

## 第五章 习题答案

### 一、填空题

1. 配位体中具有孤对电子、直接与中心离子(原子)结合的原子叫配位原子。如  $\text{NH}_3$  中的N原子是配位原子。在配离子中与中心离子直接结合的配位原子数目叫中心离子的配位数。

2. 配位化合物  $[\text{CO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3$  的内界是  $[\text{CO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ，配位体是  $\text{NH}_3$ ， $\text{H}_2\text{O}$ ，配位原子是 N，O，配位数为 6，配离子的电荷是 +3，该配位化合物的名称是 硫酸二水四氨合钴(II)。

3.  $K_{\text{稳}}^{\ominus}$  值越大，表明配合物越稳定； $K_{\text{不稳}}^{\ominus}$  越大，表明配合物越不稳定，对于同一类型配合物，可根据  $K_{\text{稳}}^{\ominus}$  与  $K_{\text{不稳}}^{\ominus}$  比较其稳定性。

4. 配位滴定法是以配位反应为基础的滴定分析法。本法中应用最广泛的配位试剂是以EDTA为代表的氨羧配位剂。

5. 考虑了酸效应与配位效应等副反应的稳定常数称为条件稳定常数，它可以说明配合物实际稳定程度。

6. 乙二胺四乙酸难溶于水，而乙二胺四乙酸二钠易溶于水，故 EDTA 标准溶液多用乙二胺四乙酸二钠试剂配制。

7. 配合物在水溶液中全部解离成配离子，而配离子在水溶液中部分解离，存在着配位解离平衡。在  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  水溶液中的离解平衡式为  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$ 。



## 基础化学

8. 在 Ag-Zn 原电池 (标准态) 中, 银为 正 极, 锌为 负 极。若在  $\text{Ag}^+$  溶液中加入  $\text{NH}_3$  水, 则电池电动势将 减小。若在  $\text{Zn}^{2+}$  溶液中加入  $\text{NaOH}$  溶液, 则电池电动势将 增大。

9. 在含有少量 AgI 沉淀的溶液中, 加入适量 KCN 溶液, 沉淀 AgI 即溶解, 反应方程式为  $\text{AgI} + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{I}^-$ , 以 AgI 的  $K_{sp}^\ominus$  及生成配离子的  $K_{\text{稳}}^\ominus$  表示溶解反应的标准平衡常数  $K^\ominus = \underline{K_{\text{稳}}^\ominus \cdot K_{sp}^\ominus}$ 。

10. 测定  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  离子共存的硬水中各种组分的含量, 其方法是在  $\text{pH} = 10$        , 用 EDTA 滴定测得  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  总量。另取同体积硬水加入  $\text{NaOH}$ , 使  $\text{Mg}^{2+}$  成为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 再用 EDTA 滴定测得  $\text{Ca}^{2+}$ 。

### 二、判断题

- EDTA 滴定某金属离子有一允许的最高酸度 (pH), 溶液的 pH 再增大就不能准确滴定该金属离子了。 ( × )
- 只要金属离子能与 EDTA 形成配合物, 都能用 EDTA 直接滴定。 ( × )
- 造成金属指示剂封闭的原因是指示剂本身不稳定。 ( × )
- pH 越大, 酸效应系数越小。 ( √ )
- 配位滴定曲线滴定突跃的大小取决于配合物条件稳定常数和被滴定金属离子浓度。 ( √ )
- 若被测金属离子与 EDTA 络合反应速度慢, 则一般可采用置换滴定方式进行测定。 ( × )
- 我们可以根据  $K_{\text{稳}}^\ominus$  值大小直接比较不同配合物的稳定性。 ( × )
- 一般情况下, EDTA 与金属离子形成的配合物的配位比是 1 : 1。 ( √ )



9. pH 越大,对准确滴定越有利,因此在进行 EDTA 滴定时 pH 越大越好。

( × )

10. 游离金属指示剂本身的颜色一定要和与金属离子形成的配合物颜色有差别。

( √ )

### 三、选择题

1. 关于 EDTA, 下列说法不正确的是 ( C )。

- A. EDTA 是乙二胺四乙酸的简称
- B. 分析工作中一般用乙二胺四乙酸二钠盐
- C. EDTA 与钙离子以 1 : 2 的关系配合
- D. EDTA 与金属离子配合形成螯合物

2. 为了测定水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的含量, 以下消除少量  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  干扰的方法中, 正确的是 ( C )。

