

卫生技术人员
考试复习题解

(西药分册)

卫生技术人员

考试复习题解

(西药分册)

江苏工业学院图书馆
藏书章

王桂芬

员人木好主互

主 编：叶雨文

副主编：张学祺 许树梧

编 委：（以姓氏笔划为序）

（世代西）

吴秀聪 陈明珠 杨政权 柯铭清 饶 健 贾本真

郭忠良 章迺荣

责任编辑：谭安德 王小唯

2010.12.10

说 明

我省全民卫生事业单位首批专业技术职务聘任工作已于八八年十月结束。为了使我省卫生技术人员专业技术职务的评审聘任工作逐步实现正常化,制度化和理论考试化,我局受湖南省卫生厅委托,组织省会有关医疗卫生单位,医药院校的专家、教授编写了西药、中药两本《卫生技术人员考试复习题解》,供药师、药士考试复习之用。本题解以现行的全国高等医药院校统编教材为蓝本,为了减少编排上的重复,药士未单独出题,只在题解中用△号标出一部份供药士复习。生理学、生物化学两部分的复习题解,请参考卫生技术人员考试复习题解(西医分册)上册。

由于编写时间仓促,加上我们编辑水平有限,书中缺点,错误在所难免,敬请广大读者批评指正。

编 者

一九九〇年十月二十五日

目 录

基础部分:

一、分析化学.....	(1)
二、药物化学.....	(22)
三、药理学.....	(35)
四、中草药学(生药学).....	(50)

专业部分:

五、药剂学.....	(90)
六、药物分析.....	(122)

一、误差与数据处理

1. 误差 - 绝对误差和相对误差

系统误差 - 确定的原因引起的, 按大小方向是定性的。
偶然误差 - 偶然原因引起的, 按大小方向是定量的。
偶然误差 - 偶然原因引起的, 按大小方向是定量的。
偶然误差 - 偶然原因引起的, 按大小方向是定量的。

分 析 化 学

△ 1. 什么是绝对误差? 什么是相对误差?

答: 绝对误差是测量值与真值之差。若以 X 代表测量值, μ 代表真实值, 则绝对误差 δ 为

$$\delta = X - \mu$$

绝对误差是以测量值的单位为单位, 可以是正值, 也可以是负值。

相对误差是以真实值为基础表示的误差值, 以式表示为

$$\frac{\delta}{\mu} = \frac{X - \mu}{\mu}$$

相对误差没有单位, 通常以百分率 (%) 或百万分率 (ppm) 表示。为了反映误差在测量结果中所占的比例, 便于比较判断测量结果准确性的大小, 实际工作中常使用相对误差。

△ 2. 既然误差是客观必然存在的, 在一定条件下, 测量结果只能接近真实值而不能达到真实值。那么, 实际工作中试样的真实值是怎样知道的?

答: 通常采用下列两种方法。一种是采用有效的分离精制方法, 使试样达到高纯度, 然后以其理论含量作为真实值; 另一种方法是通过有经验的分析工作者采用最可靠的方法对试样进行多次测定所得的平均结果作为真实值。

可见, 实际上这些真实值也都是带有一定的误差的。

△ 3. 什么叫系统误差? 什么叫偶然误差? 实际工作中如何减免这两种误差, 以提高测量的准确性?

答: 系统误差是由于某种确定的原因引起的, 一般有固定的方向 (正或负) 和大小, 重复测定时重复出现。根据系统误差的来源, 可分为方法误差、仪器误差或试剂误差以及操作误差三种。

因为系统误差是重复地以固定的方向和大小出现的, 所以这类误差可以用加校正值的方法予以消除, 但不能用增加平行测定次数的方法减免。

偶然误差是由于偶然的原因 (常是某些测量条件的变动未被发现并得到控制等) 所引起的, 其大小和正负都不固定。

偶然误差无法用加校正值的方法减免, 但通过增加平行测定的次数, 常可减免这种误差; 也可通过统计学的方法估算出偶然误差值并在测定结果中予以正确表达。

应当注意的是, 系统误差和偶然误差常常不可能绝然区分。例如, 观察滴定终点颜色的改变, 有人总是偏深, 产生属于操作误差的系统误差。但他在多次测定中的偏深程度不可能完全一致, 因此也必然有偶然误差。在总的滴定误差中, 这两种误差纠缠在一起。

准确度：可用误差

△ 4. 什么叫准确度？如何表示？

答：测量值与真实值接近的程度叫准确度。准确度的大小用误差表示。误差越大，准确度越低；误差越小，准确度越高。进行多次平行测量时，以其算术平均值与真实值接近的情况判断准确度。

△ 5. 什么叫精密度？如何表示？

答：平行测量的各测量值之间接近的程度叫精密度。精密度的大小用偏差表示。偏差越大，精密度越低；偏差越小，精密度越高。所谓偏差，是指测量值与平均值之差。若令 $\bar{X}$ 代表一组平行测定的平均值，则单个测量值 X_i 的偏差 d 为

$$d = X_i - \bar{X}$$

d 值有正有负。

△ 6. 如何计算一组测量值的相对标准偏差（变异系数）？在实际工作中，为什么采用相对标准偏差表示测量的精密度更为合理？

答：相对标准偏差可按下式计算求得：

$$\frac{S}{\bar{X}} \times 100\% = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}}{\bar{X}} \times 100\%$$

