1. 计算 pH=5.0 时 EDTA 的酸效应系数 Y(H) 。若此时 EDTA 各种存在形式的总浓度为

解:
$$_{Y(H)} = 1 + _{1}[H^{+}] + _{2}[H^{+}]^{2} + _{3}[H^{+}]^{3} + _{4}[H^{+}]^{4} + _{4}[H^{+}]^{4} + _{5}[H^{+}]^{5} + _{6}[H^{+}]^{6}$$

$$= 1 + 10^{10.26} \times 10^{-5} + 10^{10.26+6.16} \times (10^{-5.0})^{2} + \dots + 10^{10.26+6.16+2.67+2.0+1.6+0.9} \times (10^{-5.0})^{6}$$

$$= 2.8 \times 10^{6}$$

$$[Y^{4-}] = \frac{[Y]}{\alpha_{Y(H)}} = \frac{0.0200}{2.8 \times 10^6} = 7 \times 10^{-9} \text{mol.} L^{-1}$$

$$(7.1 \times 10^{-9} \text{mol} \cdot L^{-1})$$

2. pH=5 时, Zn^{2+} 和 EDTA 配合物的条件稳定常数是多少?假设 Zn^{2+} 和 EDTA 的浓度皆为 2×10^{-2} mol·L⁻¹(不考虑羟基配位等副反应)。pH=5 时,能否用 EDTA 标准溶液滴定 Zn^{2+} ?

解:
$$\log K_{ZnY}$$
=16.50 pH=5 时, $\log_{\alpha Y}(H)$ =6.45

 $\log \text{ K'}_{\text{ZnY}} = 16.50 - 6.45 = 10.05$

 K_{ZnY} =10^{10.05}

log cK'_{ZnV} log 10⁻²×10^{10.05}=8.05 > 6 ∴能用 EDTA 标准溶液滴定 Zn²⁺

$$(K_{Z_{\rm DV'}} = 10^{10.05})$$

3. 假设 Mg^{2+} 和 EDTA 的浓度皆为 2×10^{-2} mol • L^{-1} ,在 pH=6 时, Mg^{2+} 与 EDTA 配合物的条件稳定常数是多少(不考虑羟基配位等副反应)? 并说明在此 pH 下能否用 EDTA 标准溶液滴定 Mg^{2+} 。如不能滴定,求其允许的最小 pH。

解:
$$\log K_{MgY}$$
=8.69 pH=6 时, $\log_{\alpha Y} (H)$ =4.65

 $\log \text{ K'}_{\text{MgY}} = 8.69 - 4.65 = 4.04$

 $K_{\text{MoY}} = 10^{4.04}$

 $\log_{~\alpha Y~(H)} = \log~K_{MgY}\text{--}8\text{--}8.69\text{--}8\text{--}0.69$

查得log ay (H) —pH 曲线, log ay (H) =0.69 对应 pH=9.6

 $(10^{4.04}, 9.6)$

4. 试求以 EDTA 滴定浓度各为 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 溶液时所允许的最小 pH。

解:
$$Fe^{3+}$$
: $log_{qY}(H) = log_{qY}(H) = 17.1$

查得log _{αY (H)} —pH 曲线, log _{αY (H)} =17.1,对应 pH=1.2

同理得: 对于 Fe²⁺:log _{aY (H)} =14.3-8=6.3,对应 pH=5.1

(1.2, 5.1)

5. 计算用 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{EDTA}$ 标准溶液滴定同浓度的 Cu^{2+} 离子溶液时的适宜酸度范围。

解: 最低 pH: $\log_{\alpha Y}$ (H) = $\log_{\alpha Y}$ K_{CuY}-8=18.8-8=10.80

查表得: pH=2.9

最高 pH:

$$[OH^{-}] = \sqrt{\frac{K_{SP,Cu(OH)_2}}{[Cu^{2+}]}} = \sqrt{\frac{2.2 \times 10^{-20}}{0.0200}}$$

 \therefore pOH=8.98 pH=14-8.98=5.0

适宜酸度范围:2.9~5.0

 $(2.9 \sim 5.1)$

6. 在 pH=10 的 NH₃-NH₄Cl 的缓冲溶液中,游离的 NH₃浓度为 0.1 mol • L⁻¹,用 0.01

mol • L⁻¹EDTA 滴定 0.01 mol • L⁻¹Zn²⁺。计算: (1) lg _{Zn(NH₃)}; (2) lgK'_{ZnY}; (3) 化学计量点时 pZn。

