

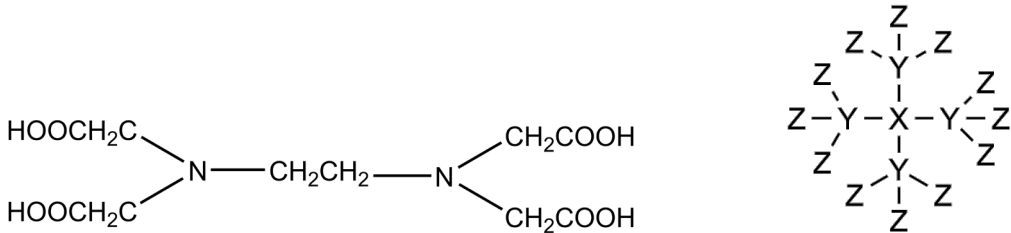
EDTA(乙二胺四乙酸, 简称为  $H_4Y$ , 结构如下所示),是分析化学滴定操作中常用的螯合剂, 其  $pK_a$  数据如下表所

示( $pK_a = -\lg(K_a)$ ),其中  $K = K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}$ 。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

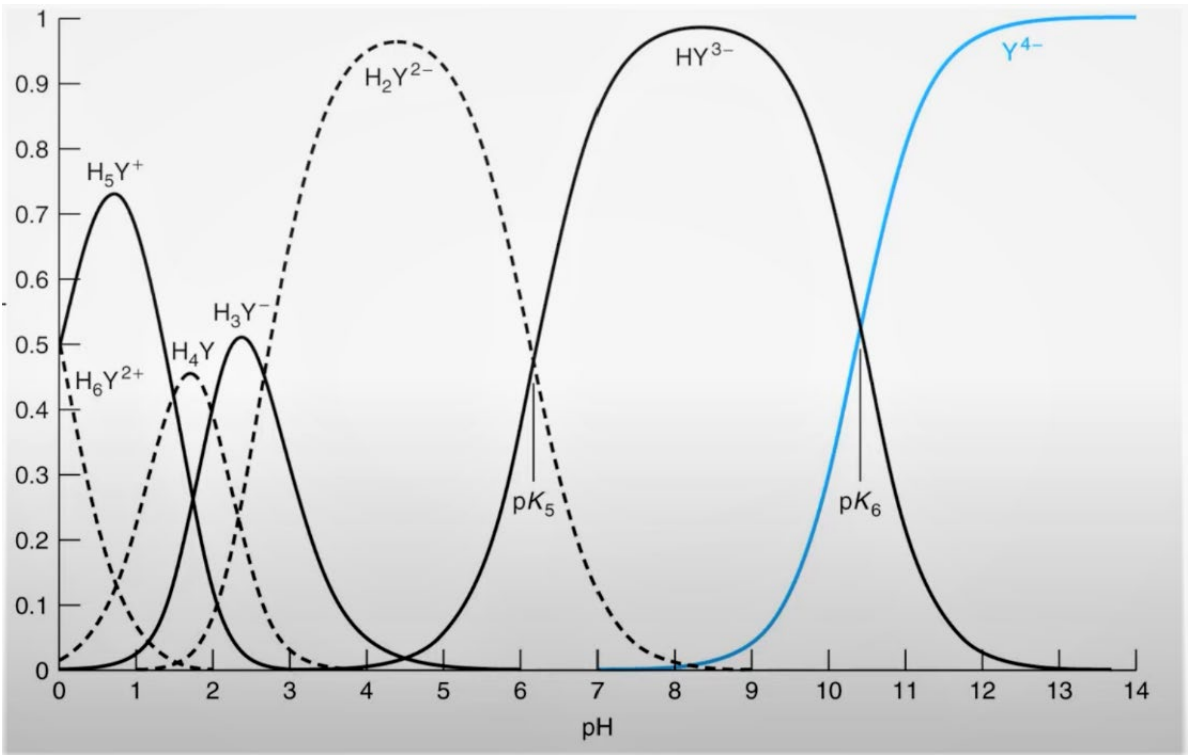
三种元素。EDTA 各组分的分布系数  $\delta$  随溶液  $pH$  的变化如图所示, (已知

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



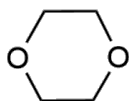
$M^{n+}$	$K^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Fe^{3+}$
$-pK_f$	0.80	8.79	10.65	16.5	25.10

$pK_{a_1}$	$pK_{a_2}$	$pK_{a_3}$	$pK_{a_4}$	$pK_{a_5}$	$pK_{a_6}$
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.  $pK_{a_5}$  点满足:  $c(HY^{3-}) + 2c(OH^-) + 3c(Y^{4-}) > c(H_3Y^-) + 2c(H^+) + 3c(H_4Y)$ ;