式中： S = 标准偏差

n = 测量次数

$n-1$ = 自由度

相对标准偏差 $CV = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\%$

从上式可以看出，采用相对标准偏差突出地表述了单个测量值较大偏差存在的影响，故以此表示一组平行测量值的精密度更为合理。

△ 7. 准确度与精密度的关系如何？

答：测量值的准确度表示测量的正确性，测量值的精密度表示测量的重现性。精密是保证准确的先决条件。但是，如果一组测量值的精密度虽高，而每个测量值中都包含一种恒定的系统误差，使测量值总是偏高或偏低，则其平均值的准确度未必也高。所以，只有在已经消除了系统误差的情况下，才可用精密度同时表达准确度。

△ 8. 为了获得准确的分析结果，通常采用哪些方法减免在分析过程中带来的各种误差？

答：通常采用的方法如下：

(1) 选择适当的分析方法。例如重量分析法和容量分析法的灵敏度虽然不算高，但对常量组分的测定，能够获得比较满意的结果，一般相对误差不超过千分之几；仪器分析法对测定微量或痕量组分灵敏度较高，尽管其相对误差较大，但绝对误差不大，能符合准确度要求。又如，选用对被测组分具有专属性的方法，可减免其它共存物质的干扰，提高测量结果的准确度。

(2) 减少测量误差。例如，一般分析天平的称量误差为 ± 0.0001 克，用减重法称

量两次，可能引起的最大误差是0.0002克。为了使称量的相对误差小于0.1%，取样量就不能小于0.2克。又如，一般滴定管读数误差可有士0.01毫升的误差，一次滴定需要两次读数，可能造成的最大误差是士0.02毫升。为使滴定的相对误差小于0.1%，消耗滴定液的体积就必须在20毫升以上。总之，对测量准确度的要求，要与方法准确度的要求相适应。

(3) 增加平行测定的次数。增加平行测定的次数可以减少偶然误差。

(4) 消除测量中的系统误差。例如，通过对照试验、回收试验、空白试验以及使用校准过的仪器等，均可减免测量中的系统误差。

△ 9. 什么是有效数字、无效数字和欠准数字？

答：从0到9这十个数字中，只有0可以是有效数字，也可以是只作定位用的无效数字。例如，在数据0.06050克中，6后面的两个0都是有效数字，而6前面的两个0则都不是，它们只表明这个重量小于十分之一克。因为在记录测量值时，规定只允许数的末位欠准，而且只能上下差1，这个末位数字叫做欠准数字。所以，0.06050克是四位有效数字，这个称量值可能存在士0.00001克的误差。

对于很小的数，用0定位不便，可以用10的方次表示。例如，0.06050克可以写成 6.050×10^{-2} 克。很大的数也可采用这种方法。例如2500升，若有三位有效数字则写成 2.50×10^3 升。

△ 10. 在记录测量值时，是否有效数字位数越多，说明测量值的可靠性越高？

答：不是。因为有效数字须反映测量准确到什么程度，所以记录测量值时，其位数必须按照有效数字的规定，不可夸大。要明白，记录的位数超过恰当的有效数字的位数再多，也不能提高测量值的可靠性，反而给运算带来许多麻烦。

△ 11. 简述有效数字的运算法则。

答：在做数学运算时，有效数字的处理，加减法与乘法不同。

做加减法时，可按照小数点后位数最少的那个数保留其它各数的位数，然后再相加减。例如：将0.5362、0.0014及0.25三个数相加时，先将第一个数与第二个数按数字修约的偶数规则修约成0.54及0.00，然后再与0.25相加

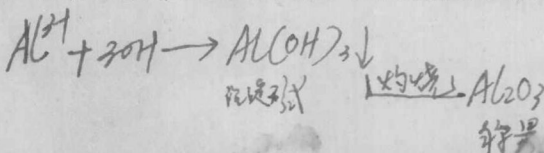
$$\begin{array}{r} 0.5362 \\ 0.0014 \\ + 0.25 \\ \hline 0.79 \end{array} \quad \rightarrow \quad \begin{array}{r} 0.54 \\ 0.00 \\ + 0.25 \\ \hline 0.79 \end{array}$$

做乘法时，则按照有效数字位数最少的那个数保留其它各数的位数，然后再相乘除，在表达运算结果的有效数字位数时，应与参与运算时的有效数字位数一致。

例如，在 0.12×9.678234 的运算中，可先写成 0.12×9.7 ，然后相乘。正确的结果是1.2，而不是1.164。

△ 12. 什么是沉淀形式？什么是称量形式？二者的关系如何？

答：沉淀重量法中，沉淀的化学组成称为沉淀形式；沉淀经处理后供最后称量的化学组成，称为称量形式。沉淀形式与称量形式有时是指同一物质，有时是不相同的物质。例如，用苦味酸（三硝基苯酚）沉淀重量法测定磷酸哌嗪片含量，沉淀形式与称量