已知: pH =10.0,Zn²⁺的 NH₃ 配合物的各累积常数为: lg β_1 =2.27; lg β_2 =4.61; lg β_3 =7.01; lg β_4 =9.06; lg $\alpha_{Zn(OH)}$ = 2.4; lg $\alpha_{Y(H)}$)= 0.45

解:
$$(1)_{\alpha_{\text{Zn(NH_3)}} = 1 + [\text{NH}_3]\beta_1 + [\text{NH}_3]^2\beta_2 + [\text{NH}_3]^3\beta_3 + [\text{NH}_3]^4\beta_4}$$

= $1 + 0.1 \times 10^{2..27} + (0.1)^2 \times 10^{4.61} + (0.1)^3 \times 10^{7.01} + (0.1)^4 \times 10^{9.06}$
= $10^{5.10}$
 $\log_{\text{Zn(NH_3)}} = 5.10$

(2) pH = 10.0 时
$$\alpha_{\rm Zn} = \alpha_{\rm Zn(NH_3)} + \alpha_{\rm Zn(OH)} - 1 = 10^{5.10} + 10^{2.4} - 1 = 10^{5.1}$$
 所以 $\lg K_{\rm ZnY}' = \lg K_{\rm ZnY} - \lg_{\rm Y(H)} - \lg_{\rm Zn} = 16.50 - 0.45 - 5.1 = 10.95$

(3) 计量点时: Zn^{2+} 几乎与 EDTA 完全配位, $[ZnY] = 5.00 \times 10^{-3} mol \bullet L^{-1}$

$$K_{\text{R}}' = \frac{[ZnY]}{[Zn^{2+}][Y']} \qquad [Zn^{2+}] = \sqrt{\frac{[ZnY]}{K_{\text{R}}'}} = \sqrt{\frac{5.00 \times 10^{-3}}{10^{10.95}}} = 2.37 \times 10^{-7} \, \text{mol} \bullet L^{-1}$$

$$pZn=6.62$$

(5.25, 8.40, 5.20)

7. 在含有 $0.01 \text{ mol·L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$ 和 $0.01 \text{ mol·L}^{-1} \text{Al}^{3+}$ 的试液中,用 $0.010 \text{ mol·L}^{-1} \text{ EDTA}$ 能否选择性的滴定 Zn^{2+} ? 若加入 NH_4F ,使[F]为 0.27 mol·L^{-1} ,调节溶液 pH 为 5.5,以二甲酚橙作指示剂,用 $0.010 \text{ mol·L}^{-1} \text{ EDTA}$ 滴定 Zn^{2+} ,能否准确滴定?终点误差为多少?

已知 Al^{3+} 的氟配合物的各累积常数 $lg \beta_{1} \sim lg \beta_{6}$ 为: 6.1、11.15、15.0、17.7、19.4、19.7; $lg K_{2nln}^{'}=5.7$

解: 查附录知, $\lg K_{ZnY}$ =16.50, $\lg K_{AIY}$ =16.30, $\Delta \lg K$ =0.20<5。因此,不能分别滴定,即不能选择性滴定 \mathbf{Zn}^{2^+} 。

加 入 NH₄F 后 , a 。

pH 为 5.5,
$$\lg a_{Y(H)} = 5.69$$
, $\lg K'_{ZnY} = \lg K_{ZnY} - \lg a_{Y(H)} = 16.50 - 5.69 = 10.81$,

[M']_{sp} = [Y']_{sp} =
$$\sqrt{\frac{c_{\rm M}^{\rm sp}}{K_{\rm MY}'}}$$
 = 2.78*10⁻⁷, pM_{sp} = 6.56, pM_{ep} = 5.70, \triangle pM = pM_{ep} - pM_{sp} = -0.86

$$E_{\rm t} = \frac{10^{\rm pM} - 10^{\rm rpM}}{\sqrt{c_{\rm M}^{\rm sp} K_{\rm MY}'}} = -0.04\%$$

$$\stackrel{\text{\(\text{\text{$\sigma_{\rm m}^{\sigma_{\rm m}^{\sigma_$$

8. 计算在 pH = 10.0 时,用 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定 20.00 mL 同浓度的 Ca^{2+} 时,滴定 百分数为 50%、100%、200% 时的 pCa?

