氧，黑：碳，白：氢。

# 目录

- 共轭碱的碱度系数
- 酸度系数与碱度系数的关系
- 影响酸碱强度的因素
- p*K*<sub>a</sub>值的重要性
- 一般物质的p*K*<sub>a</sub>值
- 常见物质的p*K*<sub>a</sub>数值
- 参考文献

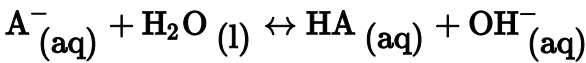
## 共轭碱的碱度系数

由此类比，亦可以为共轭碱A<sup>-</sup>定义碱度系数*K*<sub>b</sub>及p*K*<sub>b</sub>：

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

$$pK_b = -\log_{10} K_b$$

以下是平衡状态的离解常数：



同样的，较大的*K*<sub>b</sub>值代表较强的碱，这是因在同一的浓度下可以接收更多的质子。

## 酸度系数与碱度系数的关系

由于HA与A<sup>-</sup>的电离作用就等同于水的自我离子化，酸度系数与碱度系数的积就相等于水的离解常数（*K*<sub>w</sub>），故p*K*<sub>a</sub>与p*K*<sub>b</sub>的和即为p*K*<sub>w</sub>。其中*K*<sub>w</sub>在25℃下为1.0 × 10<sup>-14</sup>，p*K*<sub>w</sub>为14。

$$K_aK_b = K_w$$

$$pK_a + pK_b = pK_w$$

由于*K*<sub>a</sub>与*K*<sub>b</sub>的积是一常数，较强的酸即代表较弱的共轭碱；较弱的酸，则代表较强的共轭碱。

## 影响酸碱强度的因素

作为一个平衡常数，酸度系数*K*<sub>a</sub>是以反应物与化合物，更准确的应是质子化状态（AH）与脱质子化状态（A<sup>-</sup>）的自由能差Δ*G*°来计算。分子的相互作用偏向脱质子化状态时会提升*K*<sub>a</sub>值（因[A<sup>-</sup>]与[AH]的比增加），或是降低p*K*<sub>a</sub>值。相反的，分子作用偏向质子化状态时，*K*<sub>a</sub>值会下降，或提升p*K*<sub>a</sub>值。

举例假设AH在质子化状态下释放一个氢键给原子X，这个氢键在脱质子化状态下是欠缺的。因质子化状态有着氢键的优势，p*K*<sub>a</sub>值随之而上升（*K*<sub>a</sub>下降）。p*K*<sub>a</sub>值的转移量可以透过以下方程从Δ*G*°的改变来计算：

$$K_a = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

其他的分子相互作用亦可以转移 $pK_a$ 值：只要在一个分子的滴定氢附近加入一个抽取电子的化学基（如氧、卤化物、氰基或甚至苯基），就能偏向脱质子化状态（当质子离解时须稳定余下的电子）使 $pK_a$ 值下降。例如将次氯酸连续氧化，就能得出不断上升的 $K_a$ 值： $\text{HClO} < \text{HClO}_2 < \text{HClO}_3 < \text{HClO}_4$ 。次氯酸（ $\text{HClO}$ ）与过氯酸（ $\text{HClO}_4$ ） $K_a$ 值的差约为11个数量级（约11个 $pK_a$ 值的转移）。静电的相互作用亦可对平衡状态有所影响，负电荷的存在会影响带负电、脱质子化物质的形成，从而提升了 $pK_a$ 值。这即是分子中的一组化学基的离子化，会影响另一组的 $pK_a$ 值。

富马酸及马来酸是 $pK_a$ 值转移的经典例子。它们两者都有相同的分子结构，以两组双键碳原子来分隔两组羧酸。富马酸是反式异构体，而马来酸则是顺式异构体。按照其对称性，有人会想这两个羧酸拥有同样约为4的 $pK_a$ 值。在富马酸可以说是接近的推论，它的 $pK_a$ 值约为3.5及4.5。相反，马来酸却有着约1.5及6.5的 $pK_a$ 值。这是因当其中一个羧酸脱质子化时，另一组却形成一强烈的氢键与它连合，整体上来说，这个改变偏向了脱质子化状态下接受氢键的羧酸（由约4降至1.5），及偏向质子化状态下放出氢键的羧酸（由约4上升至6.5）。