形式即为同一物质苦味酸脲 (C₄H₁₀N₂·2C₆H₃N₃O₇)；而用沉淀—灼烧重量法测定铝盐含量中，沉淀形式为Al(OH)₃，沉淀经灼烧后的称量形式为Al₂O₃，二者是不相同的物质。

△ 13. 在沉淀重量法中，为了得到准确的分析结果，对沉淀形式与称量形式要求具备哪些条件？

答：应具备以下几个条件。

(1) 沉淀的溶解度必须很小。由沉淀溶解招致的损失量应不超出分析天平的称量误差范围。称量形式必须有确定的化学组成和一定的化学稳定性。

(2) 沉淀必须纯净。制成称量形式时，所含杂质的量不得超出称量误差所允许的范围。

(3) 沉淀形式应便于过滤和洗涤。称量形式应有较大的式量。

△ 14. 沉淀重量法中换算因素是如何求得的？

答：换算因素就是被测组分表示式与相对应的称量形式组成的式量比。所以又称化学因素。例如：

被测组分表示式	称量形式	换算形式	换算因素(F)
Fe	Fe ₂ O ₃	Fe/1/2Fe ₂ O ₃	0.6994
FeO	Fe ₂ O ₃	FeO/1/2Fe ₂ O ₃	0.8999
Cl	AgCl	Cl/AgCl	0.2474
MgO	MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O	MgO/MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O	0.1642
MgO	Mg ₂ P ₂ O ₇	MgO/1/2Mg ₂ P ₂ O ₇	0.3622

上述换算因素，表示每1克称量形式的物质相当于被测组分的克数。称量形式的式量愈大，即换算因素越小，对结果的准确度愈有利。

△ 15. 什么叫等当点、滴定终点和滴定终点误差？

答：在容量分析中，加入的标准溶液（又称滴定液）至与被测组分定量反应完全的这一点称为等当点。等当点一般通过仪器分析的方法确定。实际工作中，通常根据指示剂的变色确定等当点的到达，即指示剂发生颜色变化的转变点称为滴定终点。滴定终点往往接近等当点而不恰好是等当点，由于二者不相符合而引起的相对误差称为滴定终点误差，也叫滴定误差。滴定误差是一种系统（方法）误差，不包括偶然误差。

△ 16. 摩尔的定义是什么？并写出其单位符号。

mol 答：(1) 摩尔是一系统的物质质量，该系统中所包含的基本单元数（粒子数）与0.012千克碳-12的原子数目相等。

(2) 在使用摩尔时，基本单位应予指明，可以是原子、分子、离子、电子及其它粒子，或是这些粒子的特定组合。其单位为摩（尔），单位符号为mol。

例如：

1 摩尔 Hg₂Cl₂ 具有质量 472.08 克；

1 摩尔 Hg²⁺ 具有质量 200.59 克；

1 摩尔 Hg₂²⁺ 具有质量 401.18 克；

1 摩尔 CuZn 合金具有质量 128.92 克；

1 摩尔 I 具有质量 126.90 克;

1 摩尔 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 具有质量 248.17 克。

△ 17. 什么叫摩尔浓度, 如何表示?

答: 以每升溶液中含有溶质的摩尔数表示的浓度, 称为摩尔浓度, 用 mol/L 表示, 也可用简写符号 M 表示。摩尔浓度按下式计算。

$$M = \frac{\text{溶质质量 (克)} / \text{溶质的摩尔质量 (克)}}{\text{溶液的体积 (毫升)}} \times 1000$$

例 1, 精密称取基准重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 294.18$) 2.506 克置 500 毫升量瓶中, 加水适量使溶解并稀释至刻度, 摇匀, 问此溶液的摩尔浓度为多少?

解: $\frac{2.506 / 294.18}{500} \times 1000 = 0.01704 (\text{mol/L})$

例 2, 欲配制 0.05mol/L 硝酸汞 ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 342.61$) 液 500 毫升, 需称取该试剂多少克?

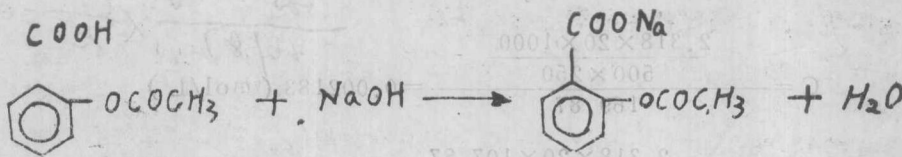
解: $\frac{342.61 \times 0.05}{1000} \times 500 = 8.5652 \text{克}$

$$V_1 C_1 = C_2 V_2$$

△ 18. 什么叫滴定度? 它是如何表示和计算的?

