

关于甘氨酸滴定曲线的讨论

一、滴定曲线的数学解析

根据二元弱酸的解离，我们可以列出如下的恒等式

$$K_1 = \frac{[H^+][A^0]}{[A^+]} \quad K_2 = \frac{[H^+][A^-]}{[A^0]}$$
$$[A^+] + [A^0] + [A^-] = C$$
$$[H^+][OH^-] = K_w$$

其中 $[A]$ 用以表示弱酸，这里就是指的甘氨酸的浓度， K_1 和 K_2 是甘氨酸的两个解离常数， C 指甘氨酸的总浓度， K_w 为水的离子积。以上四个式子已经涉及我们需要求解的 pH 即 $[H^+]$ ，这时我们只需要引入变量即可求解 $pH - x$ 的曲线即滴定曲线。注意到电荷守恒在加入盐酸和氢氧化钠的情况下分别有：

$$[A^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-] + [Cl^-]$$
$$[A^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-] - [Na^+]$$

这时我们就可以将 $+ [Cl^-]$ 和 $- [Na^+]$ 等效为 $+x$ ，从而得到下式：

$$[A^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-] + x$$

至此我们得到了5个恒等式6个未知数组成的方程组，通过代换的方式我们可以解出 x 关于 $[H^+]$ 略显复杂的函数表达式：

$$x = \left(\frac{[H^+]}{K_1} - \frac{K_2}{[H^+]} \right) \frac{C}{M} + [H^+] - \frac{K_w}{[H^+]}$$

其中 M 为：

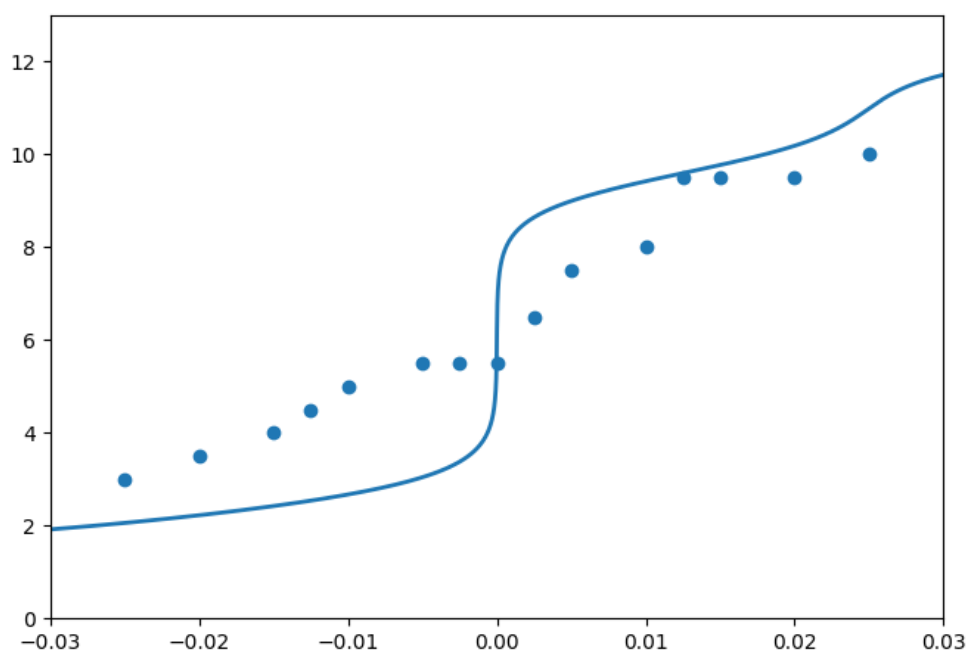
$$M = \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[H^+]} + 1$$

考虑到 $pH = -\lg([H^+])$ ， $pK_1 = -\lg(K_1)$ ， $pK_2 = -\lg(K_2)$ 可以进一步写成 x 关于 pH 的函数表达式 $x = g(pH)$ 如下：

$$x = g(pH) = \frac{(10^{pK_1-pH} - 10^{pH-pK_2}) C}{10^{pK_1-pH} + 10^{pH-pK_2} + 1} + 10^{-pH} - 10^{pH-pK_w}$$