- A. 于 pH = 10 的氨性溶液中直接加入三乙醇胺
- B. 于酸性溶液中加入 KCN, 然后调至 pH = 10
- C. 于酸性溶液中加入三乙醇胺, 然后调至 pH = 10 的氨性溶液
- D. 加入三乙醇胺时, 不需要考虑溶液的酸碱性

3. 下列关于酸效应系数的说法正确的是 ( C )。

- A.  $\alpha_{\text{Y(H)}}$  值随着 pH 增大而增大
- B. 在 pH 低时  $\alpha_{\text{Y(H)}}$  值约等于零
- C.  $\lg\alpha_{\text{Y(H)}}$  值随着 pH 减小而增大
- D. 在 pH 高时  $\lg\alpha_{\text{Y(H)}}$  值约等于 1



## 基础化学

4. 欲用 EDTA 测定试液中的阴离子,宜采用 ( D )。

A. 直接滴定法      B. 返滴定法      C. 置换滴定法      D. 间接滴定法

5. 配位滴定终点呈现的是 ( C ) 的颜色。

A. 金属-指示剂配合物      B. 配位剂-指示剂混合物

C. 游离金属指示剂      D. 指示剂-金属配合物

6. 25°C 时,在  $\text{Cu}^{2+}$  的氨水溶液中,平衡时  $c(\text{NH}_3) = 6.7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , 并认为有 50% 的  $\text{Cu}^{2+}$  形成了配离子  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , 余者以  $\text{Cu}^{2+}$  形式存在。则  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  的不稳定常数为 ( B )。

A.  $4.5 \times 10^{-7}$       B.  $2.0 \times 10^{-13}$       C.  $6.7 \times 10^{-4}$       D. 数据不足,无法确定

### 四、简答题

1. 写出下列配合物的化学式

(1) 二硫代硫酸合银( I )酸钠    (2) 硫酸一氯一氨二乙二胺合铬( III )

(3) 二氯二羟基二氨合铂( IV )    (4) 氯化二氯三氨一水合钴( III )

(5) 三硝基三氨合钴( III )    (6) 二氯一草酸根一乙二胺合铁( III ) 离子

答:(1)  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$

(2)  $[\text{CrCl}(\text{NH}_3)(\text{en})_2]\text{SO}_4$

(3)  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$

(4)  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$

(5)  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$

(6)  $[\text{FeCl}_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{en})]^-$

2. EDTA 与金属离子的配合物有哪些特点?



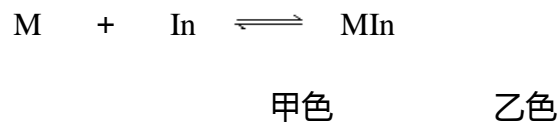
## 基础化学

(1) EDTA 与多数金属离子形成 1 : 1 配合物 ;(2) 多数 EDTA-金属离子配合物稳定性较强 ( 可形成五个五原子环 );(3) EDTA 与金属配合物大多数带有电荷,水溶性好,反应速率快 ;(4) EDTA 与无色金属离子形成的配合物仍为无色,与有色金属离子形成的配合物颜色加深。

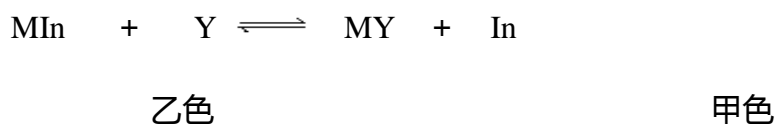
3. 金属指示剂的作用原理如何?它应具备哪些条件?

(1) 金属指示剂的作用原理

在滴定前加入金属指示剂 ( 用 In 表示金属指示剂的配位基团 ), 则 In 与待测金属离子 M 有如下反应 ( 省略电荷 ):



这时溶液呈 MIn ( 乙色 ) 的颜色。当滴入 EDTA 溶液后, Y 先与游离的 M 结合。至化学计量点附近, Y 夺取 MIn 中的 M



使指示剂 In 游离出来, 溶液由乙色变为甲色, 指示滴定终点的到达。

(2) 金属指示剂应具备的条件

金属指示剂大多是水溶性的有机染料, 它必须具备以下条件:

(1) 金属指示剂配合物 MIn 与指示剂 In 的颜色应有显著不同, 终点颜色变化明显。

(2) MIn 配合物的稳定性要适当, 既要有足够的稳定性, 又要比配合物 MY 的稳定性略低, 否则 EDTA 不能夺取 MIn 中的 M, 终点推迟, 甚至不变色。

## 基础化学

但如果配合物  $MIn$  的稳定性太低,当浓度较小而还未达终点时,  $In$  就从  $MIn$  中解离出来,使终点提前,变色不敏锐。

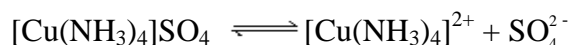
(3)  $MIn$  配合物应易溶于水,且金属指示剂的化学性质稳定,配位反应要灵敏、迅速,有良好的变色可逆性。

4. 什么是金属指示剂的封闭和僵化?如何避免?