答: 用每 1 毫升标准溶液 (滴定液) 相当于被测物质的重量 (克数) 表示的浓度称为滴定度, 常以 T_{M_1/M_2} 表示, M_1 是标准溶液中溶质的分子式, M_2 是被测物质的分子式。

例如: 用氢氧化钠液 (0.1mol/L) 滴定, 测定乙酰水杨酸 ($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4 = 180.16$) 的含量, 等当点时氢氧化钠与乙酰水杨酸反应完全, 即它们的摩尔数相当。反应式



故每 1 毫升 0.1000 摩尔 (mol/L) 氢氧化钠液对乙酰水杨酸的滴定度为

$$T_{\text{NaOH}/\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4} = \frac{180.16 \times 0.1}{1000} = 0.01802 (\text{克})$$

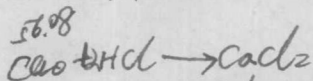
实际工作中, 若标准溶液的准确浓度 (实际摩尔浓度) 不与药品标准中规定的摩尔浓度恰好符合, 此时就不能直接应用药品标准中所计算的滴定度 (T), 但只要乘以浓度校正因素 (F) 即可换算为实际的滴定度 (T'), 即

$$F = \frac{\text{实际摩尔浓度}}{\text{规定摩尔浓度}}$$

△ 19. 用 0.2000mol/L 盐酸液完全中和下列各物质时, 各须多少毫升: (1) 0.2000 克

纯碳酸钠; (2) 0.2000 克含 $70\% \text{CaO}$ 的物质; (3) 由 0.4000 克含 8% 的氨的物

质所产生的氨。 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \longrightarrow$



$$\begin{aligned} 1 \text{me } 0.2000 \text{ mol/L} &\equiv \frac{1}{2} \text{g CaO} \\ 2 \text{me } 0.2000 \text{ mol/L} &\equiv 56.08 \text{ mg CaO} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2 \text{me } \text{HCl} &= 0.05608 \text{ g CaO} \\ 0.2 \end{aligned}$$

$\text{CaO} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 $1\text{ml } 0.2\text{mol/L HCl} \equiv 0.005608\text{g}$
 $1\text{ml } 0.2010\text{mol/L HCl} \equiv \frac{0.2010}{0.2000} \times 0.005608$
 $24 \times \frac{0.2010}{0.2000} \times 0.005608 \times 1000 = 32.90$

答: (1) $\frac{0.2000}{0.2000 \times \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3 \times 1000} = 18.87\text{毫升}$

(2) $\frac{0.2000}{0.2000 \times \frac{1}{2} \text{CaO} \times 1000} \times 70\% = 24.96\text{毫升}$

(3) $\frac{0.4000 \times 8\%}{0.2 \times \text{NH}_3 \times 1000} = 9.41\text{毫升}$

△ 20. 有一含 Na_2CO_3 的 NaOH 样品 1.179 克, 用 0.3000 摩尔的盐酸液滴定至酚酞终点, 计耗去盐酸液 48.16 毫升, 继续用盐酸液滴定至甲基橙终点, 又耗去盐酸液 24.08 毫升. 问该样品中 NaOH 和 Na_2CO_3 的百分含量各为多少?

答: NaOH 的含量为:

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3$
 $\frac{0.3000 \times \text{NaOH} \times \frac{48.16}{2}}{1.179} \times 100\% = 24.51\%$
 $\frac{(48.16 - 24.08) \times 0.0012}{1.179} \times 100 = 24.51\%$

Na_2CO_3 的含量为:

$\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaCl}$
 $\frac{0.3000 \times \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{CO}_3 \times (24.08 \times 2)}{1.179} \times 100\% = 64.95\%$
 $\frac{24.08 \times 0.00106 \times 3}{1.179} \times 100 = 64.95\%$

△ 21. 称取一级基准物硝酸银 2.318 克, 置 500 毫升量瓶中, 加水溶解并稀释至刻度, 摇匀, 精密量取 20 毫升, 置 250 毫升量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀. 问 (1) 该溶液的摩尔浓度为多少? (2) 该溶液每 1 毫升中含多少克银离子?

答: 已知 $\text{Ag} = 107.87$ $\text{AgNO}_3 = 169.87$

$C = \frac{2.318 \times 20 \times 1000}{500 \times 250 \times 169.87} = 0.002183 (\text{mol/L})$
 $\frac{20}{500} \times \frac{2.318}{169.87} \times \frac{1000}{25} = 0.002183$

$[\text{Ag}^+] = \frac{2.318 \times 20 \times 107.87}{50 \times 250 \times 169.87} = 0.0002355 (\text{克/毫升})$
 $0.002183 \times \frac{107.87}{169.87} = 0.0002355$

△ 22. 为什么络合滴定都要控制一定的 pH 值?

答: 因为金属离子与络合剂 (如 EDTA) 形成的络合物, 其稳定性与溶液的酸度有密切的关系, 滴定不同的金属离子有不同的 pH 值, 超过了这一酸度就不能滴定. 一些金属离子能被 EDTA 滴定的最低 pH 值可通过查表或按下式计算求得:

$\lg K'_{\text{MY}} = \lg K_{\text{MY}} - \lg \alpha$

式中, K'_{MY} 为络合物的表观稳定常数;

K_{MY} 为络合物稳定常数 ($\lg K_{\text{MY}}$ 可查表求得);

α 为酸效应系数 ($\lg \alpha$ 可查表求得).

