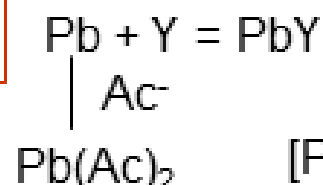


络合滴定

填空、选择题



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

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

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

- 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。
- 在下列两种情况下, 以 EDTA 滴定同浓度的 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 $p\text{Zn}$ 值的大小叙述正确的是哪一种?
 A. $p\text{Zn}$ 值相等; B. 前者 $p\text{Zn}$ 大于后者的 $p\text{Zn}$;
 C. 前者的 $p\text{Zn}$ 小于后者的 $p\text{Zn}$; D. 都不正确。

$$\begin{array}{c} \text{Zn} + \text{Y} = \text{ZnY} \\ | \\ \text{NH}_3 \\ \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} \end{array}$$
- 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 Zn^{2+} 溶液两份。其中一份含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 游离 NH_3 ; 另一份含有 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 游离 NH_3 。在上述两种情况下, 对 $p\text{Zn}$ 叙述正确的是哪一种?
 A. 滴定开始时 $p\text{Zn}$ 相等; B. 滴定至一半时 $p\text{Zn}$ 相等;
 C. 滴定至化学计量点时, $p\text{Zn}$ 相等; D. 上述三种情况都不相等。

4 在 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 Cu^{2+} 溶液两份。其中一份含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 游离 NH_3 ; 另一份含有 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 游离 NH_3 。在上述两种情况下,对 pCu' 叙述正确的是哪种情况? $[\text{M}'] = [\text{M}] + [\text{ML}] + [\text{ML}_2] + \dots + [\text{M}(\text{OH})] + [\text{M}(\text{OH})_2] \dots$

A. 滴定至化学计量点前,当滴定百分数相同时 pCu' 相等;

B. 在化学计量点时 pCu' 相等;

C. 在化学计量点后 pCu' 相等;

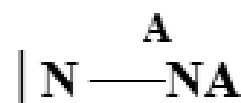
D. 在上述三种情况下 pCu' 均不相等。 $5.0 - x = 8.8 - 2x \Rightarrow x = 3.8$

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

5. 乙酰丙酮(L)与 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, 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



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

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

7. 在下列溶液中,用 $1.0 \times 10^{-2} \text{mol/L}$ 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) $pH=10.0$, $[NH_3]=0.05 \text{mol/L}$

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⁻ 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^+

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. 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,[CuL]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 $\text{pH} > 6$ 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

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^+ , 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 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 混合液中的 Pb^{2+} , 溶液pH为 5.0。计算:

(1) 化学计量点时的 $\lg K'(\text{PbY})$ 和 $[\text{Pb}^{2+}]$ 、 $[\text{CaY}]$ 值。

(2) 若以二甲酚橙为指示剂,终点误差多大?此时 $[\text{CaY}]$ 是多大?

已知 pH=5.0时 $\lg \alpha_{Y(H)}=6.6$ 、 $p\text{Pb}_{\text{终}}=7.0$ (二甲酚橙); $\lg K(\text{PbY})=18.0$, $\lg K(\text{CaY})=10.7$ 。

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

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

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

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

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

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

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

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