解: pH,
$$\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 0.45$$
, $\lg K_{\text{CaY}} = 10.69$, $\lg K'_{\text{CaY}} = 10.69 - 0.45 = 10.24$

$$[\operatorname{Ca}^{2+}] = \frac{[\operatorname{CaY}]}{[Y] * K'},$$

滴定百分数为 50%, [Ca²⁺]=0.500*0.0100*20.00/30.00=0.0033, pM=2.48;

滴定百分数为 100%,[Ca²⁺]=
$$\sqrt{\frac{C'_{CaYsp}}{K'_{CaY}}} = \sqrt{\frac{0.005}{10^{10.24}}} = 5.36*10^{-7}$$
,pM=6.27;

滴定百分数为 200%,
$$[Ca^{2+}] = \frac{[CaY]}{[Y]*K'} = \frac{0.0100*20.00/60.00}{0.0100*10^{10.24}*20.00/60.00} = 5.75 \times 10^{-11}$$
,

pM = 10.24. 答:

9. 用纯 Zn 标定 EDTA 溶液, 若称取的纯 Zn 粒为 0.1712 克, 用 HCl 溶液溶解后转移入 250mL 容量瓶中,稀释至标线。吸取该锌标准溶液 25.00mL, 用 EDTA 溶液滴定,消耗 24.05mL, 计算 EDTA 溶液的准确浓度。

解:
$$c_{EDTA} = \frac{n}{v} = \frac{w_{Zn} / Mr_{Zn} * 25.00 / 250.0}{25.00 / 1000} = \frac{0.1712 / 65.409 * 25.00 / 250.0}{24.05 / 1000} = 0.01088$$
 (mol/L) 答:

 $(0.01088 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$

- 10. 称取 0.1005g 纯 CaCO₃,溶解后,用容量瓶配成 100mL溶液。吸取 25mL,在 pH >12 时,用钙指示剂指示终点,用 EDTA 标准溶液滴定,用去 24.90mL。试计算:
 - (1) EDTA 溶液的浓度;
 - (2) 每毫升 EDTA 溶液相当于多少克 ZnO、 Fe_2O_3 。

解: (1)
$$C_{EDTA} \times V_{EDTA} = \frac{m_{CaCO_3}}{M_{CaCO_3}} \times 1000$$

代入数据得: $C_{FDT4} = 0.01008 \text{mol.} L^{-1}$

 $(2)T_{ZnO/EDTA} = C_{EDTA} \times M_{ZnO} \times 10^{-3} = 0.01008 \times 81.39 \times 10^{-3}$ =0.0008205g.mL⁻¹

 $T_{\text{Fe2O3/EDTA}} = 1/2 \times C_{\text{EDTA}} \times M_{\text{Fe2O3}} \times 10^{-3} = (0.01008 \times 159.7 \times 10^{-3})/2$ =0.0008048g.mL⁻¹

每毫升 EDTA 溶液相当于 0.0008205g ZnO 和 0.0008048gFe₂O₃

(0.1008; 0.008204gZnO, 0.008048gFe₂O₃)

11. 用配位滴定法测定氯化锌(ZnCl₂)的含量。称取 0.2500g 试样,溶于水后,稀释至 250 mL, 吸取 25.00mL, 在 pH=5~6 时, 用二甲酚橙作指示剂, 用 0.01024 mol·L-1EDTA 标准溶液滴定,用去 17.61mL。计算试样中含 ZnCl₂的质量分数。

解:

$$\omega_{ZnCl2} = \frac{0.01024 \times 17.61 \times 136.30}{0.2500 \times 1000 \times \frac{25.00}{250}} \times 100\% = 98.31\%$$

(98.31%)

