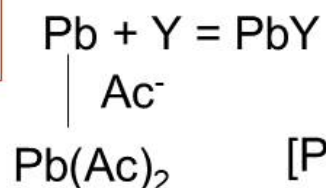


络合滴定

填空、选择题



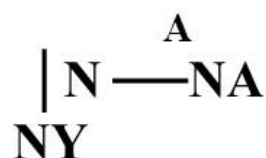
$[\text{Pb}^{2+}] \downarrow$

$$\lg K' = \lg K - \lg \alpha_Y - \lg \alpha_{\text{Pb}}$$

$$p\text{Pb}' = \frac{1}{2} (\lg K' + pC_{\text{sp}})$$

- 1 在 $\text{pH}=5.0$ 的 $\text{HAc}-\text{Ac}^-$ 缓冲介质中, 以 EDTA 滴定 Pb^{2+} 至化学计量点时。当溶液中 Ac^- 浓度增大时, $p\text{Pb}'_{\text{sp}}$ 和 $p\text{Pb}_{\text{sp}}$ 值的变化情况是: $p\text{Pb}'_{\text{sp}}$ 降低; $p\text{Pb}_{\text{sp}}$ 升高。

2. 在如下络合滴定反应中



$$c(\text{N}) = \underline{[\text{N}] + [\text{NA}] + [\text{NY}]}, \quad [\text{M}'] = \underline{[\text{M}]}.$$

$$pZn' = \frac{1}{2} (\lg K' + pC_{sp}) \quad \lg K' = \lg K - \lg \alpha_Y - \lg \alpha_{Zn}$$

3. 在下列溶液中,用 $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ EDTA 滴定 $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ Zn^{2+} 至化学计量点时, pZn' 最小的是----- (C)
- (A) $pH=9.0$, $[NH_3]=0.01 \text{mol/L}$ (B) $pH=10.0$, $[NH_3]=0.01 \text{mol/L}$
 (C) $pH=9.0$, $[NH_3]=0.05 \text{mol/L}$ (D) $pH=10.0$, $[NH_3]=0.05 \text{mol/L}$
4. 在络合滴定中有时采用辅助络合剂,其主要作用是----- (B)
- (A) 控制溶液的酸度 (B) 将被测离子保持在溶液中
 (C) 作指示剂 (D) 掩蔽干扰离子
5. Fe^{3+} 与F $^-$ 形成络合物的 $\lg \beta_1 \sim \lg \beta_3$ 分别为5.3,9.3和12.1,已知在某一pH时溶液中游离F $^-$ 的浓度为 $10^{-4.0} \text{mol/L}$,则溶液中铁络合物的主要存在形式是----- (A)
- (A) FeF^{2+} 和 FeF_2^+ (B) FeF_2^+ 和 FeF_3 (C) FeF^{2+} (D) FeF_2^+
6. 在 $pH=10$ 氨性缓冲液中,以EDTA滴定 Zn^{2+} ,已计算出 $\lg \alpha_{Zn(NH_3)}=4.7$, $\lg \alpha_{Zn(OH)}=2.4$,此时 $\lg \alpha_{Zn}$ 值为----- (B)
- (A) 7.1 (B) 4.7 (C) 2.4 (D) 2.3
- $$\alpha_{Zn} = \alpha_{Zn(NH_3)} + \alpha_{Zn(OH)} - 1 = 10^{4.7} + 10^{2.4} - 1 \approx 10^{4.7}$$

7. 磺基水杨酸(L)与 Cu^{2+} 络合物的 $\lg\beta_1$ 为9.5, $\lg\beta_2$ 为16.5, $[\text{CuL}]$ 达最大的pL为----- (D)

- (A) 9.5 (B) 16.5 (C) 7.0 (D) 8.3

8. 以下表述正确的是----- (D)

- (A) 二甲酚橙指示剂只适于 $\text{pH}>6$ 时使用
(B) 二甲酚橙既可适用于酸性也适用于弱碱性溶液
(C) 铬黑T指示剂只适用于酸性溶液
(D) 铬黑T指示剂适用于弱碱性溶液

9. EDTA滴定中, 介质 pH 越低, 则 $\alpha_{\text{Y}(\text{H})}$ 值越大, $K'(\text{MY})$ 值越小, 滴定的 pM' 突跃越小, 化学计量点的 pM' 值越小

10. 为了测定 Zn^{2+} 和EDTA混合溶液中各自的含量（已知含有过量的EDTA），移取等体积试液两份。其中一份试液调节pH为5~5.5，以标准 Zn^{2+} 溶液为滴定剂，用二甲酚橙为指示剂，滴定其中游离的EDTA；另一份试液调节pH为1，以二甲酚橙为指示剂，用 Bi^{3+} 标准溶液的EDTA的总物质的量。

