

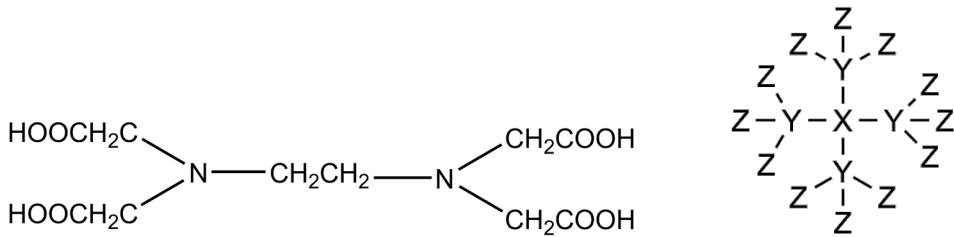
EDTA(乙二胺四乙酸, 简写为 H_4Y , 结构如下所示),是分析化学滴定操作中常用的螯合剂, 其 pK_a 数据如下表所

示($pK_a = -\lg(K_a)$)。定义金属离子(M^{n+})的稳定常数为 $K_f = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$, 某情况下部分金属离子(M^{n+})的 K_f

有关数据如下表所示。对 EDTA 进行核磁共振使用的核磁标定物的结构如下, X 、 Y 、 Z 为三种元素。EDTA 各

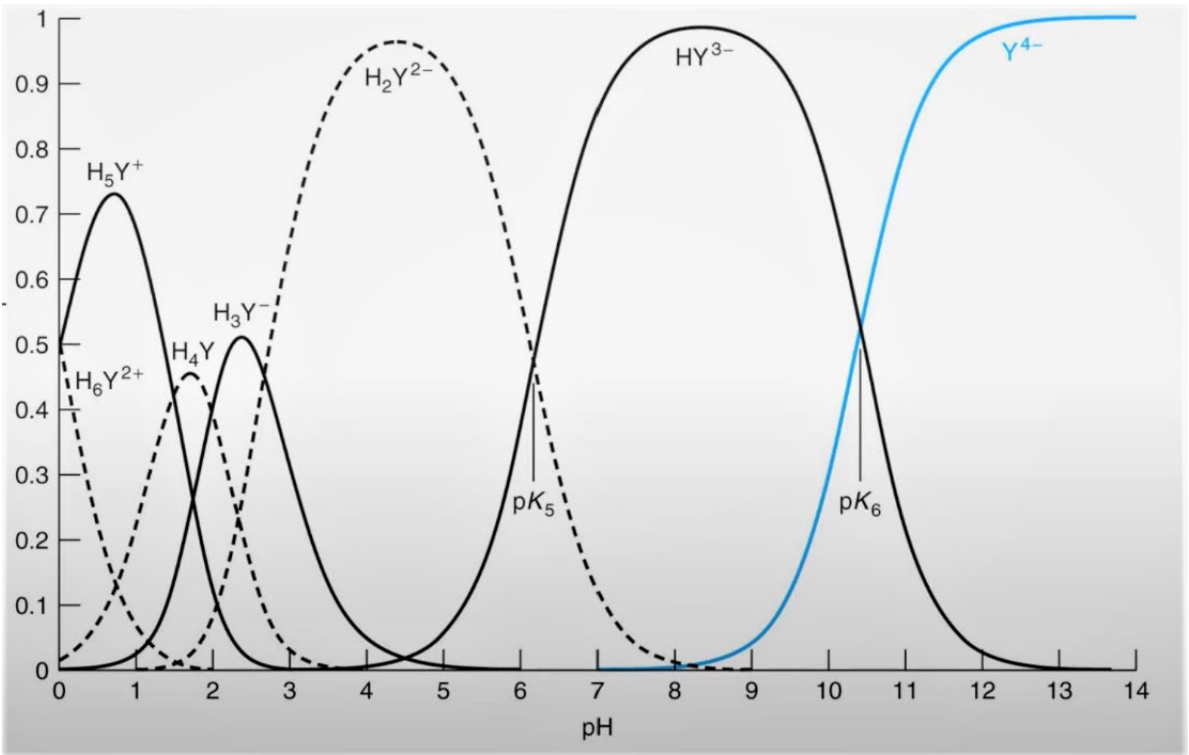
组 分 的 分 布 系 数 δ 随 溶 液 pH 的 变 化 如 图 所 示, (已 知

$$\delta(EDTA) = \frac{c(EDTA)}{c(H_6Y^{2+}) + c(H_5Y^+) + c(H_4Y) + c(H_3Y^-) + c(H_2Y^{2-}) + c(HY^{3-}) + c(Y^{4-})}$$
, 则下列说法正确的是



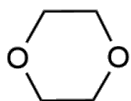
M^{n+}	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Zn^{2+}	Fe^{3+}
$-pK_f$	0.80	8.79	10.65	16.5	25.10

pK_{a_1}	pK_{a_2}	pK_{a_3}	pK_{a_4}	pK_{a_5}	pK_{a_6}
0.00	1.50	2.00	2.69	6.13	10.37



A. EDTA 在溶液 pH 低时中有 H_6Y^{2+} 的形式存在是因为有配位键的形成, 其酸性较强的部位位于乙酸基上。EDTA 的络合物大多很稳定, Y^{4-} 是 EDTA 络合常用作配体的形式, 乙二胺四乙酸二钠 (Na_2H_2Y) 水溶液的 pH 约为 4.42。

B. X 的简单氢化物为气体, 电负性: $Y > Z > X$, 原子半径: $X > Y > Z$, 与核磁标定物相对

分子质量相同的物质可以为: 