当滴定到达计量点时,虽滴入足量的 EDTA 也不能从金属离子与指示剂配合物  $MIn$  中置换出指示剂而显示颜色变化,这种现象称为指示剂封闭现象。

消除方法:由被滴金属离子本身引起的,可以采用返滴定法避免;由于其它金属离子引起的,需设法使这些金属离子不发生作用(掩蔽或分离)。

5. 向  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$  溶液中分别加入少量下列物质,问下列平衡怎样移动?



(1) 硝酸 (2) 氨水 (3)  $K_2S$  溶液 (4)  $NaOH$  溶液

(1) 平衡右移;(2) 平衡左移;(3) 平衡右移;(4) 平衡右移。

### 五、计算题

1. 将  $0.50 \text{ mol L}^{-1}$  氨水加入  $0.50 \text{ mL } 0.20 \text{ mol L}^{-1}$  的  $AgNO_3$  溶液中,计算平衡时溶液中  $Ag^+$ 、 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 、 $NH_3$  及  $H^+$  的浓度。

$3.6 \times 10^{-6}$ ;  $0.10$ ;  $0.05$ ;  $1.1 \times 10^{-11}$

2. 计算  $AgBr$  在  $1.00 \text{ mol L}^{-1} Na_2S_2O_3$  中的溶解度。在  $500 \text{ mL } 1.00 \text{ mol L}^{-1} Na_2S_2O_3$  溶液中可溶解多少克  $AgBr$ ?

$0.44 \text{ mol L}^{-1}$ ;  $41 \text{ g}$

3. 在  $1 \text{ L } 6 \text{ mol L}^{-1}$  的氨水中加入  $0.01 \text{ mol}$  固体  $CuSO_4$ , 计算:

(1) 溶液中  $Cu^{2+}$  浓度;

## 基础化学

(2) 若在此溶液中加入 0.01 mol 固体 NaOH, 有无  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀生成?

(3) 若加入 0.01 mol 固体  $\text{Na}_2\text{S}$ , 有无  $\text{CuS}$  生成 (忽略体积变化)?

$1.65 \times 10^{-18} \text{ mol L}^{-1}$ ; 无; 有

4. 用配位滴定法测定氯化锌的含量。称取 0.2500 g 试样, 溶于水后, 在  $\text{pH} = 5 \sim 6$  时, 用二甲酚橙作指示剂, 用  $0.01024 \text{ mol L}^{-1}$  EDTA 标准溶液滴定, 用去 17.61 mL。计算试样中  $\text{ZnCl}_2$  的质量分数。

98.31%

5. 称取含钙的样品 0.2000 g, 溶解后移入 100 mL 容量瓶中, 稀释至刻度。吸取 25.00 mL, 以钙指示剂判断终点, 于  $\text{pH} = 12$  的情况下, 用  $0.02000 \text{ mol L}^{-1}$  EDTA 溶液滴定, 消耗 19.86 mL。计算样品中 CaO 的百分含量。

44.55%

6. 用  $0.01060 \text{ mol L}^{-1}$  EDTA 标准溶液滴定水中的钙和镁含量。准确移取 100.0 mL 水样, 以铬黑 T 为指示剂, 在  $\text{pH} = 10$  时滴定, 消耗 EDTA 溶液 31.30 mL; 另取一份 100.0 mL 水样, 加 NaOH 溶液使呈强碱性, 用钙指示剂指示终点, 消耗 EDTA 溶液 19.20 mL, 计算水中钙和镁的含量 (以  $\text{CaO mg L}^{-1}$  和  $\text{MgCO}_3 \text{ mg L}^{-1}$  表示)。

$114.1 \text{ mgCaO L}^{-1}$ ;  $108.1 \text{ mg MgCO}_3 \text{ L}^{-1}$