

第七章. 配位化合物与配位平衡测验题

一、选择题

- 1、欲用 EDTA 测定试液中的阴离子, 宜采用: ()
A.直接滴定法; B.返滴定法; C.置换滴定法; D.间接滴定法
- 2、用 EDTA 测定 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} 中的 Al^{3+} , 最合适的滴定方式是: ()
A.直接滴定; B.间接滴定; C.返滴定; D.置换滴定
(已知 $\lg K_{\text{CuY}}=18.8, \lg K_{\text{ZnY}}=16.5, \lg K_{\text{AlY}}=16.1$)
- 3、EDTA 滴定 Al^{3+} 的 pH 一般控制在 4.0~7.0 范围内。下列说法正确的是: ()
A.pH<4.0 时, Al^{3+} 离子水解影响反应进行程度;
B.pH>7.0 时, EDTA 的酸效应降低反应进行的程度;
C.pH<4.0 时, EDTA 的酸效应降低反应进行的程度;
D.pH>7.0 时, Al^{3+} 的 NH_3 配位效应降低了反应进行的程度
- 4、在 $\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ 的混合液中, 用 EDTA 法测定 Fe^{3+} , Al^{3+} , 要消除 Ca^{2+} , Mg^{2+} 的干扰, 最简便的方法是采用: ()
A.沉淀分离法; B.控制酸度法; C.溶液萃取法; D.离子交换法
- 5、用指示剂(In), 以 EDTA(Y)滴定金属离子 M 时常加入掩蔽剂(X)消除某干扰离子(N)的影响。不符合掩蔽剂加入条件的是: ()
A. $K_{\text{NX}} < K_{\text{NY}}$; B. $K_{\text{NX}} \gg K_{\text{NY}}$; C. $K_{\text{MX}} \ll K_{\text{MY}}$; D. $K_{\text{MIn}} > K_{\text{MX}}$
- 6、已知 $\lg K_{\text{BiY}}=27.9; \lg K_{\text{NiY}}=18.7$ 。今有浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Bi}^{3+}, \text{Ni}^{2+}$ 混合试液。欲测定其中 Bi^{3+} 的含量, 允许误差 < 0.1%, 应选择 pH 值为: ()

pH	0	1	2	3	4	5
$\lg \alpha_{\text{Y(H)}}$	24	18	14	11	8.6	6.6

- A.<1; B.1~2; C.2~3; D.>4
- 7、某配离子 $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ 的中心离子 M^{2+} 以 $(n-1)d, ns, np$ 轨道杂化而形成配位键, 则这种配离子的磁矩和配位键的极性将..... ()。
(A)增大, 较弱; (B)减小, 较弱;
(C)增大, 较强; (D)减小, 较强。
 - 8、EDTA 溶液中, HY^{3-} 和 Y^{4-} 两种离子的酸效应系数之比, 即 $\alpha_{\text{HY}^{3-}} / \alpha_{\text{Y}^{4-}}$ 等于: ()
A. $[\text{H}^+] / K_{\text{a5}}$; B. $[\text{H}^+] / K_{\text{a6}}$; C. $K_{\text{a5}} / [\text{H}^+]$; D. $K_{\text{a6}} / [\text{H}^+]$
 - 9、AgCl 在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水中比在纯水中的溶解度大。其原因是: ()
A.盐效应; B.配位效应; C.酸效应; D.同离子效应

10、已知 AgBr 的 $\text{p}K_{\text{sp}}=12.30$, $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 的 $\lg K_{\text{稳}}=7.40$, 则 AgBr 在 $1.001\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3$ 溶液中的溶解度(单位: $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)为: ()

- A. $10^{-4.90}$; B. $10^{-6.15}$; C. $10^{-9.85}$; D. $10^{-2.45}$

11、用 EDTA 滴定 Bi^{3+} 时, 为了消除 Fe^{3+} 的干扰, 采用的掩蔽剂是: ()

- A. 抗坏血酸; B. KCN; C. 草酸; D. 三乙醇胺

12、用 EDTA 测定 Zn^{2+} , Al^{3+} 混合溶液中的 Zn^{2+} , 为了消除 Al^{3+} 的干扰可采用的方法是: ()

- A. 加入 NH_4F , 配位掩蔽 Al^{3+} ; B. 加入 NaOH , 将 Al^{3+} 沉淀除去;
C. 加入三乙醇胺, 配位掩蔽 Al^{3+} ; D. 控制溶液的酸度