C. EDTA 体系中金属离子络合物的稳定性: $Zn^{2+} > K^+$, 合适条件下在 EDTA 体系下可以利用稳定常数的不同分离 Fe^{3+} 和 Ca^{2+} , 调整体系 pH 可以将螯合的金属中心原子 (M^{n+}) 置换出来, Mg^{2+} 的不稳定平衡常数为

$$K_{\text{不稳}} = \frac{[Mg^{2+}][EDTA^{4-}]}{[MgEDTA^{2-}]} = 1.0 \times 10^{-8.79}。$$

D. pK_{a5} 点满足: $c(HY^{3-}) + 2c(OH^-) + 3c(Y^{4-}) > c(H_3Y^-) + 2c(H^+) + 3c(H_4Y)$;

$$\frac{n(H_6EDTA^{2+})}{n(EDTA^{4-})} = 1 \text{ 的溶液中, } c(H_4Y) + 2c(H_5Y^+) + 3c(H_6Y^{2+}) > c(H_2Y^{2-}) + 2c(HY^{3-}) + 3c(Y^{4-});$$

满足 $c(HY^{3-}) > c(Y^{4-}) > c(H_2Y^{2-})$ 的 pH 范围: $8.25 < pH < 10.37$,

满足 $c(H_2Y^{2-}) > c(H_3Y^-) > c(HY^{3-})$ 的 pH 范围: $2.69 < pH < 4.41$ 。

答案: ABCD

解析: A.溶液 pH 较低时 $c(H^+)$ 高, 与 EDTA 分子接触的机会大, H^+ 的 $1s$ 轨道为空轨道, EDTA 分子两个氮原子含有孤对电子, 符合形成配位键的条件, 可形成 H_6Y^{2+} 。两个氮原子类似于氨基结构, 羧基显酸性, 氨基显碱性,

乙酸盐酸性更强。 Y^{4-} 适应的 pH 范围比广, 可配位原子较多, 故 Y^{4-} 是 EDTA 络合常用作配体的形式。由经验公式

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a_4} + pK_{a_5}) \text{ 可得乙二胺四乙酸二钠水溶液的 } pH。$$

B. X 、 Y 、 Z 分别为 Si 、 C 、 H , 四甲基硅烷 $Si(CH_3)_4$ 为核磁标定物, 定其化学位移(ppm)为 0, 其相对分子质量为 88, 二氧六环的相对分子质量同为 88, 满足条件。

C.注意 $-pK_f$, 该值越大, 其结构就越稳定, K_f 越大。

D.需要列出质子平衡方程(Proton balance equation, PBE), 即质子守恒, 得出在 pK_{a_5} 点:

$$2c(OH^-) + c(HY^{3-}) + 3c(Y^{4-}) = 2c(H^+) + c(H_3Y^-) + 3c(H_4Y) + 5c(H_5Y^+) + 7c(H_6Y^{2+})$$

易得 $c(HY^{3-}) + 2c(OH^-) + 3c(Y^{4-}) > c(H_3Y^-) + 2c(H^+) + 3c(H_4Y)$;

$$\frac{n(H_6EDTA^{2+})}{n(EDTA^{4-})} = 1 \text{ 即该溶液为 } H_3Y^- \text{ 溶液, 列出 PBE, 得:}$$

$$c(H^+) + c(H_4Y) + 2c(H_5Y^+) + 3c(H_6Y^{2+}) = c(OH^-) + c(H_2Y^{2-}) + 2c(HY^{3-}) + 3c(Y^{4-})$$

H_3Y^- 溶液显碱性, 故 $c(H^+) < c(OH^-)$, 所以 $c(H_4Y) + 2c(H_5Y^+) + 3c(H_6Y^{2+}) > c(H_2Y^{2-}) + 2c(HY^{3-}) + 3c(Y^{4-})$;

下面给出求算 $c(HY^{3-}) > c(Y^{4-}) > c(H_2Y^{2-})$ 对应 pH 范围的过程:

对 $c(HY^{3-}) > c(Y^{4-}) > c(H_2Y^{2-})$ 同时除 $c(Y^{4-})$,

$$\text{得 } \frac{c(HY^{3-})}{c(Y^{4-})} > 1 > \frac{c(H_2Y^{2-})}{c(Y^{4-})}; \text{ 即 } \frac{c(HY^{3-})}{c(Y^{4-})} > 1, \quad \frac{c(H_2Y^{2-})}{c(Y^{4-})} < 1$$

$$\text{对 } \frac{c(HY^{3-})}{c(Y^{4-})} = \frac{c(HY^{3-})}{c(H^+)c(Y^{4-})} \cdot c(H^+) = \frac{c(H^+)}{K_{a_6}} > 1 \text{ 两边进行 } -\lg \text{ 操作,}$$

$$\text{得 } pH < pK_{a_6} = 10.37$$

$$\text{对 } \frac{c(H_2Y^{2-})}{c(Y^{4-})} = \frac{c(H_2Y^{2-})}{c(H^+)c(HY^{3-})} \cdot \frac{c(HY^{3-})}{c(H^+)c(Y^{4-})} \cdot c^2(H^+) = \frac{c^2(H^+)}{K_{a_5}K_{a_6}} < 1$$

$$\text{两边进行 } -\lg \text{ 操作, 得 } pH > \frac{pK_{a_5} + pK_{a_6}}{2} = 8.25$$

所以 $c(HY^{3-}) > c(Y^{4-}) > c(H_2Y^{2-})$ 的 pH 范围: $8.25 < pH < 10.37$

$$\text{同理, } c(H_2Y^{2-}) > c(H_3Y^-) > c(HY^{3-}) \text{ 的 pH 范围: } pK_{a_4} < pH < \frac{pK_{a_4} + pK_{a_5}}{2}$$

即 $c(H_2Y^{2-}) > c(H_3Y^-) > c(HY^{3-})$ 的 pH 范围: $2.69 < pH < 4.41$