根据络合滴定对表观稳定常数的要求, K'_{MY} 要在 10^8 以上, 才能进行准确滴定, 即 $\lg K'_{\text{MY}} = 8$, 代入上式, 可得

$$8 = \lg K_{My} - \lg \alpha$$

或

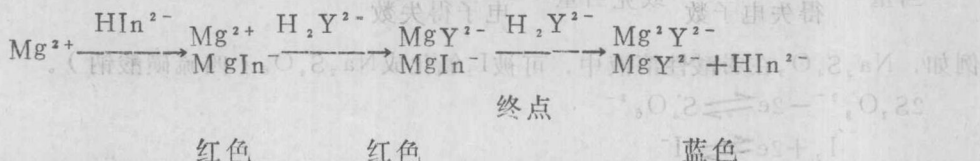
$$\lg \alpha = \lg K_{My} - 8$$

指示剂——金属指示剂。

在滴定某一金属离子时，可通过查表查出 $\lg K_{My}$ 代入上式求出 $\lg \alpha$ ，再查表查出与 $\lg \alpha$ 相应的pH值。

△ 23. 试举例说明金属指示剂的原理和应具备的条件。

答：在络合滴定中，指示终点的指示剂系一种有机染料，能与金属离子形成与指示剂本身的颜色有显著差别的有色络合物。以铬黑T（用 HIn^{2-} 表示）为例，它在pH为7~11的溶液中显蓝色，与 Mg^{2+} 的络合物（ MgIn^- ）为酒红色。用EDTA滴定 Mg^{2+} 时，EDTA首先与溶液中游离的 Mg^{2+} 络合，直至游离 Mg^{2+} 已经全部被络合，当继续加入EDTA时，EDTA便要夺取 MgIn^- 络合物中的 Mg^{2+} ，而使铬黑T游离出来。这时溶液由红变蓝，即为终点。整个滴定过程可用下列图式表示：



金属指示剂应具备下列条件

(1) 指示剂与金属离子形成的络合物应与指示剂本身的颜色有明显的差别。

(2) 金属离子与指示剂形成的有色络合物必须具有足够的稳定性。如果不够稳定，则在接近等当点时就有较多的离解，使终点过早出现，颜色变化也不敏锐。

(3) 金属离子与指示剂形成的络合物的稳定性，应比金属离子与络合物形成的络合物的稳定性差，稳定常数至少差100倍以上，即 $K_{My}/K_{MIn} > 10^2$ 。否则在稍过等当点时不会立即发生置换反应使溶液变色，而要在EDTA过量较多时才能发生置换。这样就会使终点过迟出现，变色也不敏锐。

△ 24. 葡萄糖酸钙（ $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O} = 448.4$ ）的含量测定如下：取样0.5500克，

滴定消耗0.04985M（摩尔）的EDTA液24.50毫升，试计算葡萄糖酸钙的百分含量为多少？

答：已知EDTA与葡萄糖酸钙的络合反应的摩尔数比为1:1。先求出EDTA滴定液的滴定度，即每1毫升0.04985M的EDTA滴定液相当于葡萄糖酸钙的克数。

$$T_{\text{EDTA}/\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{448.4 \times 0.04985}{1000} = 0.02235 \text{ (克)}$$

然后计算百分含量，为

$$\frac{24.50 \times 0.02235}{0.5500} \times 100\% = 99.56\%$$

该样品葡萄糖酸钙的含量为99.56%。

△ 25. 今有一标准EDTA溶液，其浓度为0.1000M，问每1毫升相当于下列物质各多少毫克：(1) Zn；(2) MgO；(3) Al_2O_3 。

答：已知 $\text{Zn} = 65.38$ ； $\text{MgO} = 40.30$ ； $\text{Al}_2\text{O}_3 = 101.96$

因为EDTA与Zn或MgO进行络合反应时的摩尔数比均为1:1，故其滴定度分别为：

$$1 \text{ mol } 0.1000 \text{ mol/L EDTA} = ? \text{ mg } \text{Al}_2\text{O}_3$$

$$1 \text{ mol EDTA} = 1 \text{ mol Al} = \frac{1}{2} \text{ mol } \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{1}{2} \times \frac{101.96}{1000}$$

$$0.1 \text{ mol/L} = 0.1 \text{ mmol/L} = 0.1 \times \frac{1}{2} \times \frac{101.96}{1000} = 0.1 \times \frac{1}{2} \times 101.96 \text{ mg}$$

$$T_{\text{EDTA}/\text{Zn}} = \frac{65.38 \times 0.1000 \times 1000}{1000} = 6.538 \text{ (mg)}$$

$$T_{\text{EDTA}/\text{MgO}} = \frac{40.30 \times 0.1000 \times 1000}{1000} = 4.030 \text{ (mg)}$$

因为EDTA与 Al_2O_3 进行络合反应时的摩尔数比为2:1,故其滴定度应为

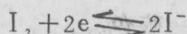
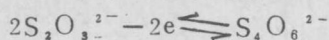
$$T_{\text{EDTA}/\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{101.96 \times 0.1000 \times 1000}{1000 \times 2} = 5.098 \text{ (mg)}$$

△ 26. 什么叫氧化还原当量? 如何表示?