13、 25°C 时, 在 Ag^+ 的氨水溶液中, 平衡时 $c(\text{NH}_3)=2.98\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 并认为有 $c(\text{Ag}^+)=c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)$, 忽略 $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ 的存在。则 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的不稳定常数为 ()
(A) 2.98×10^{-4} ; (B) 4.44×10^{-8} ; (C) 8.88×10^{-8} ; (D) 数据不足, 无法计算。

14、下列叙述中正确的是..... ()

- (A) 配合物中的配位键必定是由金属离子接受电子对形成的;
(B) 配合物都有内界和外界;
(C) 配位键的强度低于离子键或共价键;
(D) 配合物中, 形成体与配位原子间以配位键结合。

15、某金属离子 M^{2+} 可以生成两种不同的配离子 $[\text{MX}_4]^{2-}$ 和 $[\text{MY}_4]^{2-}$, $K_{\text{稳}}^\ominus([\text{MX}_4]^{2-}) < K_{\text{稳}}^\ominus([\text{MY}_4]^{2-})$ 。若在 $[\text{MX}_4]^{2-}$ 溶液中加入含有 Y 的试剂, 可能发生某种取代反应。下列有关叙述中, 错误的是..... ()

- (A) 取代反应为: $[\text{MX}_4]^{2-} + 4\text{Y}^- \rightleftharpoons [\text{MY}_4]^{2-} + 4\text{X}^-$;
(B) 由于 $K_{\text{稳}}^\ominus([\text{MX}_4]^{2-}) < K_{\text{稳}}^\ominus([\text{MY}_4]^{2-})$, 所以该反应的 $K^\ominus > 1$ 。
(C) 当 Y 的量足够时, 反应必然向右进行。
(D) 配离子的这种取代反应, 实际应用中并不多见。

16、已知 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的磁矩 $\mu=0\text{B.M.}$, 则下列关于该配合物的杂化方式及空间构型的叙述中正确的是..... ()

- (A) sp^3d^2 杂化, 正八面体; (B) d^2sp^3 杂化, 正八面体;
(C) sp^3d^2 , 三方棱柱; (D) d^2sp^2 , 四方锥。

17、下列叙述中错误的是..... ()

- (A) 配合物必定是含有配离子的化合物;
(B) 配位键由配体提供孤对电子, 形成体接受孤对电子而形成;
(C) 配合物的内界常比外界更不易解离;
(D) 配位键与共价键没有本质区别。

18、25℃时，在 Cu^{2+} 的氨水溶液中，平衡时 $c(\text{NH}_3)=6.7\times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，并认为有 50% 的 Cu^{2+} 形成了配离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，余者以 Cu^{2+} 形式存在。则 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的不稳定常数为..... ()。
 (A) 4.5×10^{-7} ；(B) 2.0×10^{-13} ；(C) 6.7×10^{-4} ；(D)数据不足，无法确定。

二、是非题

- 1、五氯·一氨合铂(IV)酸钾的化学式为 $\text{K}_3[\text{PtCl}_5(\text{NH}_3)]$ 。..... ()
- 2、已知 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 的 $K_{\text{稳}}^{\ominus}=1.0\times 10^{16}$ ，当溶液中 $c(\text{Cl}^-)=0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时， $c(\text{Hg}^{2+})/c([\text{HgCl}_4]^{2-})$ 的比值为 1.0×10^{-12} 。..... ()
- 3、在多数配位化合物中，内界的中心原子与配体之间的结合力总是比内界与外界之间的结合力强。因此配合物溶于水时较容易解离为内界和外界，而较难解离为中心离子（或原子）和配体。..... ()
- 4、磁矩大的配合物，其稳定性强。..... ()
- 5、金属离子 A^{3+} 、 B^{2+} 可分别形成 $[\text{A}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 和 $[\text{B}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ，它们的稳定常数依次为 4×10^5 和 2×10^{10} ，则相同浓度的 $[\text{A}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 和 $[\text{B}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 溶液中， A^{3+} 和 B^{2+} 的浓度关系是 $c(\text{A}^{3+})>c(\text{B}^{2+})$ 。..... ()
- 6、能形成共价分子的主族元素，其原子的内层 d 轨道均被电子占满，所以不可能用内层 d 参与形成杂化轨道。..... ()
- 7、 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 的空间构型为八面体，Al 原子采用 sp^3d^2 杂化。..... ()
- 8、已知 $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ 与 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 均呈反磁性，所以这两种配合物的空间构型均为平面正方形。..... ()

