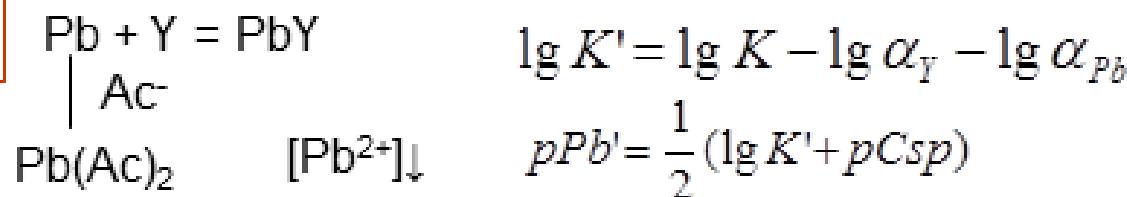


## 络合滴定

### 填空、选择题



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

2 在下列两种情况下, 以 EDTA 滴定同浓度的  $\text{Zn}^{2+}$ : 一是在  $\text{pH}=10$  的氨性缓冲溶液中; 二是在  $\text{pH}=5.5$  的六亚甲基四胺缓冲溶液中。滴定之前, 对  $pZn$  值的大小叙述正确的是哪一种?

- A.  $pZn$  值相等;      B. 前者  $pZn$  大于后者的  $pZn$ ;       $\text{Zn} + \text{Y} = \text{ZnY}$   
C. 前者的  $pZn$  小于后者的  $pZn$ ;      D. 都不正确。       $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$

3 在  $\text{pH}=10$  的氨性缓冲溶液中, 以  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  EDTA 滴定同浓度的  $\text{Zn}^{2+}$  溶液两份。其中一份含有  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  游离  $\text{NH}_3$ ; 另一份含有  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  游离  $\text{NH}_3$ 。在上述两种情况下, 对  $pZn$  叙述正确的是哪一种?

- A. 滴定开始时  $pZn$  相等;      B. 滴定至一半时  $pZn$  相等;  
C. 滴定至化学计量点时,  $pZn$  相等;      D. 上述三种情况都不相等。

4 在  $\text{pH}=10$  的氨性缓冲溶液中, 以  $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  EDTA 滴定同浓度的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液两份。其中一份含有  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  游离  $\text{NH}_3$ ; 另一份含有  $0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  游离  $\text{NH}_3$ 。在上述两种情况下, 对  $\text{pCu}'$  叙述正确的是哪种情况?  $[\text{M}'] = [\text{M}] + [\text{ML}] + [\text{ML}_2] + \dots + [\text{M(OH)}] + [\text{M(OH)}_2] \dots$

A. 滴定至化学计量点前, 当滴定百分数相同时  $\text{pCu}'$  相等;

B. 在化学计量点时  $\text{pCu}'$  相等;

$$\alpha_{M(L)} = 1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i$$

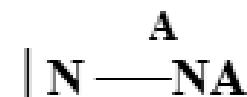
C. 在化学计量点后  $\text{pCu}'$  相等;

D. 在上述三种情况下  $\text{pCu}'$  均不相等。  $5.0 - x = 8.8 - 2x \Rightarrow x = 3.8$

5. 乙酰丙酮( $L$ )与  $\text{Zn}^{2+}$  形成络合物的  $\lg\beta_1, \lg\beta_2$  分别为 5.0 和 8.8, 当溶液中络合物的浓度  $[\text{ZnL}] = [\text{ZnL}_2]$  时,  $\text{pL}$  应是 ----- ( )

(A) 5.0 (B) 3.8 (C) >3.8 (D) <3.8

6. 在如下络合滴定反应中



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

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

7. 在下列溶液中,用 $1.0 \times 10^{-2}$ mol/L EDTA 滴定 $1.0 \times 10^{-2}$ mol/L  $Zn^{2+}$  至化学计量点时,  $pZn'$ 最小的是----- (C )

- (A) pH=9.0,  $[NH_3]=0.01$ mol/L
- (B) pH=10.0,  $[NH_3]=0.01$ mol/L
- (C) pH=9.0,  $[NH_3]=0.05$ mol/L
- (D) pH=10.0,  $[NH_3]=0.05$ mol/L

8. 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

9.  $Fe^{3+}$ 与F<sup>-</sup>形成络合物的 $\lg \beta_1$ ~ $\lg \beta_3$ 分别为5.3,9.3和12.1,已知在某一pH时溶液中游离F<sup>-</sup>的浓度为 $10^{-4.0}$ 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) $FeF_2^+$

10. 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

$$\alpha_{Zn} = \alpha_{Zn(NH_3)} + \alpha_{Zn(OH)} - 1 = 10^{4.7} + 10^{2.4} - 1 \approx 10^{4.7}$$

11. 指出下列叙述中错误的结论----- ( D )

- (A) 络合剂的酸效应使络合物的稳定性降低
- (B) 金属离子的水解效应使络合物的稳定性降低
- (C) 辅助络合效应使络合物的稳定性降低
- (D) 各种副反应均使络合物的稳定性降低

12. 碘基水杨酸(L)与Cu<sup>2+</sup>络合物的lg β<sub>1</sub>为9.5, lg β<sub>2</sub>为16.5,[CuL]<sub>max</sub>达最大的pL为----- ( D )

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

13. 以下表述正确的是----- ( D )

- (A) 二甲酚橙指示剂只适于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

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

## 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<sup>+</sup>, 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 0.020 0 mol·L<sup>-1</sup> EDTA 滴定 0.2 mol·L<sup>-1</sup> Mg<sup>2+</sup> 和 0.020 mol·L<sup>-1</sup> Zn<sup>2+</sup> 混合溶液中的 Zn<sup>2+</sup>。(1)能否准确滴定? (2)计算化学计量点时的 Zn<sup>2+</sup> 和 MgY<sup>2-</sup> 的浓度;(3)若以二甲酚橙(XO)为指示剂,终点误差为多少? ( $\lg K_{ZnY} = 16.5$ ;  $\lg K_{MgY} = 8.7$ ; pH=5.5 时,  $\lg \alpha_{Y(H)} = 5.5$ ,  $pZn_{sp}(XO) = 5.7$ )  $\lg K'c > 5$ ?

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

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

$$\lg K'_{ZnY} = \lg K_{ZnY} - \lg \alpha_Y = 16.5 - 7.7 = 8.8$$

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

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

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

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

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

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

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

**例：**在一定条件下用0.010mol/L EDTA滴定50.00mL同浓度金属离子M<sup>2+</sup>，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 Pb<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>混合液中的Pb<sup>2+</sup>,溶液pH为5.0。计算:

(1) 化学计量点时的lgK'(PbY)和[Pb<sup>2+</sup>]、[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<sub>Y(H)</sub>=6.6、pPb<sub>终</sub>=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)  $lgK'_{PbY} = lg K_{PbY} - lg \alpha_Y = 18.0 - 8.7 = 9.3$

$$p^{Pb_{sp}} = \frac{1}{2}(lgK' + p^c) = \frac{1}{2}(9.3 + 2) = 5.7$$

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

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

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

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

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