

绘制分析化学中分布分数曲线图

Drawing distribution fraction curves in analytical chemistry

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，经常要考虑酸碱溶液和配合物溶液中各型体随酸度和配体浓度变化的分布状况。而分布分数 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 δ_1 、 δ_2 以及 δ_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 $\delta_1 + \delta_2 + \delta_3$ 必须为 1。

$$\delta_1 = \frac{C^2}{C^2 + CK_1 + K_1K_2}$$
$$\delta_2 = \frac{CK_1}{C^2 + CK_1 + K_1K_2}$$
$$\delta_3 = \frac{K_1K_2}{C^2 + CK_1 + K_1K_2}$$

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 δ_1 、 δ_2 以及 δ_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 δ_{n+1} 的表达式如下所示。这里需要注意，由于一个 n 元弱酸可以解离出 $n+1$ 种组分，因此 H_nA 的分布分数不是 δ_n 而是 δ_{n+1} 。

$$\delta_{n+1} = \frac{F(x)}{S(x)} = \frac{C^{x-i} \prod_{j=1}^i K_j}{\sum_{i=0}^x (C^{x-i} \prod_{j=1}^i K_j)}$$
$$\sum_{i=1}^{n+1} \delta_i = 1$$

式中， $F(x)$ 是一个具有特定表达式的多项式 F 中的其中一项， $S(x)$ 表示对 F 这个多项式的每一项进行求和，也就是说 $S(x)$ 是该多项式 F 的求和函数。 δ_{n+1} 表示第 $n+1$ 项的分布分数， n 表示从 0 开始的整数。 x 是从 1 开始的正整数，代表多项式 F 中的第 x 项。每一个组分同时还需要满足第二个式子，也就是每一个组分之和必须为 1。

如果需要绘制 n 元弱酸 H_nA 的分布分数 δ -pH 曲线，就必须要将 δ_{n+1} 与 pH 值关联起来。好在 δ_{n+1} 的表达式已经和氢离子浓度 C 存在相关性，而氢离子浓度 C 和 pH 值的关系为 $\text{pH} = -\lg C$ ，将此式子带入上述的式子中就可以得到下式。

$$\delta_{n+1} = \frac{F(x)}{S(x)} = \frac{(10^{-\text{pH}})^{x-i} \prod_{j=1}^i K_j}{\sum_{i=0}^x ((10^{-\text{pH}})^{x-i} \prod_{j=1}^i K_j)}$$

$$\sum_{i=1}^{n+1} \delta_i = 1$$

这个式子成功的将分布分数 δ 和 pH 联系在了一起，因此就可以根据此式绘制分布分数 δ -pH 曲线了。

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 !!!