

Mitä heikon hapon pK_a -arvo kertoo? (teoriaa)

Hapon happovakio K_a kertoo hapon vahvuudesta. K_a on tasapainovakio, jonka arvot heikoilla hapoilla ovat huomattavasti alle yhden:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} < 1 \text{ heikoilla hapoilla}$$

Yleensä happovakioita käsitelläänkin pK_a -arvoina, eli happovakion negatiivisena kymmenkantaisena logaritmina:

$$pK_a = -\log(K_a)$$

Tällöin heikoille hapoille

$$0 < pK_a < 14$$

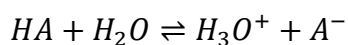
ja **happo on sitä vahvempi, mitä pienempi sen pK_a -arvo on**. Huomaa, että määritelmä on samankaltainen kuin pH-arvon määritelmä

$$pH = -\log([H^+])$$

Happovakion yhtälöstä saa johdettua Henderson-Hasselbalchin yhtälön ottamalla negatiivisen kymmenkantaisen logaritmin yhtälön molemmilta puolilta ja sieventämällä:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$
$$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

Tarkastellaan nyt tilannetta, jossa heikko happo on puoliksi deprotonoitunut. Yleinen heikon hapon deprotonoituminen ilmaistaan reaktioyhtälönä



Puoliksi deprotonoituneena protonoituneen hapon (HA) ja deprotonoituneen hapon (A^-) konsentraatiot ovat yhtä suuret, eli

$$[HA] = [A^-]$$

Tällöin

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = 1$$

Ja logaritmien laskusääntöjen mukaisesti

$$\log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) = \log(1) = 0$$

Jolloin Henderson-Hasselbalchin yhtälö muuttuu muotoon

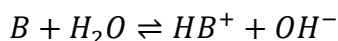
$$pH = pK_a + \log(1)$$

$$pH = pK_a$$

Näin on osoitettu, että liuoksen pH-arvon ollessa sama kuin hapon pK_a -arvo happo on puoliksi deprotonoitunut. Voidaan siis todeta, että:

Heikon hapon pK_a -arvo kertoo pH-arvon, jossa happo on puoliksi deprotonoitunut. Kun liuoksen pH-arvo laskee pK_a -arvon alapuolelle, yli puolet haposta on protonoituneena ($[HA] > [A^-]$). Kun liuoksen pH-arvo nousee pK_a -arvon yläpuolelle, yli puolet haposta on deprotonoituneena ($[HA] < [A^-]$).

Sama pätee myös heikoille emäksille, joiden protonoitumista voi ilmaista reaktioyhtälöllä:



Heikon emäksen B vastinhappo HB^+ on heikko happo, joten sillä on ominainen pK_a -arvo. Täten

Heikon emäksen vastinhapon pK_a -arvo kertoo pH-arvon, jossa emäs on puoliksi protonoitunut. Kun liuoksen pH-arvo laskee pK_a -arvon alapuolelle, yli puolet emäksestä on protonoituneena ($[B] < [HB^+]$). Kun liuoksen pH-arvo nousee pK_a -arvon yläpuolelle, yli puolet emäksestä on deprotonoituneena ($[B] > [HB^+]$).

Hyvinä yksinkertaistuksena voidaan pitää, että **pH-arvon erotessa yli yhdellä pK_a -arvosta lähestulkoon kaikki yhdisteestä on joko protonoituneena tai deprotonoituneena.**

Tarkemman arvon voi aina laskea Henderson-Hasselbalchin yhtälöllä. Esimerkiksi heikko happo, jonka pK_a on 6,0 liuoksessa, jonka pH on 7,0:

$$7,0 = 6,0 + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

$$\log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) = 7,0 - 6,0 = 1$$

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = 10^1 = 10$$

Eli hapon deprotonoitunutta muotoa on kymmenkertaisesti enemmän kuin sen protonoitunutta muotoa. Happo on siis yli 90% deprotonoitunutta.

Nämä periaatteet ovat tärkeitä pitää mielessä esimerkiksi puskuriliuoksia ajatellessa. Heikon hapon tai emäksen puskurointikyky on korkeimmillaan, kun happoa ja sen vastinemästä tai emästä ja sen vastinhappoa on liuoksessa yhtä paljon, eli kun