12. 称取 1.032g 氧化铝试样,溶解后,移入 250mL 容量瓶,稀释至刻度。吸取 25.00mL, 加入 $T_{\mathrm{Al_2O_3}}$ =1.505mg•mL $^{-1}$ 的 EDTA 标准溶液 10.00mL,以二甲酚橙为指示剂,用 $\mathrm{Zn}(\mathrm{Ac})_2$ 标准溶液进行返滴定,至红紫色终点,消耗 Zn(Ac)。标准溶液 12.20mL。已知 1mLZn(Ac)。 溶液相当于 0.6812mL EDTA 溶液。求试样中 Al_2O_3 的质量分数。

解:
$$\omega_{Al_20_3} = \frac{(10.00 - 12.20 \times 0.6812) \times 1.505}{1.032 \times 1000 \times \frac{25.00}{250}} \times 100\% = 2.46\%$$
(2.46%)

- 13. 用 0.01060mol L⁻¹EDTA 标准溶液滴定水中钙和镁的含量,取 100.0mL 水样,以 铬黑 T 为指示剂, 在 pH = 10 时滴定, 消耗 EDTA 31.30mL。另取一份 100.0mL 水样, 加 NaOH 使呈强碱性,使 Mg^{2+} 成 $Mg(OH)_2$ 沉淀,用钙指示剂指示终点,继续用 EDTA 滴定,消耗 19.20mL。计算:
 - (1) 水的总硬度(以 CaCO₃ mg L⁻¹表示);
 - (2) 水中钙和镁的含量(以 CaCO₃ mg L⁻¹ 和 MgCO₃ mg L⁻¹ 表示)。

解: (1)总硬度 =
$$\frac{31.30 \times 0.01060 \times 100.09}{100.0 \times 10^{-3}} = 332.1 mg.L^{-1}$$

(2) $\omega_{Ca} = \frac{19.2 \times 0.01060 \times 100.09}{100.0 \times 10^{-3}} = 203.7 mg.L^{-1}$
 $\omega_{Mg} = \frac{(31.30 - 19.20) \times 0.01060 \times 84.30}{100.0 \times 10^{-3}} = 108.1 mg.L^{-1}$

 $(332.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}; 203.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}, 108.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})$

14. 分析含铜、锌、镁合金时, 称取 0.5000g 试样, 溶解后用容量瓶配成 100mL 试液。 吸取 25.00mL,调至 pH=6,用 PAN 作指示剂,用 0.05000 mol • L-1EDTA 标准溶液滴定铜 和锌,用去 37.30mL。另外又吸取 25.00mL 试液,调至 pH=10,加 KCN 以掩蔽铜和锌,用 同浓度 EDTA 溶液滴定 Mg²⁺,用去 4.10mL,然后再滴加甲醛以解蔽锌,又用同浓度 EDTA 溶液滴定,用去13.40mL。计算试样中铜、锌、镁的质量分数。

解:
$$\omega_{Cu} = \frac{0.05000 \times 13.40 \times 63.55}{0.5000 \times 1000 \times \frac{25.00}{100}} \times 100\% = 60.75\%$$

$$\omega_{Zn} = \frac{0.05000 \times 13.40 \times 65.39}{0.5000 \times 1000 \times \frac{25.00}{100}} \times 100\% = 35.05\%$$

$$\omega_{Mg} = \frac{0.05000 \times 4.10 \times 24.30}{0.5000 \times 1000 \times \frac{25.00}{100}} \times 100\% = 3.99\%$$

(60.75%, 35.05%, 3.99%)

15. 称取含 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 试样 0.2015g,溶解后,在 pH=2.0 时以磺基水杨酸为指示剂,加热至 50℃左右,以 0.02008 $mol \cdot L^{-1}$ 的 EDTA 滴定至红色消失,消耗 EDTA15.20mL。然后加入上述 EDTA 标准溶液 25.00mL,加热煮沸,调节 pH=4.5,以 PAN 为指示剂,趁热用 0.02112 $mol \cdot L^{-1}Cu^{2+}$ 标准溶液返滴定,用去 8.16mL。计算试样中 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 的质量分数。

解:
$$\omega_{Fe_2O_3} = \frac{0.02008 \times 15.20 \times 159.69}{2 \times 0.2015 \times 1000} \times 100\% = 12.09\%$$

$$\omega_{Al_2O_3} = \frac{(0.02008 \times 25.00 - 0.02112 \times 8.16) \times 101.96}{2 \times 0.2015 \times 1000} \times 100\% = 8.34\%$$

