

基于副反应形成配合物浓度的计算公式及应用

叶存玲^{1,*}, 赵茜彤¹, 王洪芳¹, 王治科²

¹ 河南师范大学化学化工学院, 河南 新乡 453007

² 河南师范大学环境学院, 河南 新乡 453007

摘要: 配位滴定法, 常用的滴定剂为EDTA(Y), 体系中常存在各类副反应。本文从副反应系数(α)出发, 推导出达到化学计量点时, 基于配体Y与其他共存金属离子(N^{n+}), 或待测金属离子(M^{n+})与其他配体(L)等副反应形成配位比为1:1的NY或ML浓度的计算公式, 所得结果使该配合物浓度的计算问题得到简化。

关键词: 配位滴定法; 副反应系数; 普适公式

中图分类号: G64: O6

A Formula for the Calculation of Complex Concentrations Arising from Side Reactions and Its Applications

Cunling Ye^{1,*}, Xitong Zhao¹, Hongfang Wang¹, Zhike Wang²

¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, Henan Province, China.

² Institute of Environment, Henan Normal University, Xinxiang 453007, Henan Province, China.

Abstract: In complexometric titration, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), commonly referred to as Y, is the titrant of choice. This system often encompasses various side reactions. This paper derives a formula at the stoichiometric point, based on the side reaction coefficient (α), for calculating the concentration of NY or ML coordination compounds with a coordination ratio of 1:1, where NY represents the complex of ligand Y with coexisting metal ions (N^{n+}), and ML denotes the complex of the target metal ions (M^{n+}) with other ligands (L). The formulation significantly streamlines the computation of these complex concentrations.

Key Words: Complexometric titration; Side reaction coefficient; General formula

配位滴定法中常使用的滴定剂为乙二胺四乙酸二钠盐, 简称EDTA (Y), 由于其广泛的配位性, 滴定体系中除主反应外, 还存在各类副反应^[1-3], 其内容综合性强, 计算繁复。目前, 关于配位滴定法, 相关研究主要集中在教学方法的探索、教学案例的设计及滴定通式的推导等方面, 旨在帮助学生分析滴定体系中存在的各类副反应, 准确计算出化学计量点时 pM'_{sp} (或 pM_{sp})和终点误差等^[4-9]。对于配位滴定法中 pM'_{sp} 和终点误差等这些常规的计算问题, 经过适当的训练, 大多数学生能够掌握^[10-12]。然而, 如题目中涉及到由一些副反应所形成的配合物浓度的计算问题, 许多学生常常感觉无从下手。为此, 本文从学生普遍熟悉的副反应系数的定义式出发, 分别从配体(Y)的副反应和待测金属离子(M^{n+})的副反应两个方面, 推导出了配位滴定法中基于副反应所形成配位比为1:1的配合物

收稿: 2023-10-10; 录用: 2023-11-22; 网络发表: 2023-12-05

*通讯作者, Email: ycl@htu.edu.cn

基金资助: 河南师范大学研究生教育改革与质量提升工程项目(XY2023ZX02); 河南省高等教育教学改革研究与实践项目(学位与研究生教育, 2021SJGLX208Y)

浓度的普适计算公式, 使该配合物浓度的计算问题得到简化。笔者在课堂的教学过程中利用这一思路解决由副反应形成的配合物浓度的计算问题, 收到了比较好的教学效果。

1 配体Y与共存金属离子形成配合物的浓度计算

配体Y在配位滴定体系中的副反应主要有两种: 即 H^+ 引起的酸效应($\alpha_{Y(H)}$)和共存金属离子(N^{n+})引起的共存离子效应($\alpha_{Y(N)}$)^[1]。 M^{n+} 的副反应为 M^{n+} 与其他配体L发生配位反应引起的配位效应(α_M)。下面讨论当主配位反应达到化学计量点时, 体系中 $[NY]_{sp}$ 浓度计算。如配体Y与体系中共存的金属离子 N^{n+} 发生下述副反应(Eq. 1), 且形成配位比为1:1的NY配合物:



从 $\alpha_{Y(N)}$ 的定义式得到:

$$\alpha_{Y(N)} = \frac{[Y] + [NY]}{[Y]} = 1 + \frac{[NY]}{[Y]} = 1 + K_{NY}[N] \quad (1)$$

在化学计量点时, 由(1)式可得

$$\frac{[NY]_{sp}}{[Y]_{sp}} = K_{NY}[N]_{sp} \quad (2)$$

式中 $[NY]_{sp}$ 、 $[N]_{sp}$ 和 $[Y]_{sp}$ 分别为化学计量点时各物质相应的浓度, K_{NY} 为 N^{n+} 与Y形成的配合物的稳定常数。由(2)式可得

$$[NY]_{sp} = K_{NY}[N]_{sp} [Y]_{sp} \quad (3)$$

化学计量点时 $[N]_{sp}$ 的浓度往往是已知的, K_{NY} 可以通过《分析化学手册》查找到, 所以, 只要计算出化学计量点时 $[Y]_{sp}$ 的浓度, 就可以计算出化学计量点时体系中 $[NY]_{sp}$ 的浓度。一般来说, 对于配位反应(Eq. 2)