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

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:  $2.69 < pH < 4.41$ ;

用  $K_a$  及  $[H^+]$  表示  $\delta(EDTA)$ :

$$\delta(EDTA) = \frac{K_{a_1} K_{a_2} [H^+]^4}{[H^+]^6 + K_{a_1} [H^+]^5 + K_{a_1} K_{a_2} [H^+]^4 + K [H^+]^3 + K K_{a_4} [H^+]^2 + K K_{a_4} K_{a_5} [H^+] + K K_{a_4} K_{a_5} K_{a_6}}。$$

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,

乙酸基酸性更强。 $Y^{4-}$  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  $c(HY^{3-}) + 2c(OH^-) + 3c(Y^{4-}) > c(H_3Y^-) + 2c(H^+) + 3c(H_4Y)$ ;

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

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

$H_3Y^-$  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:  $2.69 < pH < 4.41$

下面给出用  $K_a$  及  $[H^+]$  表示  $\delta(EDTA)$  的思路:

给出未简化的形式表示  $\delta(EDTA)$ :

$$\delta(EDTA) = \frac{K_{a_1} K_{a_2} [H^+]^4}{[H^+]^6 + K_{a_1} [H^+]^5 + K_{a_1} K_{a_2} [H^+]^4 + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} [H^+]^3 + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} K_{a_4} [H^+]^2 + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} K_{a_4} K_{a_5} [H^+] + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} K_{a_4} K_{a_5} K_{a_6}}$$

可以进行类比, 比如  $\delta(EDTA^{4-})$ :

$$\delta(EDTA^{4-}) = \frac{K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} K_{a_4} K_{a_5} K_{a_6}}{[H^+]^6 + K_{a_1} [H^+]^5 + K_{a_1} K_{a_2} [H^+]^4 + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} [H^+]^3 + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} K_{a_4} [H^+]^2 + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} K_{a_4} K_{a_5} [H^+] + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} K_{a_4} K_{a_5} K_{a_6}}$$

下面给出二元酸  $H_2A$  推导  $\delta(H_2A)$  的过程:

$$\text{对于二元酸 } H_2A \begin{cases} H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^- \quad \dots \textcircled{1} \quad K_{a_1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \\ HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-} \quad \dots \textcircled{2} \quad K_{a_2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \end{cases}, \text{由定义可知 } \delta_{\text{总}} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}];$$

$$\text{由} \textcircled{1} \text{可知 } [HA^-] = \frac{K_{a_1} [H_2A]}{[H^+]}, \text{由} \textcircled{1} \textcircled{2} \text{可知 } [A^{2-}] = \frac{K_{a_1} K_{a_2} [H_2A]}{[H^+]^2},$$

$$\text{即 } \delta_{\text{总}} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] = [H_2A] + \frac{K_{a_1} [H_2A]}{[H^+]} + \frac{K_{a_1} K_{a_2} [H_2A]}{[H^+]^2} = [H_2A] \left( 1 + \frac{K_{a_1}}{[H^+]} + \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[H^+]^2} \right),$$

$$\text{则 } \delta(H_2A) = \frac{[H_2A]}{[H_2A] \left( 1 + \frac{K_{a_1}}{[H^+]} + \frac{K_{a_1} K_{a_2}}{[H^+]^2} \right)} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + K_{a_1} [H^+] + K_{a_1} K_{a_2}},$$

$$\text{亦可得出 } \delta(HA^-) = \frac{K_{a_1} [H^+]}{[H^+]^2 + K_{a_1} [H^+] + K_{a_1} K_{a_2}};$$

$$\text{推广至三元酸 } H_3PO_4, \text{亦可得出 } \delta(HPO_4^{2-}) = \frac{K_{a_1} K_{a_2} [H^+]}{[H^+]^3 + K_{a_1} [H^+]^2 + K_{a_1} K_{a_2} [H^+] + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3}};$$

观察规律, 则可得出:

$$\delta(EDTA) = \frac{K_{a_1} K_{a_2} [H^+]^4}{[H^+]^6 + K_{a_1} [H^+]^5 + K_{a_1} K_{a_2} [H^+]^4 + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} [H^+]^3 + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} K_{a_4} [H^+]^2 + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} K_{a_4} K_{a_5} [H^+] + K_{a_1} K_{a_2} K_{a_3} K_{a_4} K_{a_5} K_{a_6}}.$$