(12.09%, 8.34%)

16. 分析含铅、铋和镉的合金试样时,称取试样 1.936g,溶于 HNO_3 溶液后,用容量瓶配成 100.0mL 试液。吸取该试液 25.00mL,调至 pH 为 1,以二甲酚橙为指示剂,用 $0.02479mol \cdot L^{-1}EDTA$ 溶液滴定,消耗 25.67mL,然后加六次甲基四胺缓冲溶液调节 pH=5,继续用上述 EDTA 滴定,又消耗 EDTA 24.76mL。加入邻二氮菲,置换出 EDTA 配合物中的 Cd^{2+} ,然后用 0.02174 $mol \cdot L^{-1}Pb(NO_3)_2$ 标准溶液滴定游离 EDTA,消耗 6.76mL。计算合金中铅、铋和镉的质量分数。

解:
$$\omega_{Pb} = \frac{(0.02479 \times 24.76 - 0.02174 \times 6.76) \times 207.2}{1.936 \times 1000 \times \frac{25.00}{100}} \times 100\% = 19.99\%$$

$$\omega_{Bi} = \frac{0.02479 \times 25.67 \times 208.98}{1.936 \times 1000 \times \frac{25.00}{100}} \times 100\% = 27.48\%$$

$$0.02174 \times 6.76 \times 112.4 \times 100\% = 27.41\%$$

$$\omega_{Cd} = \frac{0.02174 \times 6.76 \times 112.4}{1.936 \times 1000 \times \frac{25.00}{100}} \times 100\% = 3.41\%$$

(19.98%, 27.48%, 3.41%)

17. 称取含锌、铝的试样 0.1200g,溶解后,调至 pH 为 3.5,加入 50.00 mL 0.02500 mol • L⁻¹EDTA 溶液,加热煮沸,冷却后,加醋酸缓冲溶液,此时 pH 为 5.5,以二甲酚橙为指示剂,用 0.02000 mol • L⁻¹标准锌溶液滴定至红色,用去 5.08mL。加足量 NH₄F,煮沸,再用上述锌标准溶液滴定,用去 20.70mL。计算试样中锌、铝的质量分数。

$$\omega_{Zn} = \frac{(50.00 \times 0.02500 - 0.02000 \times 5.08 - 0.02000 \times 20.70) \times 10^{-3} \times 65.39}{0.1200} \times 100\% = 40.02\%$$

$$\omega_{Al} = \frac{0.02000 \times 20.70 \times 10^{-3} \times 26.98}{0.1200} \times 100\% = 9.31\%$$

(9.31%, 40.02%)

18. 称取苯巴比妥钠($C_{12}H_{11}N_2O_3Na$,摩尔质量为 254.2g • mol^{-1})试样 0.2014g,溶于稀碱溶液中并加热(60°C)使之溶解,冷却后,加醋酸酸化并移入 250mL 容量瓶中,加入 0.03000mol • $L^{-1}Hg(ClO_4)_2$ 标准溶液 25.00mL,稀释至刻度,放置待下述反应发生:

$$Hg^{2+} + 2C_{12}H_{11}N_2O_3^- = Hg(C_{12}H_{11}N_2O_3)_2$$

干过滤弃去沉淀,滤液用干烧杯接收。吸取 25.00mL 滤液,加入 10mL 0.01mol • L-1MgY 溶

液,释放出的 Mg^{2+} 在 pH=10 时以铬黑 T 为指示剂,用 $0.0100 mol \cdot L^{-1}EDTA$ 滴定至终点, 消耗 3.60mL。计算试样中苯巴比妥钠的质量分数。 解:

$$\omega_{\text{\tiny \#Elligh}} = \frac{2[(CV)_{Hg^{2+}} - (CV)_{EDTA} \times \frac{250}{25}] \times \frac{1}{1000} \times M_{\text{\tiny \#Elligh}}}{m_s} \times 100\%$$

$$= \frac{2[0.03000 \times 25.00 - 0.01000 \times 3.60 \times \frac{250}{25}] \times \frac{1}{1000} \times 254.2}{0.2014} \times 100\%$$

$$= 98.45$$

= 98.45

(98.41%)