如果配体Y与金属离子 M^{n+} 都存在副反应, 且不考虑配合物MY的副反应, 则^[2]

$$K'_{MY} = \frac{[MY]_{sp}}{[M']_{sp}[Y']_{sp}} \quad (4)$$

在化学计量点时, 体系中 $[M']_{sp}$ 和 $[Y']_{sp}$ 由MY的解离决定的。所以, 此时 $[M']_{sp} = [Y']_{sp}$ 。也就是说, 通过计算 $[M']_{sp}$ 可以得到 $[Y']_{sp}$, 即

$$pY'_{sp} = pM'_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K'_{MY} + pc_M^{sp}) \quad (5)$$

其中,

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg \alpha_Y - \lg \alpha_M \quad (6)$$

而 $[Y']_{sp}$ 与 $[Y]_{sp}$ 之间的关系通过配体Y的总副反应系数 α_Y 联系起来, 即^[2]

$$\alpha_Y = \frac{[Y']_{sp}}{[Y]_{sp}} \quad (7)$$

$$pY_{sp} = pY'_{sp} + \lg \alpha_Y \quad (8)$$

由(5)式和(8)式得到

$$pY_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K'_{MY} + pc_M^{sp}) + \lg \alpha_Y \quad (9)$$

整理得到

$$[Y]_{sp} = \frac{c_M^{sp/2}}{K'_{MY} \cdot \alpha_Y} \quad (10)$$

将(10)式代入(3)式得到

$$[\text{NY}]_{\text{sp}} = K_{\text{NY}} \cdot [\text{N}]_{\text{sp}} \cdot \frac{c_{\text{M}}^{\text{sp}2}}{K'_{\text{MY}} \cdot \alpha_{\text{Y}}} \quad (11)$$

式(11)就是化学计量点时配体Y与其他共存金属离子 N^{n+} 形成配位比为1:1配合物NY的浓度计算公式。

另一种情况是,如果题目的已知条件仅给出了 $\alpha_{\text{Y(N)}}$,没有给出 K_{NY} 和 $[\text{N}]_{\text{sp}}$,此时可直接从 $\alpha_{\text{Y(N)}}$ 的定义式(1)计算得到化学计量点时的 $[\text{NY}]_{\text{sp}}$ 。

由式(1)得,

$$\alpha_{\text{Y(N)}} = 1 + \frac{[\text{NY}]_{\text{sp}}}{[\text{Y}]_{\text{sp}}} \quad (12)$$

即

$$[\text{NY}]_{\text{sp}} = (\alpha_{\text{Y(N)}} - 1) \cdot [\text{Y}]_{\text{sp}} \quad (13)$$

将(10)式代入(13)式得

$$[\text{NY}]_{\text{sp}} = \frac{(\alpha_{\text{Y(N)}} - 1) \cdot c_{\text{M}}^{\text{sp}2}}{K'_{\text{MY}} \cdot \alpha_{\text{Y}}} \quad (14)$$

式(14)为化学计量点时, $\alpha_{\text{Y(N)}}$ 已知而 K_{NY} 和 $[\text{N}]_{\text{sp}}$ 未知情况下,共存金属离子 N^{n+} 与配体Y形成配合物NY的浓度计算公式。

需要指出的是,当体系中有2种或2种以上的共存金属离子时,满足配体Y与共存金属离子 N^{n+} 形成配位比为1:1的NY配合物,计算在化学计量点时任一种共存金属离子与配体Y形成的配合物的浓度,式(11)同样是成立的。

2 金属离子 M^{n+} 与其他配体形成配合物的浓度计算

当体系中存在其他的配体L,待测金属离子 M^{n+} 与其他配体L发生Eq. 3的副反应。为简便计算,假定金属离子 M^{n+} 与配体L形成配位比为1:1配合物ML,当主配位反应达到化学计量点时,推导体系中 $[\text{ML}]_{\text{sp}}$ 的浓度。同样地,从 $\alpha_{\text{M(L)}}$ 的定义式入手,得到^[11]



$$\alpha_{\text{M(L)}} = \frac{[\text{M}] + [\text{ML}]}{[\text{M}]} = 1 + \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}]} = 1 + K_{\text{ML}}[\text{L}] \quad (15)$$

在化学计量点时,由(15)式可得

$$\frac{[\text{ML}]_{\text{sp}}}{[\text{M}]_{\text{sp}}} = K_{\text{ML}}[\text{L}]_{\text{sp}} \quad (16)$$

