绘制分析化学中分布分数曲线图

背景介绍

分布分数 δ 是分析化学中一个非常重要的概念，在处理酸碱平衡和配位平衡时，分布分数 δ-pH 曲线可以直观地看出平衡物质相对浓度与酸度和配体浓度之间的变化关系，并可以解释很多问题。

言归正传，一般的二元弱酸 H_2A 的分布分数 $\delta_2(1)$、$\delta_2(2)$以及 $\delta_2(3)$表达式可以写成以下形式。同时每一组分的分布分数之和 $\delta_2(1)+\delta_2(2)+\delta_2(3)$必须为 1。

$$\delta_2(1)=\frac{C^2}{C^2+CK_1+K_1K_2}$$

$$\delta_2(2)=\frac{CK_1}{C^2+CK_1+K_1K_2}$$

$$\delta_2(3)=\frac{K_1K_2}{C^2+CK_1+K_1K_2}$$

在上面的表达式中，K_1、K_2 分别是这个二元弱酸 H_2A 的第一、第二解离平衡常数；C 为氢离子的浓度。通过 $\delta_2(1)$、$\delta_2(2)$以及 $\delta_2(3)$表达式，我们可以推出一个 n 元弱酸 H_nA 的每一种组分的分布分数 $\delta_n(i)$的表达式如下所示。

$$\delta_n(i)=\frac{F(n,i)}{S(n)}$$

上式中，$\delta_n(i)$表示的是 n 元弱酸的第 i 个分布分数，由于 n 元弱酸有 $n+1$ 个组分，也就是说存在 $n+1$ 个分布分数，因此 i 的取值必须为 $1\sim n+1$；$F(n, i)$是 n 元弱酸分布分数多项式 $\boldsymbol{F}$ 的第 i 项；$S(n)$表示对 n 元弱酸分布分数多项式 $\boldsymbol{F}$ 每一项求和；上述的 n 必须为从 1 开始的正整数。

$$F(n,i)=C^{n+1-i}\prod_{j=1}^{i}K_{j-1}(K_0=1,\ i=1,2,3,\dots,n+1)$$

$F(n, i)$的表达式如上所示，同时加上了 $K_0=1$ 以及 i 取值的约束条件。同时，可以通过 $F(n, i)$的表达式推到出 n 元弱酸每一项之和表达式 $S(n)$。

$$S(n)=\sum_{i}^{n+1}\left(C^{n+1-i}\prod_{j=1}^{i}K_{j-1}\right)(K_0=1,\ i=1,\ 2,\ 3,\dots,n+1)$$

现在我们已经成功的把 $F(n, i)$和 $S(n)$推导出来了。但是我们还需要注意到 n 元弱酸的分布分数必须要满足总和为 1 的条件。因此在计算时可能需要进行归一化处理。假设有 $n+1$ 个分布分数 $\delta_n(i)$，其中 i 的取值范围为 1 到 $n+1$。首先计算所有分布分数的总和 sum：

$$sum=\delta_n(1)+\delta_n(2)+\cdots+\delta_n(n+1)$$

对于每个分布分数，将其除以总和得到归一化后的分布分数 $\delta_n(i)normalized$：

$$\delta_n(i)normalized=\frac{\delta_n(i)}{sum}$$

最后确认归一化后的分布分数满足总和为 1 的条件，即验证归一化后的分布分数之和是否为 1：

$$\delta_n(1)normalized+\cdots+\delta_n(n+1)normalized=1$$

在确定得到的 $\delta_n(i)$满足归一化条件之后，就可以开始绘制分布分数 δ-pH 曲线图了。根据 pH 的定义，氢离子浓度 C 和 pH(用符号 ϑ 表示)的关系为：