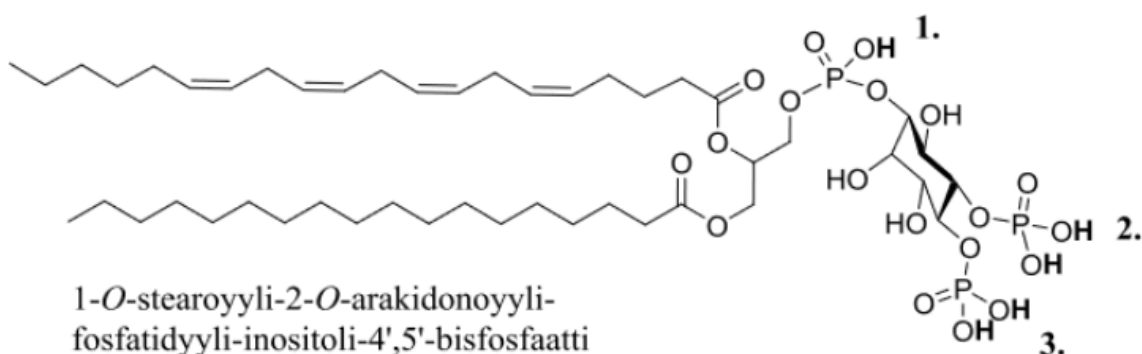
$$[HA] = [A^-] \text{ tai } [B] = [HB^+]$$

Täten **heikon hapon tai emäksen puskurointikyky on korkeimmillaan, kun sen vesiliuoksen pH-arvo on sama kuin hapon pK_a -arvo tai emäksen vastinhapon pK_a -arvo.**

Miten tätä teoriaa voidaan hyödyntää tehtävässä 6b?

Tehtävänanto:

Ke1



1-*O*-stearoyl-2-*O*-arakidonoyl-fosfatidylinositol-4',5'-bisfosfat

Kuvan Ke1 yhdisteen happovakiot pK_a -muodossa.

Ryhmä	pK_{a1}	pK_{a2}
1.	1,94	—
2.	0,63	5,72
3.	1,21	6,34

b) Arvioi kuvan Ke1 lipidin nettovaraus q (molekyylin kaikkien varausten summa) normaalissa solunsisäisessä pH:ssa 7,2. Valitse vaihtoehdoista 1–4 nettovarauksen itseisarvon vaihteluväli.

1. $3,0 < |q| < 3,5$

2. $3,5 < |q| < 4,0$

3. $4,0 < |q| < 4,5$

4. $4,5 < |q| < 5,0$

Yhdisteen Ke1 ainoat varautuneet osat ovat sen happamat funktionaaliset ryhmät 1-3. Ne eivät annetussa rakenteessa ole varautuneita, mutta deprotonoituneena saavat negatiivisen varauksen. Tällöin yhdisteen nettovaraus on sen deprotonoituneiden ryhmien osuuksien kaikista happamista ryhmistä summa.

Funktionaalisilla ryhmillä 1-3 on yhteensä viisi protonia, jotka voivat dissosioitua luoden negatiivisen varauksen yhdisteeseen. Protonin dissosioitumista, eli hapon deprotonoitumista, kuvaa jokaiselle protonille annettu pK_a -arvo. Kuten edellisillä sivuilla osoitettiin, hapon pK_a -arvo kuvaa pH-arvoa, jossa puolet haposta on deprotonoituneena. Koska tarkasteltava pH-arvo (7,2) on korkeampi kuin heikoimman hapon pK_a -arvo (6,34), voidaan olettaa, että kaikki viisi happoa ovat suurimmaksi osaksi deprotonoituneena.

Todistuksena vielä äärimmäinen esimerkki, eli heikoin hapon ryhmä pK_a -arvolla 6,34. Henderson-Hasselbalchin yhtälön mukaan pH:n ollessa 7,2:

$$7,2 = 6,34 + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$$

$$\log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right) = 0,86$$

$$\frac{[A^-]}{[HA]} = 10^{0,86} = 7,24$$

Eli jopa heikointa happoa on sen deprotonoituneessa muodossa yli seitsenkertaisesti enemmän kuin sen protonoitunutta muotoa. Sitä onkin noin 87,9% kaikesta haposta. Heikoimman hapon nettovarauksen itseisarvo on siis noin 0.88. Muille hapoille sama arvo on vielä lähempänä maksimiarvoa 1, sillä niiden pK_a -arvo on kauempana liuoksen pH-arvosta:

$pK_a = 5,72 \rightarrow 96,8\%$ deprotonoituneena, $|q| = 0,97$

$pK_a = 1,94 \rightarrow 99,999\%$ deprotonoituneena, $|q|=1$

$pK_a = 1,21 \rightarrow 99,9999\%$ deprotonoituneena, $|q|=1$

$pK_a = 0,63 \rightarrow 99,99999\%$ deprotonoituneena, $|q|=1$

Näitä kaikkia ei tarvitse laskea, jos vain muistaa, että pH:n ollessa yli yhden korkeampi kuin hapon pK_a lähestulkoon kaikki haposta on deprotonoituneessa muodossa. Koska tämä pätee neljälle viidestä happamasta ryhmästä ja myös viides ryhmä on reilusti yli 50% deprotonoitunutta, vastaus **4**. $4,5 < |q| < 5,0$ on oikea vastaus.