不难发现我们所得到的 x 关于 pH 的函数，而滴定曲线是 pH 关于 x 的函数，所以我们需要进行反解以得到我们所需要的滴定曲线 $pH = f(x)$ 。然而该函数是不易反解的，注意不是不能反解只是涉及到十分冗长表达式，这是一方面原因；另一方面，我们完全可以通过对换坐标轴实现函数的翻转，并且利用隐函数求导法则我们也可以方便的求得导数关系。

下图为利用 $x = g(pH)$ 画出的理论滴定曲线：



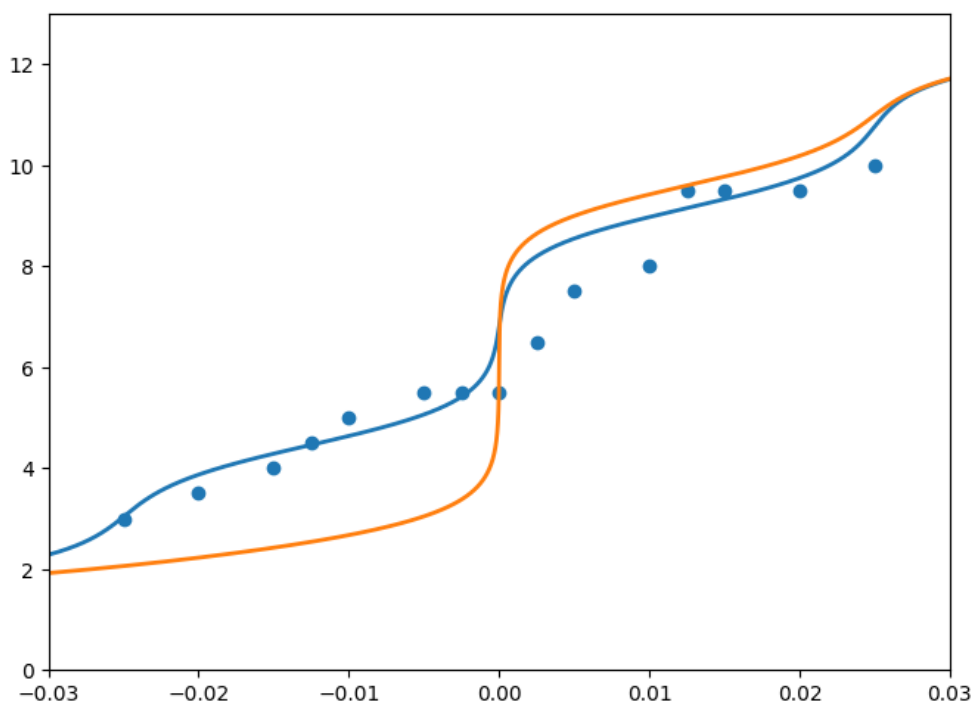
二、pH-x函数拟合与结果分析

我们将 $x = g(pH)$ 中的 K_1 和 K_2 作为需要拟合参数，利用python中scipy包中的curve_fit函数拟合滴定曲线，得到拟合曲线的两个解离常数：

$$K_1 = 4.460745332308635$$

$$K_2 = 9.150716133669839$$

下图展示了拟合曲线和理论曲线，蓝线为拟合，橙线为理论。



可以看出我们组所得的数据效果并不好，特别是在加入盐酸的阶段。我们猜想问题是出在了盐酸的添加上，移液器的使用不熟练导致无法加入正确剂量的盐酸。

同时，为了证明是我们的操作出现的问题而不是理论曲线的问题，我在此很感谢**苏晨骏小组**提供了宝贵的数据来验证我们推导的滴定曲线。下图为苏晨骏小组的数据所得到的拟合（蓝）与理论（橙）曲线。