$$C = 10^{-\vartheta}$$

根据氢离子浓度 C 和 pH 可以推导出和 pH 和 $\delta_n(i)$有关的表达式。

$$\delta_n(i) = \frac{F(n,\ i)}{S(n)} = \frac{\left(10^{-\vartheta}\right)^{n+1-i}\prod_{j=1}^{i} K_{j-1}}{\sum_i^{n+1}\left(\left(10^{-\vartheta}\right)^{n+1-i}\prod_{j=1}^{i} K_{j-1}\right)}$$

$$(K_0 = 1,\ i = 1,\ 2,\ 3, \ldots, n+1)$$

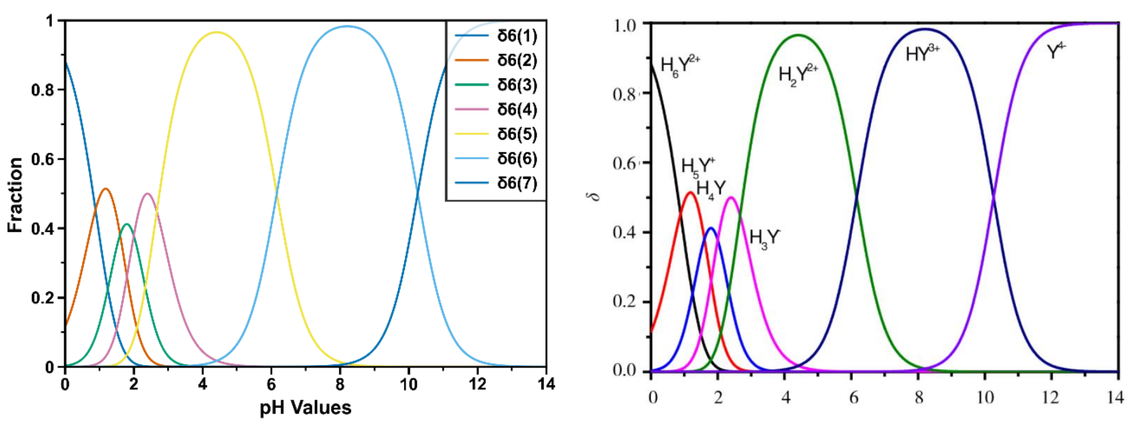
如何使用

在介绍如何使用本脚本之前，首先介绍一下本脚本。本脚本是厦门大学电子科学系硕士研究生 Kimari YB 在闲暇之余编写的一段 Python 脚本，同时结合了 Matplotlib、Numpy、Proplot 等 Python 第三方模块库。该脚本用于绘制分析化学中分布分数 δ-pH 曲线图。以下内容介绍了如何使用本脚本。

1. 首先安装 Python 以及 pip 工具，请注意 Python 必须为 3.8 版本，如果不是 3.8 版本可能无法使用本脚本。因此笔者建议使用 Anaconda 虚拟环境安装。安装完 Anaconda 后记得使用 conda create –name myconda python=3.8 创建环境。
2. 安装本脚本所需要使用的依赖和包，例如 Numpy、Matplotlib、Proplot 等。也可以直接在项目主目录下通过 pip install -r requirements 进行安装。如果安装失败，100%是因为 Python 的版本不对所导致的。
3. 配置 toml 文件，在前文中我们知道要绘制这个分布曲线图只需要有酸、碱的解离平衡常数就可以绘制。toml 文件是记录酸或碱的平衡函数的文件，具体如何填写 toml 文件，在 equilibrium.toml 中有详细说明。
4. 最后，运行这个脚本，如果是使用 Anaconda 虚拟环境安装的需要激活后再运行脚本即输入 conda activate myconda 后输入 python distribution.py 命令运行之；而直接使用 Python 安装包安装 Python 的用户可以直接通过 python distribution.py 运行脚本程序。接着等待程序运行即可。

!!! 请注意，笔者开发的这个脚本必须使用 3.8 版本的 Python!!!

绘制效果



(a) 使用 Python 脚本绘制的分布分数曲线图　　(b) 文献中的分布分数曲线图

下载地址

https://github.com/kimariyb/kimariyb-blog/blob/main/source/_posts/019/fraction.zip