式中 $[\text{ML}]_{\text{sp}}$ 、 $[\text{M}]_{\text{sp}}$ 和 $[\text{L}]_{\text{sp}}$ 分别为化学计量点时各物质相应的浓度, K_{ML} 为 M^{n+} 与L形成的配合物的稳定常数。由(16)式可得

$$[\text{ML}]_{\text{sp}} = K_{\text{ML}}[\text{M}]_{\text{sp}}[\text{L}]_{\text{sp}} \quad (17)$$

化学计量点时 $[\text{L}]_{\text{sp}}$ 和 K_{ML} 是往往是已知的,所以,只要计算出化学计量点时 $[\text{M}]_{\text{sp}}$ 的浓度,就可以得到 $[\text{ML}]_{\text{sp}}$ 的浓度。

如果在此配位滴定体系中, M^{n+} 存在副反应,总副反应系数为 α_{M} ,配体Y也存在副反应,总副反应系数为 α_{Y} ,可知^[1]

$$\text{pM}'_{\text{sp}} = \frac{1}{2} (\lg K'_{\text{MY}} + \text{pc}_{\text{M}}^{\text{sp}}) \quad (18)$$

其中, $\lg K'_{\text{MY}}$ 如(6)式所示。

而 $[\text{M}']_{\text{sp}}$ 与 $[\text{M}]_{\text{sp}}$ 之间的关系通过 M^{n+} 的总副反应系数 α_{M} 联系起来,即

$$\alpha_M = \frac{[M']_{sp}}{[M]_{sp}} \quad (19)$$

$$pM_{sp} = pM'_{sp} + \lg\alpha_M \quad (20)$$

由式(18)和(20)得到

$$pM_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K'_{MY} + pc_M^{sp}) + \lg\alpha_M \quad (21)$$

整理得

$$[M]_{sp} = \frac{c_M^{sp\frac{1}{2}}}{K'_{MY\frac{1}{2}} \cdot \alpha_M} \quad (22)$$

将(22)式代入(17)式得到

$$[ML]_{sp} = K_{ML} \cdot [L]_{sp} \cdot \frac{c_M^{sp\frac{1}{2}}}{K'_{MY\frac{1}{2}} \cdot \alpha_M} \quad (23)$$

式(23)就是化学计量点时金属离子 M^{n+} 与其他配体L形成配位比为1:1的配合物ML的浓度计算公式。

特殊的情况下,如果题目的已知条件仅给出了 $\alpha_{M(L)}$,没有给出 K_{ML} 和 $[L]_{sp}$,此时可直接从 $\alpha_{M(L)}$ 的定义式(15)计算得到。即

$$\alpha_{M(L)} = 1 + \frac{[ML]_{sp}}{[M]_{sp}} \quad (24)$$

即

$$[ML]_{sp} = (\alpha_{M(L)} - 1) \cdot [M]_{sp} \quad (25)$$

由式(22)和(25)得到

$$[ML]_{sp} = \frac{(\alpha_{M(L)} - 1) \cdot c_M^{sp\frac{1}{2}}}{K'_{MY\frac{1}{2}} \cdot \alpha_M} \quad (26)$$

式(26)就是化学计量点时, $\alpha_{M(L)}$ 已知而 K_{ML} 和 $[L]_{sp}$ 未知情况下,金属离子 M^{n+} 与其他配体L形成配位比为1:1的配合物ML的浓度计算公式。

3 应用

【例1】于pH=5.5时,用 $2.000 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA滴定 $2.000 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Zn^{2+} 和 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Mg^{2+} 的混合溶液中的 Zn^{2+} 。计算化学计量点时 MgY 的浓度。已知pH=5.5时, $\lg\alpha_{Y(H)} = 5.51$, $\lg K_{ZnY} = 16.50$, $\lg K_{MgY} = 8.70$ [13]。

解:

$$\begin{aligned} \text{pH} = 5.5 \text{ 时, } \alpha_{Y(H)} &= 10^{5.51} \\ \alpha_{Y(N)} &= 1 + K_{MgY}[\text{Mg}] = 1 + 10^{8.70} \times \frac{0.20}{2} \approx 10^{7.70} \end{aligned} \quad (27)$$

$$\alpha_Y = \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)} - 1 = 10^{5.51} + 10^{7.70} - 1 \approx 10^{7.70}$$

$$\lg K'_{ZnY} = \lg K_{ZnY} - \lg\alpha_Y = 16.50 - 7.70 = 8.80$$

将 $\lg K_{MgY} = 8.70$, $[\text{Mg}]_{sp} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c_{Zn}^{sp} = 1.000 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\lg K'_{ZnY} = 8.80$ 代入公式(11)得

$$[\text{MgY}]_{sp} = K_{MgY} \cdot [\text{Mg}]_{sp} \cdot \frac{c_{Zn}^{sp\frac{1}{2}}}{K'_{ZnY\frac{1}{2}} \cdot \alpha_Y} = 10^{8.70} \times 0.10 \times \frac{\sqrt{1.000 \times 10^{-2}}}{\sqrt{10^{8.80} \times 10^{7.70}}} = 10^{-5.40} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