11. 某溶液含有M和N离子，且 $K_{\text{MY}} \gg K_{\text{NY}}$ 。 $\lg K_{\text{MY}}'$ 先随溶液pH曾加而增大，这是由于 $\alpha_{Y(H)}$ 减小。然后当pH增加时， $\lg K_{\text{MY}}'$ 保持在某一定值(N在此条件下不水解)，这是因为 $\alpha_{Y(N)} > \alpha_{Y(H)}$ ，而 $\alpha_{Y(N)}$ 不随pH变化。

12. 含有 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的酸性混合溶液，欲在pH=5~5.5的条件下，用EDTA标准溶液滴定其中的 Zn^{2+} 。加入一定量六亚甲基四胺的作用是作缓冲溶液，控制溶液的pH值；加入 NH_4F 的作用是做掩蔽剂，掩蔽 Al^{3+} 的干扰。

13. 在pH=5.5的六次甲基四胺缓冲溶液中, 以0.020mol/L EDTA 滴定同浓度的Pb²⁺。已知pPbsp=6.25, 则lgK_{PbY}'= 10.5; 滴定至化学计量点后0.1%时的pPb= 7.5 .

$$pM'_{sp} = \frac{1}{2} (\lg K'_{MY} + pC_M^{sp}) \quad 6.25 = \frac{1}{2} (\lg K'_{MY} + 2)$$

$$[M] = \frac{C_{MY}}{K'_{MY}[Y']} = \frac{0.01}{10^{10.5} \times 0.01 \times 0.1\%} = 10^{-7.5}$$

14. 在pH=1.0的Bi³⁺, Pb²⁺均为0.020mol/L的HNO₃溶液中, 以二甲酚橙为指示剂, 用0.020mol/L EDTA滴定其中的Bi³⁺。此时lgα_{Y(Pb)}= 16.0; Pb²⁺对Bi³⁺的滴定是否产生干扰不干扰。
(lgK_{PbY}'=27.9; lgK_{PbY}=18.0; Ph=1.0时, lgα_{Y(H)} = 18.0)

$$\alpha_{Y(N)} = 1 + K_{NY}[N] = 1 + 10^{18.0} \times 0.01$$

15. Ca^{2+} 与PAN不显色，但加入CuY后即可指示滴定终点。今于含 Ca^{2+} 的碱性溶液中加入CuY和PAN后发生的反应为 $\text{CuY} + \text{PAN} + \text{Ca}^{2+} = \text{CaY} + \text{Cu-PAN}$ 。显红色；当以EDTA滴定至终点时的反应为 $\text{Y} + \text{Cu-PAN} = \text{CuY} + \text{PAN}$ ，显黄绿色。

16. 采用EDTA为滴定剂测定水的硬度时，因水中含有 Fe^{3+} ， Al^{3+} 。应加入三乙醇胺做掩蔽剂；滴定时控制溶液pH 10。

问答题:

1, 为何在酸碱滴定中HCl、NaOH溶液浓度一般为0.1mol/L左右,而EDTA溶液常使用0.05mol/L~0.02 mol/L?

答: 酸碱反应的完全程度不如EDTA络合反应高,若浓度太稀,终点误差大。EDTA络合反应完全度高,可以稀一些,而且EDTA溶解度小,也难以配成0.1 mol/L溶液。

2, 在进行络合滴定时,为什么要加入缓冲溶液控制滴定体系保持一定的pH?

答: 1, 在滴定过程中不断释放出 H^+ , 即 $M+H_2Y^{2-}=MY+2H^+$
酸度不断增大;
2, 酸效应对络合物稳定性影响很大;
3, 有些金属离子易水解而影响滴定;
4, 为了控制适宜的酸度范围,需加入缓冲溶液。

例 于 pH=5.5 时,以 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 滴定 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ 和 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Zn}^{2+}$ 混合溶液中的 Zn^{2+} 。(1)能否准确滴定?(2)计算化学计量点时的 Zn^{2+} 和 MgY^{2-} 的浓度;(3)若以二甲酚橙(XO)为指示剂,终点误差为多少? ($\lg K_{\text{ZnY}} = 16.5$; $\lg K_{\text{MgY}} = 8.7$; pH=5.5 时, $\lg \alpha_{\text{Y(H)}} = 5.5$, $\text{pZn}_{\text{ep(XO)}} = 5.7$) $\lg K'c > 5$?