## pK<sub>a</sub>值的重要性

$pK_a$ 值会影响一物质的特征，例如活性、水溶性及光谱性质。在生物化学上，蛋白质及氨基酸侧链的 $pK_a$ 值是对酶的活性及蛋白质的稳定性十分重要。

## 一般物质的pK<sub>a</sub>值

以下列出一些物质在25°C水下量度的 $pK_a$ 值，同时列出酸性强于高氯酸的质子酸的H<sub>0</sub>值：

物质名称	化学式	pK <sub>a</sub>	pK <sub>a2</sub>	pK <sub>a3</sub>	H <sub>0</sub>	来源
<u>氟锑酸</u>	HSbF <sub>6</sub>	−25.00			−31.3	
<u>魔酸</u>	HSbF <sub>6</sub> SO <sub>3</sub>	−19.20				
<u>碳硼烷酸</u>	H(CHB <sub>11</sub> Cl <sub>11</sub> )	−12.00			−18	
<u>氟磺酸</u>	HSO <sub>3</sub> F	−10.00			−15.1	
<u>高氯酸</u>	HClO <sub>4</sub>	−10.00			−13	
<u>氢碘酸</u>	HI	−9.48				
<u>氢溴酸</u>	HBr	−9.00				
<u>盐酸</u>	HCl	−8.00				
<u>硫酸</u>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	−3.00	1.99		−12	
<u>硝酸</u>	HNO <sub>3</sub>	−2.00				
<u>水合氢离子</u>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	−1.76				
<u>氨基磺酸</u>	HSO <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	−1				
<u>三氟乙酸</u>	CF <sub>3</sub> COOH	0.23				
<u>三氯乙酸</u>	CCl <sub>3</sub> COOH	0.64				
<u>磷酸三氢根离子</u>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2.12	7.21	12.67		
<u>叶酸</u>	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> N <sub>7</sub> O <sub>6</sub>	2.3	8.3			
<u>柠檬酸三氢根离子</u>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	3.09	4.76	6.40		
<u>氢氟酸</u>	HF	3.18				
<u>甲酸</u>	HCOOH	3.75				
<u>抗坏血酸（维生素C）</u>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub>	4.04				
<u>琥珀酸</u>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub>	4.19				
<u>苯甲酸</u>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	4.20				
<u>苯胺</u> *	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	4.63				
<u>乙酸（醋酸）</u>	CH <sub>3</sub> COOH	4.75				
<u>柠檬酸二氢根离子</u>		4.76				
<u>吡啶</u> *		5.21				
<u>碳酸</u> *	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.35				
<u>柠檬酸一氢根离子</u>		6.40				
<u>ATP</u>		6.5				
<u>乙二胺</u> *		6.99				
<u>咪唑</u> *（作为酸）		7.00				
<u>硫化氢</u> *	H <sub>2</sub> S	7.00	19.0			
<u>磷酸二氢根离子</u>		7.21				
<u>次氯酸</u>	HOCl	7.50				
<u>氨</u> *	NH <sub>3</sub> (g)	9.25				

氢氰酸	HCN	9.30				
苯甲胺*		9.33				
三甲胺*		9.81				
苯酚	PhOH	9.9				
乙二胺*		10.08				
甲胺*		10.66				
二甲胺*		10.73				
乙胺*		10.81				
三乙胺*		11.01				
二乙胺*		11.09				
过氧化氢	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11.65	25			
胍*		12.50				
磷酸一氢根离子		12.67				
咪唑（作为碱）		14.58				
水	H <sub>2</sub> O	15.74				
氨基钠	NaNH <sub>2</sub>	- 19.00 (pK <sub>b</sub> )				
六甲基二硅基氨基钾(KHMDS)		26.00				
液氨*	NH <sub>3</sub> (l)	34				
四甲基哌啶锂(LiTMP)		37.00				
二异丙基氨基锂（LDA）		37.00				
丙烷	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	45.00				
乙烷	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	50.00				

- **\*氨和氨基的数值是相应的氨离子的p*K*<sub>a</sub>值。（非与水反应）**
- **\*\*碳酸的浓度假定为碳酸与二氧化碳的浓度和。**
- **\*\*\*质子化能力高于高氯酸的质子酸所列数据为H<sub>0</sub>值，高氯酸的H<sub>0</sub>值为-13。**

## 常见物质的pKa数值

有多种技术来确定化学物质的pKa值，导致不同来源之间存在一些差异。测量值之间通常有0.1个单位的误差。下列物质的数据都是在25°C时水中测得。<sup>[1]</sup>

化学名称	化学平衡	p <i>K</i> <sub>a</sub>
B = <u>腺嘌呤</u>	$\text{BH}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{H}^+$	4.17
	$\text{BH}^+ \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}^+$	9.65
H <sub>3</sub> A = <u>亚砷酸</u>	$\text{H}_3\text{A} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A}^- + \text{H}^+$	2.22
	$\text{H}_2\text{A}^- \rightleftharpoons \text{HA}^{2-} + \text{H}^+$	6.98
	$\text{HA}^{2-} \rightleftharpoons \text{A}^{3-} + \text{H}^+$	11.53
HA = <u>苯甲酸</u>	$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$	4.204
HA = <u>丁酸</u>	$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$	4.82
H <sub>2</sub> A = <u>铬酸</u>	$\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{HA}^- + \text{H}^+$	0.98
	$\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{A}^{2-} + \text{H}^+$	6.5
B = <u>可待因</u>	$\text{BH}^+ \rightleftharpoons \text{B} + \text{H}^+$	8.17
HA = <u>甲酚</u>	$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$	10.29
HA = <u>甲酸</u>	$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$	3.751
HA = <u>氢氟酸</u>	$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$	3.17
HA = <u>氢氰酸</u>	$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$	9.21
HA = <u>硒化氢</u>	$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$	3.89
HA = <u>过氧化氢</u> (90%)	$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$	11.7
HA = <u>乳酸</u>	$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$	3.86
HA = <u>丙酸</u>	$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$	4.87
HA = <u>苯酚</u>	$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$	9.99
H <sub>2</sub> A = <u>维生素C</u>	$\text{H}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{HA}^- + \text{H}^+$	4.17
	$\text{HA}^- \rightleftharpoons \text{A}^{2-} + \text{H}^+$	11.57

## 参考文献

1. Speight, J.G. Lange's Handbook of Chemistry 18th. McGraw–Hill. 2005. ISBN 0-07-143220-5. Chapter 8

取自 “<https://zh.wikipedia-mirror.org/w/index.php?title=酸度系数&oldid=55597022>”

本页面最后修订于2019年8月10日 (星期六) 13:55。

本站的全部文字在知识共享 署名-相同方式共享 3.0协议之条款下提供，附加条款亦可能应用。（请参阅[使用条款](#)）  
Wikipedia®和维基百科标志是维基媒体基金会的注册商标；维基™是维基媒体基金会的商标。  
维基媒体基金会是按美国国内税收法501(c)(3)登记的**非营利慈善机构**。