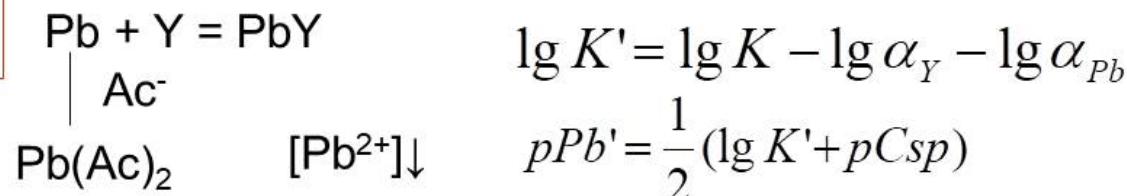


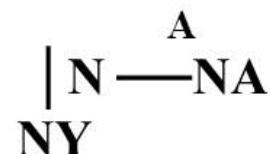
## 络合滴定

### 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,  $pPb'_{\text{sp}}$  和  $pPb_{\text{sp}}$  值的变化情况是:  $pPb'_{\text{sp}}$  降低;  $pPb_{\text{sp}}$  升高。

2. 在如下络合滴定反应中



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

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

3. 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

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<sup>-</sup>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<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) $FeF_2^+$

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. 碘基水杨酸(L)与Cu<sup>2+</sup>络合物的lgβ<sub>1</sub>为9.5, lgβ<sub>2</sub>为16.5,[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α<sub>Y(H)</sub>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

10. 为了测定Zn<sup>2+</sup>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<sup>2+</sup>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<sup>3+</sup>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<sub>MY</sub> >> K<sub>NY</sub>。lgK<sub>MY</sub>'先随溶液pH增加而增大，这是由于 $\alpha_{Y(H)}$ 减小。然后当pH增加时，lgK<sub>MY</sub>'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<sup>2+</sup>和Al<sup>3+</sup>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<sup>2+</sup>。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<sub>4</sub>F的作用是做掩蔽剂，掩蔽Al<sup>3+</sup>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Pb<sup>2+</sup>。已知pPb<sub>sp</sub>=6.25，则lgK<sub>PbY'</sub>=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Bi<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>均为0.020mol/L的HNO<sub>3</sub>溶液中，以二甲酚橙为指示剂，用0.020mol/L EDTA滴定其中的Bi<sup>3+</sup>。此时lgα<sub>Y(Pb)</sub>=16.0；Pb<sup>2+</sup>对Bi<sup>3+</sup>的滴定是否产生干扰不干扰。  
(lgK<sub>PbY'</sub>=27.9; lgK<sub>PbY</sub>=18.0; pH=1.0时, lgα<sub>Y(H)</sub> = 18.0)

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

15.  $\text{Ca}^{2+}$ 与PAN不显色，但加入CuY后即可指示滴定终点。今于含 $\text{Ca}^{2+}$ 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 $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ 。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<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,  $\lg \alpha_{Y(H)} = 5.5$ ,  $pZn_{ep(XO)} = 5.7$ )       $\lg K'c > 5$ ?

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<sub>(PbY)</sub>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<sub>(PbY)</sub>=18.0, lgK<sub>(CaY)</sub>=10.7。

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

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

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

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

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

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

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

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