

Hendersonova-Hasselbalchova rovnice/odvození

Pufr je roztok slabé kyseliny a její soli, nebo slabé zásady a její soli. Předpokládejme nyní první možnost.

Slabá kyselina HA bude v roztoku disociovat podle rovnice: $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$. Rovnovážný stav můžeme pro tuto reakci popsat disociační konstantou kyseliny K_A , přičemž podle Guldbergova a Waagova zákona platí:

$$K_A = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}. \quad (1)$$

HA je slabá kyselina, uvedená rovnováha je tedy výrazně posunutá doleva. Jinými slovy, jen velmi malá část kyseliny je v disociovaném stavu. Můžeme říci, že rovnovážná koncentrace $[HA]$ je prakticky rovna její teoretické počáteční koncentraci c_A :

$$[HA] \approx c_A. \quad (2)$$

Teoretickou počáteční koncentraci c_A definujeme takto: představme si, že dokážeme kyselinu HA rozpustit ve vodě ve velmi krátkém čase, zatímco disociace HA na H^+ a A^- trvá relativně dlouho. Teoretická počáteční koncentrace c_A je koncentrace, kterou by kyselina HA měla v roztoku těsně po svém úplném rozpuštění, avšak dříve, než by stačila disociovat. Můžeme také říci, že v roztoku samotné kyseliny HA platí $c_A = [HA] + [A^-]$.

Druhá složka pufru, sůl, ve vodném roztoku zcela disociuje:



Protože jen velmi malá část kyseliny HA poskytuje anion A^- , a naopak prakticky ze všech molekul soli AB vznikne A^- , můžeme tvrdit, že rovnovážná koncentrace A^- je prakticky rovna teoretické počáteční koncentraci soli AB (označíme c_B):

$$[A^-] \approx c_B. \quad (3)$$

Do rovnice (1) dosadíme (2) a (3):

$$K_A = [H^+] \cdot \frac{c_B}{c_A}.$$

Vyjádríme $[H^+]$:

$$[H^+] = K_A \cdot \frac{c_A}{c_B},$$

a podle definice dostáváme:

$$\text{pH} = -\log\left(K_A \cdot \frac{c_A}{c_B}\right).$$

Algebraicky upravíme:

$$\text{pH} = \text{p}K_A - \log \frac{c_A}{c_B}$$

a konečně:

$$\text{pH} = \text{p}K_A + \log \frac{c_B}{c_A}.$$

Shrňme předpoklady, za nichž bude Hendersonova a Hasselbalchova rovnice platit:

1. Pracujeme s velmi zředěným roztokem, jehož chování je blízké ideálnímu roztoku. Aktivity a koncentrace složek jsou prakticky stejné, disociační konstanta nezávisí na složení roztoku.
2. HA je slabá kyselina, která jen velmi málo disociuje.
3. Sůl AB ve vodném roztoku zcela hydrolyzuje.