解: (1) $\alpha_{\text{Y(Mg)}} = 1 + K_{\text{MgY}} [\text{Mg}^{2+}] = 1 + 10^{8.7} \times 0.1 = 10^{7.7}$

$$\alpha_{\text{Y}} = \alpha_{\text{Y(H)}} + \alpha_{\text{Y(Mg)}} - 1 = 10^{5.5} + 10^{7.7} - 1 = 10^{7.7}$$

$$\lg K'_{\text{ZnY}} = \lg K_{\text{ZnY}} - \lg \alpha_{\text{Y}} = 16.5 - 7.7 = 8.8$$

$$\lg K'_{\text{ZnY}} C_{\text{Zn}} = 8.8 - 2.0 = 6.8 > 5 \quad \text{故可以准确滴定 } \text{Zn}^{2+}$$

(2) $\text{pZn} = \text{pZn}' = \text{pY}' = \frac{1}{2} (\lg K'_{\text{ZnY}} + \text{p}C_{\text{sp}}^{\text{Zn}}) = \frac{1}{2} (8.8 + 2) = 5.4$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \times 10^{-5.4} = 4.0 \times 10^{-6} (\text{mol/L})$$

$$K_{\text{MgY}} = \frac{[\text{MgY}]}{[\text{Mg}][\text{Y}]} \quad \alpha_{\text{Y}} = \frac{[\text{Y}']}{[\text{Y}]}$$

$$[\text{MgY}] = K_{\text{MgY}} [\text{Y}][\text{Mg}] = 10^{8.7} \times \frac{10^{-5.4}}{10^{7.7}} \times 0.1 = 10^{-5.4} \text{ mol/L}$$

$$(3) \quad \Delta pZn = pZn_{ep} - pZn_{sp} = 5.7 - 5.4 = 0.3$$

$$E_t = \frac{10^{\Delta pZn} - 10^{-\Delta pZn}}{\sqrt{K' \times c_{Zn}^{SP}}} = \frac{10^{0.3} - 10^{-0.3}}{\sqrt{10^{8.8} \times 0.010}} \times 100 \% = 0.06 \%$$

例：在一定条件下用0.010mol/L EDTA滴定50.00mL同浓度金属离子 M^{2+} ，已知该条件下反应是完全的，在加入49.95mL到50.05mLEDTA时pM值改变1单位，计算 K'_{MY} 。

解： 加入49.95mL时 $[M]_1 = \frac{0.05 \times 0.010}{50.00 + 49.95} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

$$[M]_2 = 5.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

加入50.05mL时 $[Y']_2 = \frac{0.05 \times 0.010}{50.00 + 50.05} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$

$$K'_{MY} = \frac{[MY]_2}{[M]_2[Y']_2} = \frac{0.01/2}{5.0 \times 10^{-7} \times 5.0 \times 10^{-6}} = 2.0 \times 10^9$$

3, 以0.02000mol/L EDTA滴定浓度均为0.02000 mol/L Pb²⁺、Ca²⁺混合液中的Pb²⁺, 溶液pH为 5.0。计算:

(1) 化学计量点时的lgK'_(PbY)和[Pb²⁺]、[CaY]值。

(2) 若以二甲酚橙为指示剂,终点误差多大?此时[CaY]是多大?

已知 pH=5.0时lgα_{Y(H)}=6.6、pPb_终=7.0(二甲酚橙); lgK_(PbY)=18.0, lgK_(CaY)=10.7。

解: $\alpha_Y = \alpha_H + \alpha_{Ca} - 1 = \alpha_H + 1 + K_{CaY}[Ca] - 1 = 10^{6.6} + 10^{10.7-2} = 10^{8.7}$

$$(1) \lg K'_{PbY} = \lg K_{PbY} - \lg \alpha_Y = 18.0 - 8.7 = 9.3$$

$$p^{Pb}_{sp} = \frac{1}{2}(\lg K' + p^c) = \frac{1}{2}(9.3 + 2) = 5.7$$

$$[Pb^{2+}]_{sp} = [Y'] = [CaY]_{计} = 10^{-5.7}(\text{mol/L})$$

$$(2) \Delta p^{Pb} = p^{Pb}_{ep} - p^{Pb}_{sp} = 7.0 - 5.7 = 1.3$$

$$Et = \frac{10^{\Delta p^M} - 10^{-\Delta p^M}}{\sqrt{k' \times c}} = \frac{10^{1.3} - 10^{-1.3}}{\sqrt{10^{9.3-2.0}}} \times 100\% = 0.40\%$$

$$[CaY]_{ep} = [Y']_{ep} = \frac{[PbY]}{[Pb]K'_{PbY}} = \frac{10^{-2.0}}{10^{-7.0+9.3}} = 10^{-4.3}(\text{mol/L})$$

$$\text{或 } pCaY_{终} = pY'_{终} = pY'_{计} + \Delta pY = 5.7 - 1.3 = 4.4$$