答: 氧化还原当量是指接受或给出一个电子所相当的氧化剂或还原剂的量, 亦即物质的分子量除以滴定反应中得失电子的数目:

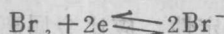
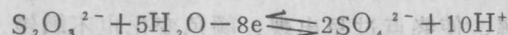
$$\text{当量} = \frac{\text{分子量}}{\text{得失电子数}} \quad \text{或克当量} = \frac{\text{克分子量}}{\text{电子得失数}}$$

例如, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 在弱酸性溶液中, 可被 I_2 氧化成 $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (四硫磺酸钠)。



每个 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分子失去一个电子, 所以它的当量等于分子量; 每个 I_2 分子得到两个电子, 所以它的当量等于分子量的 $\frac{1}{2}$ 。

如果用 Br_2 氧化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 则 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 被氧化成 Na_2SO_4 , Br_2 被还原成 NaBr :



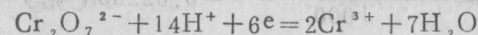
每个 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分子失去 8 个电子, 所以它的当量等于其分子量的 $\frac{1}{8}$; 每个 Br_2 分子得到 2 个电子, 所以它的当量等于其分子量的 $\frac{1}{2}$ 。

同是 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 被不同的氧化剂氧化, 产生不同的氧化还原反应, 当量也不同。可见氧化剂或还原剂的当量值, 一定要根据所参加的滴定反应来决定, 并不是个固定不变的值。

△ 27. 配制 0.1 N 重铬酸钾溶液 500 毫升, 应取基准重铬酸钾多少克? 该溶液的摩尔浓度为多少?

答: 已知 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 294.18$

在酸观溶液中, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与还原剂反应, 按式被还原:



故 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的当量为其分子量的 $\frac{1}{6}$ 。

所以, 配制 0.1 N 重铬酸钾溶液 500 毫升, 应取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的量为

$$\frac{294.18 \times 0.1}{6 \times 1000} \times 500 = 2.4515 \text{ (克)}$$

该溶液的摩尔浓度为

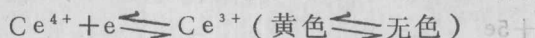
$$\frac{2.4515}{294.18} \times 1000 = 0.01667 \text{ (摩尔)}$$

或 $\frac{294.18 \times \frac{1}{10} \times 0.1}{294.18} = 0.01667$ (摩尔)

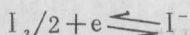
△ 28. 根据氧化剂的不同, 可将氧化还原滴定法分成哪些类别, 并写出它们的氧化还原式。

答: 习惯上按照所用氧化剂的不同将氧化还原法分为以下6类:

(1) 铈量法: 常用的氧化剂为硫酸铈, 故又称硫酸铈法。四价铈在酸性溶液中(可防止铈盐水解)是个强氧化剂, 被还原后变成三价铈。



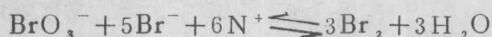
(2) 碘量法: 是以碘作为氧化剂或以碘化物作为还原剂, 进行氧化还原的滴定方法:



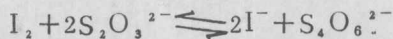
(3) 溴酸钾法及溴量法: 以溴酸钾标准液在酸性条件下直接滴定还原性物质的方法, 叫溴酸钾法。



有些物质由于产生副反应等关系, 不能用溴酸钾直接氧化, 却能与过量溴定量反应。但溴易挥发, 因此常配成溴酸钾与溴化钾的混合液, 代替溴液。滴定时先将过量的混合液加到被测物的酸性溶液中:

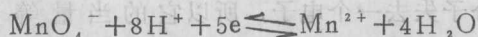


待生成的 Br_2 与被测物质反应完全后, 过量的溴再与加入的KI作用析出等当量的 I_2 , 最后用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 液滴定:



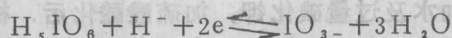
根据溴液和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 两种标准溶液的用量, 便可算出被测物质的含量, 这种间接的滴定法叫做溴量法。

(4) 高锰酸钾法: 高锰酸钾是强氧化剂之一, 它在酸性溶液中被还原成二价锰:



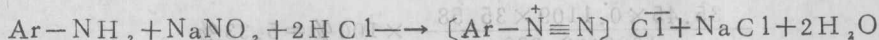
调节酸度需用硫酸。硝酸也有氧化性, 盐酸可被高锰酸钾氧化, 均不宜用。

(5) 高碘酸钾法: 高碘酸盐在酸性溶液中是一种很强的氧化剂, 得到两个电子被还原成碘酸盐:

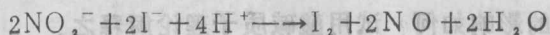


高碘酸盐在酸性溶液中的主要形式为 H_5IO_6 及 IO_4^- , 溶液的pH越低, H_5IO_6 占的分数越大。

(6) 亚硝酸钠法: 芳伯胺化合物在盐酸性溶液中, 能与亚硝酸钠作用生成芳伯胺的重氮盐:

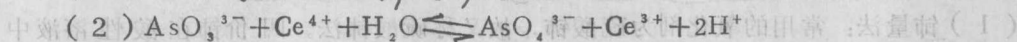
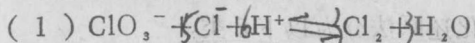


当滴定达到等当点后, 稍为过量一点的 HNO_2 , 可将KI氧化成 I_2 :

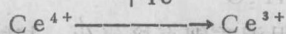
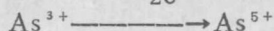
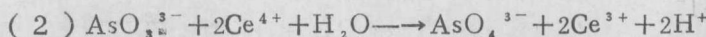
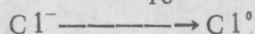


通常用尖细玻棒蘸出少许溶液，划过涂有含碘化钾的淀粉浆的白磁板上，如显蓝色条痕，即示已经达到终点，此种方法称为外指示剂法，但目前已多用永停法，作为重氮化法滴定指示终点的方法，称为永停滴定法。

△ 29. 平衡下列氧化还原反应方程式：



答：(1) $\text{ClO}_3^- + 5\text{Cl}^- + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

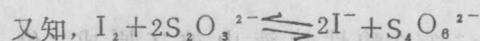


△ 30. 精密称取基准重铬酸钾0.1936克，溶解于水并加酸酸化后，再加入足够量的碘化钾，然后用硫代硫酸钠标准溶液滴定，消耗33.61毫升，问硫代硫酸钠液的当量浓度和摩尔浓度各为多少？

答：已知重铬酸钾 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 294.18$) 的当量为其分子量的 $\frac{1}{6}$ ： $294.18/6 = 49.03$ 。

故 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的当量浓度为：

$$\frac{0.1936}{33.61} \times 1000 = 0.1176 \text{ (N)}$$



式中， I_2 获得两个电子变成 2I^- ，而两个 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分子 ($2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) 失去两个电子 变成一个 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ，即一个 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分子失去一个电子，所以它的当量等于其分子量。而 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的摩尔质量也是等于其分子量。因此，它的摩尔浓度与当量浓度在数值上是相等的。

该硫代硫酸钠标准液的摩尔浓度等于 $0.1176 \text{ (mol/L 或 M)}$ 。

△ 31. 精密称取漂白粉样品2.622克，加水及过量碘化钾，加硫酸酸化后，析出的碘立即用硫代硫酸钠液 (0.1109 mol/L) 滴定，消耗35.58毫升，问样品的有效氯的百分含量为多少？

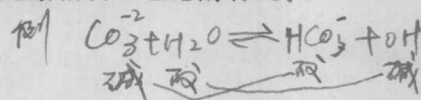
答：已知 $\text{Cl} = 35.45$

有效氯的百分含量为：

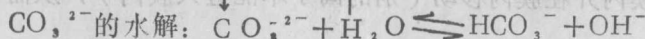
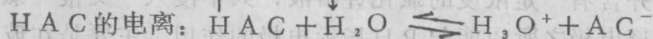
$$\frac{35.45 \times 0.1109 \times 35.58}{1000 \times 2.622} \times 100\% = 5.33\%$$

△ 32. 水分对非水溶定酸或碱的影响如何？试用酸碱质子理论解释之。

10 质子理论 酸为质子给予体，碱为质子接受体



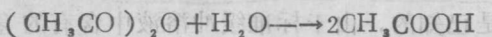
答：存在于非水溶剂中的水分，既是酸性杂质，又是碱性杂质，影响测定，故应予以除去。例如，在下列反应中



在这里， H_2O 与HAC在一起时，由于HAC放出质子的能力比 H_2O 强，所以 H_2O 是碱；而 CO_3^{2-} 夺取质子的能力比 H_2O 强，所以 H_2O 是酸。可见，根据酸碱质子理论，酸或碱是相对的和可变的。物质是酸或碱，取决于它们对质子亲和力的大小。

△ 33. 配制0.05mol/L高氯酸冰醋酸标准溶液1000毫升，需用70%高氯酸4.2毫升（比重1.75），所用的冰醋酸的含量为99.8%，比重为1.05，问应加含量为98%、比重为1.087的醋酐多少毫升，才能完全除去其中的水分？

答：醋酐与水反应生成醋酸：



从反应式可知除去1克分子（18.02克）水，需1克分子醋酐（102.09克），除去995.8毫升（1000-4.2）比重为1.05，含水量0.2%（100-99.8%）的水醋酸中的水分，需要含量为98%比重为1.087的醋酐毫升数为：

$$V_1 = \frac{102.09 \times 995.8 \times 1.05 \times 0.2\%}{18.02 \times 1.087 \times 98\%} = 11.1 \text{ 毫升}$$