三、计算题

1、在 $c_{\text{Al}^{3+}}=0.010\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中，加入 NaF 固体，使溶液中游离的 F^- 浓度为 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

计算溶液中 $[\text{Al}^{3+}]$ ， $[\text{AlF}_4^-]$ ， $[\text{AlF}_5^{2-}]$ 和 $[\text{AlF}_6^{3-}]$ 。

(已知 AlF_6^{3-} 的 $\lg\beta_1\sim\lg\beta_6$ 为 6.1,11.15,15.0,17.7,19.4,19.7)

2、查得汞(II)氰配位物的 $\lg\beta_1\sim\lg\beta_4$ 分别为 18.0,34.7,38.5,41.5。计算(1)pH=10.0 含有游离 CN^- 为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液中的 $\lg\alpha_{\text{Hg}(\text{CN})}$ 值；(2)如溶液中同时存在 EDTA， Hg^{2+} 与 EDTA 是否会形成 $\text{Hg}(\text{II})\text{-EDTA}$ 配合物？

(已知 $\lg K_{\text{HgY}}=21.8$ ；pH=10 时， $\lg\alpha_{\text{Y}(\text{H})}=0.45$ ， $\lg\alpha_{\text{Hg}(\text{OH})}=13.9$)

3、已知 $\lg K_{\text{MgY}}=8.69$ ， $K_{\text{sp,Zn}(\text{OH})_2}=5.0\times 10^{-16}$ 。用 $2.0\times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 滴定浓度均为 $2.0\times 10^{-2}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 混合溶液中的 Zn^{2+} ，适宜酸度范围是多少？

pH	4.0	4.4	4.8	5.1	5.4	5.8	6.0
$\lg\alpha_{\text{Y}(\text{H})}$	8.44	7.64	6.84	6.45	5.69	4.98	4.65

4、将金属锌棒插入含有 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3$ 的溶液中，计算电对的电极电位。(已知 $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus}=-0.763\text{V}$ ； Zn^{2+} 与 NH_3 配合物的累积稳定常数 $\lg\beta_1=2.37$ ， $\lg\beta_2=4.81$ ，

$\lg\beta_3=7.31, \lg\beta_4=9.46$)

5、根据下列数据计算:

(1)若 M,N,Q,R,S 五种金属离子的浓度均为 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 判断哪些可以用配位剂 L 准确滴定, 滴定所允许的最低 pH 值是多少?

(2)在 $\text{pH}=5.0$ 时,用 L 配位剂滴定 1mmol 的 M 离子,计算在化学计量点溶液为 100mL 的 pM 值(忽略体积变化)。

配合物	ML	NL	QL	RL	SL
$\lg K_{\text{稳}}$	18.0	13.0	9.0	7.0	3.0
pH	3.0	5.0	7.0	9.0	10.0

第七章. 配位化合物与配位平衡测验题答案

一、选择题

- 1、D
- 2、D
- 3、C
- 4、B
- 5、A
- 6、B
- 7、B
- 8、D
- 9、B
- 10、D
- 11、A
- 12、A
- 13、C
- 14、B
- 15、D
- 16、B
- 17、A
- 18、A

二、是非题

- 1× 2√ 3√ 4× 5√ 6√ 7× 8×

三、计算题

1、 $[\text{Al}^{3+}] = 2.9 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{AlF}_4^-] = 10^{-2.85} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{AlF}_5^{2-}] = 7.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $[\text{AlF}_6^{3-}] = 1.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2、(1) $\lg \alpha_{\text{Hg}(\text{CN})} = 37.5$

(2) $\lg K'_{\text{HgY}} = \lg K_{\text{HgY}} - \lg \alpha_{\text{Hg}} - \lg \alpha_{\text{Y}(\text{H})} = -16.15$ 可见不会形成 HgY^{2-} 配合物

3、 $\text{pH} = 4.9 \sim 7.2$

4、 $E_{\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Zn}} = -1.10\text{V}$

5(1) $\text{pH} \geq 5$ $\text{pH} \geq 7$ $\text{pH} \geq 1$ $\lg K'_{\text{RL}} < 8$ 及 $\lg K'_{\text{SL}} < 8$, 故 R, S 离子均不能被准确滴定。 $\lg K'_{\text{RL}} < 8$ 及 $\lg K'_{\text{SL}} < 8$, 故 R, S 离子均不能被准确滴定

(2) $\text{pM} = 5$