

# 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:  $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ . Rovnovážný stav můžeme pro tuto reakci popsat disociační konstantou kyseliny  $K_A$ , přičemž podle Guldbergova a Waagova zákona platí:

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

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  $[\text{HA}]$  je prakticky rovna její teoretické počáteční koncentraci  $c_A$ :

$$[\text{HA}] \approx c_A \quad (2)$$

Teoretickou počáteční koncentraci  $c_A$  definujeme takto: představme si, že dokážeme kyselinu HA rozpustit ve vodě ve velmi krátkém čase, zatímco disociace HA na  $\text{H}^+$  a  $\text{A}^-$  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  $c_A = [\text{HA}] + [\text{A}^-]$ .

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



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

$$[\text{A}^-] \approx c_B \quad (3)$$

Do rovnice (1) dosadíme (2) a (3):

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

Vyjádríme  $[\text{H}^+]$ :

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

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. Aktivita 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.