除去4.2毫升含量为70%、比重为1.75的高氯酸中的水分，需要含量为98%、比重为1.087的醋酐毫升数为：

$$V_2 = \frac{102.09 \times 4.2 \times 1.75 \times 30\%}{18.02 \times 1.087 \times 98\%} = 11.7 \text{ 毫升}$$

需加入醋酐的总量为

$$V_1 + V_2 = 11.1 + 11.7 = 22.8 \text{ 毫升}$$

△ 34. 在电位法中，何谓指示电极？何谓参比电极？何谓电位法，电极电位与浓度之间的关系。

答：指示电极。它作为一种变换器响应激发信号和待测溶液的成分，但在整个测试期间它却不引起待测溶液本体成分可察觉的变化。指示电极与参比电极组成电池时，指示电极的电极电位将随溶液中离子浓度的变化而改变。因此，可通过电极电位的变化情况了解溶液中被测离子浓度的变化情况，以判断终点或测定含量。测定溶液pH值的玻璃电极、电位法中的离子选择性电极以及永停滴定法中的两个微铂电极等，均是指示电极。

参比电极。单一电极的电位是无法测量的，必需把它和另一电极连在一起形成一个电池，用电位计测定这个电池的电动势。

电位值已知的电极叫做参比电极。国际上采用氢电极为参比电极，并规定标准氢电极的电位为零（在任何温度下）。由于氢电极的装配十分麻烦，故在日常工作中很少使用。通常用饱和甘汞电极及银—氯化银电极等作为参比电极，它们的电极电位已经与标准氢电极比较，并精密地测定过。

△ 35. 试简述玻璃电极的作用原理及pH计的工作原理。

答：玻璃电极是在一支玻璃管的下端熔接一个特殊质料的玻璃球形薄膜，膜内盛有一定PH值的标准缓冲溶液，并含有一定浓度的氯化钾溶液，其中浸入一支银—氯化银电极（称为内参比电极）。玻璃电极之所以能起PH指示电极的作用，主要是在玻璃膜上。玻璃膜只允许氢离子进入膜内并在膜内移动（别的离子不能进入膜内），从而可以传递电荷。

利用玻璃膜对氢离子浓度进行测量，需应用“膜电位”这个概念。所谓“膜电位”就是发生在膜的两侧分别与标准缓冲溶液及待测溶液两个界面上的电位差。

Ag—AgCl | 0.1N KCl — 标准缓冲液 | 膜 | 待测溶液 || 甘汞电极

膜电位 = $0.059 \lg \frac{a_{H^+}(外)}{a_{H^+}(内)}$

“膜电位”实际上是膜两侧两个电位差 E_1 和 E_2 的代数差。内参比电极的电极电位 E_1 及外参比电极的电极电位 E_2 是已知的，由于标准缓冲溶液中含有的氢离子浓度已知，所以通过测量上述原电池的电动势可以求得 E_2 ，或待测溶液中氢离子的浓度。

PH计是一种测量溶液PH值的电子仪器，包括电极和电位计两部分。测定的原理是电位法。测定时，玻璃电极和甘汞电极一同浸入待测溶液中，组成一电池。如前所述，由于内外参比电极的电位已固定，玻璃膜球内溶液的PH值已固定，整个电池的电动势只随膜外待测溶液的PH值而改变，并在一定的PH值范围内成直线关系。

用PH计测定PH值，总是采用比较的方法，即先测定一个已知PH值（设 PH_s ）的标准缓冲溶液的电动势（设为 emf_s ），然后再测定未知PH值（设为 PH_x ）的溶液的电动势（设为 emf_x ），两次结果相减，即可知待测溶液的PH值为

$$PH_x = PH_s - \frac{(emf_s - emf_x)}{0.059}$$

式中，0.059示25℃时PH改变一个单位，相差于电压改变0.059伏。

通常采用直读式PH计，电位计上有毫伏和PH两种刻度。电位计指针的偏转直接指示溶液的PH值。

△ 36. 什么是可逆电对与不可逆电对？试简述永停滴定法的基本原理。

答：若溶液中同时存在某种氧化还原电对（如 Fe^{3+}/Fe^{2+} 、 Ce^{4+}/Ce^{3+} 或 I_2/I^- 等）的氧化形及其对应的还原形物质（如 I_2 与 I^- ），在此溶液中插入两个铂电极并外加一很小的电压（如十毫伏至几十毫伏），能产生电解反应的电对，称为可逆电对。例如，溶液中存在 I_2/I^- 这样的电对时，便有下列电解反应发生：

一个 正极（氧化反应） $2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e^-$

负极（还原反应） $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$

所以 I_2/I^- 是可逆电对。

若溶液中的电对，在同样条件下，没有电解反应发生，称为不可逆电对，如 $S_2O_8^{2-}/S_2O_8^{2-}$ 电对即是不可逆电对。

永停滴定法即是基于上述原理而产生的容量滴定指示终点的方法。例如，用标准碘