下面给出完整求算过程：

对于  $H_6Y^{2+}$  的分步电离及  $\delta_{\text{总}}$  如下：

$$\begin{cases} H_6Y^{2+} \rightleftharpoons H^+ + H_5Y^+ \quad \dots \textcircled{1} \quad K_{a_1} = \frac{[H^+][H_5Y^+]}{[H_6Y^{2+}]} & H_3Y^- \rightleftharpoons H^+ + H_2Y^{2-} \quad \dots \textcircled{4} \quad K_{a_4} = \frac{[H^+][H_2Y^{2-}]}{[H_3Y^-]} \\ H_5Y^+ \rightleftharpoons H^+ + H_4Y \quad \dots \textcircled{2} \quad K_{a_2} = \frac{[H^+][H_4Y]}{[H_5Y^+]} & H_2Y^{2-} \rightleftharpoons H^+ + HY^{3-} \quad \dots \textcircled{5} \quad K_{a_5} = \frac{[H^+][HY^{3-}]}{[H_2Y^{2-}]} \\ H_4Y \rightleftharpoons H^+ + H_3Y^- \quad \dots \textcircled{3} \quad K_{a_3} = \frac{[H^+][H_3Y^-]}{[H_4Y]} & HY^{3-} \rightleftharpoons H^+ + Y^{4-} \quad \dots \textcircled{6} \quad K_{a_6} = \frac{[H^+][Y^{4-}]}{[HY^{3-}]} \end{cases}$$

$$\delta_{\text{总}} = [H_6Y^{2+}] + [H_5Y^+] + [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$$

$$\text{由}\textcircled{1}\text{可知}[H_5Y^+] = \frac{K_{a_1}[H_6Y^{2+}]}{[H^+]}, \quad \text{由}\textcircled{1}\textcircled{2}\text{可知}[H_4Y] = \frac{K_{a_1}K_{a_2}[H_6Y^{2+}]}{[H^+]^2},$$

$$\text{由}\textcircled{1}\textcircled{2}\textcircled{3}\text{可知}[H_3Y^-] = \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}[H_6Y^{2+}]}{[H^+]^3}, \quad \text{由}\textcircled{1}\textcircled{2}\textcircled{3}\textcircled{4}\text{可知}[H_2Y^{2-}] = \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}[H_6Y^{2+}]}{[H^+]^4},$$

$$\text{由}\textcircled{1}\textcircled{2}\textcircled{3}\textcircled{4}\textcircled{5}\text{可知}[HY^{3-}] = \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}K_{a_5}[H_6Y^{2+}]}{[H^+]^5},$$

$$\text{由}\textcircled{1}\textcircled{2}\textcircled{3}\textcircled{4}\textcircled{5}\textcircled{6}\text{可知}[Y^{4-}] = \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}K_{a_5}K_{a_6}[H_6Y^{2+}]}{[H^+]^6}。 \text{所以:}$$

$$\begin{aligned} \delta_{\text{总}} &= [H_6Y^{2+}] + [H_5Y^+] + [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}] \\ &= [H_6Y^{2+}] + \frac{K_{a_1}[H_6Y^{2+}]}{[H^+]} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}[H_6Y^{2+}]}{[H^+]^2} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}[H_6Y^{2+}]}{[H^+]^3} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}[H_6Y^{2+}]}{[H^+]^4} \\ &\quad + \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}K_{a_5}[H_6Y^{2+}]}{[H^+]^5} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}K_{a_5}K_{a_6}[H_6Y^{2+}]}{[H^+]^6} \\ &= [H_6Y^{2+}] \left( 1 + \frac{K_{a_1}}{[H^+]} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{[H^+]^2} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}{[H^+]^3} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}}{[H^+]^4} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}K_{a_5}}{[H^+]^5} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}K_{a_5}K_{a_6}}{[H^+]^6} \right) \end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned} \delta(EDTA) &= \frac{[H_6Y^{2+}] \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{[H^+]^2}}{[H_6Y^{2+}] \left( 1 + \frac{K_{a_1}}{[H^+]} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}}{[H^+]^2} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}}{[H^+]^3} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}}{[H^+]^4} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}K_{a_5}}{[H^+]^5} + \frac{K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}K_{a_5}K_{a_6}}{[H^+]^6} \right)} \\ &= \frac{K_{a_1}K_{a_2}[H^+]^4}{[H^+]^6 + K_{a_1}[H^+]^5 + K_{a_1}K_{a_2}[H^+]^4 + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}[H^+]^3 + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}[H^+]^2 + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}K_{a_5}[H^+] + K_{a_1}K_{a_2}K_{a_3}K_{a_4}K_{a_5}K_{a_6}} \end{aligned}$$

证毕。