【例2】在pH=10含有酒石酸盐(L)的氨性缓冲溶液中,用0.02000 mol·L⁻¹ EDTA滴定同浓度的Pb²⁺。已知lgK_{PbY} = 18.04, 化学计量点时lgα_{Y(H)}} = 0.45, lgα_{Pb(OH)}} = 2.70, lgα_{Pb(L)}} = 2.80 (Pb²⁺与L形成1:1配合物)。计算化学计量点时PbL的浓度。

解:

$$\text{pH} = 10 \text{ 时, } \alpha_{Y(H)} = 10^{0.45}$$

$$\alpha_{Pb} = \alpha_{Pb(OH)} + \alpha_{Pb(L)} - 1 = 10^{2.70} + 10^{2.80} - 1 = 10^{3.05}$$

$$\lg K'_{PbY} = \lg K_{PbY} - \lg \alpha_{Y(H)} - \lg \alpha_{Pb} = 18.04 - 0.45 - 3.05 = 14.54$$

从题目已知条件看出lgα_{Pb(L)}} = 2.80, K_{PbL}和[L]_{sp}是未知的,故可直接用式(26)进行计算。

$$[\text{PbL}]_{\text{sp}} = \frac{(\alpha_{Pb(L)} - 1) \cdot c_{\text{Pb}}^{\text{sp} \frac{1}{2}}}{K'_{PbY} \cdot \alpha_{Pb}} = \frac{(10^{2.80} - 1) \times 0.01000^{\frac{1}{2}}}{(10^{14.54})^{\frac{1}{2}} \times 10^{3.05}} = 10^{-8.52} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

需要指出的是,例1用式(11)计算出的[MgY]_{sp}浓度值与传统方法根据化学计量点时体系中的配位平衡关系(ZnY + Mg²⁺ ⇌ MgY + Zn²⁺)推导出的式(27)计算的结果一致^[13]。课堂教学实践表明,本方法提供的解题思路更容易为学生理解和掌握。

$$[\text{MgY}]_{\text{sp}} = \sqrt{\frac{K'_{\text{MgY}}}{K'_{\text{ZnY}}} \cdot c_{\text{Zn}}^{\text{sp}} \cdot c_{\text{Mg}}^{\text{sp}}} \quad (28)$$

4 结语

本文提出了从配体(Y)与其他共存金属离子(N^{m+})的副反应系数α_{Y(N)}}或金属离子(Mⁿ⁺)与其他配体(L)的副反应系数α_{M(L)}}的定义式出发,推导出化学计量点时形成[NY]_{sp}或[ML]_{sp}的计算公式,尤其适用于复杂配位体系中基于副反应形成配位比为1:1的配合物浓度的定量计算。该思路的优点在于将计算[NY]_{sp}或[ML]_{sp}转化为计算常规的参数K'_{MY}, α_M和α_Y,简化了计算过程,提高了学生利用副反应系数的概念处理复杂问题的能力。

参 考 文 献

- [1] 武汉大学. 分析化学(上册). 第6版. 北京: 高等教育出版社, 2016: 181-200.
- [2] 陈兴国, 何疆, 陈宏丽, 陈永雷. 分析化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2021: 153-174.
- [3] 王丛, 孙晓婷, 周文婷, 袁小航. 大学化学, 2023, 38 (2), 71.
- [4] 柳玉英, 王平, 刘青, 蔺红桃. 大学化学, 2016, 31 (9), 43.
- [5] 甘峰. 大学化学, 2021, 36 (4), 2005008.
- [6] 赵宏伟, 槐佳孟, 王泽, 陈霞. 大学化学, 2022, 37 (12), 2111067.
- [7] 苏铁军. 化学教育(中英文), 2021, 42 (4), 51.
- [8] 韦源青. 大学化学, 2021, 36 (4), 2005008.
- [9] 甘峰. 大学化学, 2007, 22 (5), 54.
- [10] 邵利民. 化学通报, 2017, 80 (3), 307.
- [11] 邵利民. 分析化学. 北京: 科学出版社, 2016: 93-110.
- [12] 岳宣峰, 张智娟, 张延妮. 大学化学, 2016, 31 (8), 89.
- [13] 武汉大学《定量分析习题精解》编写组. 定量分析习题精解. 北京: 科学出版社, 1999: 118.