

习题

1. 以邻苯二甲酸氢钾为基准物对浓度约为 0.1mol/L 的 NaOH 溶液进行标定时, 滴定所消耗 NaOH 的体积至少应为多少毫升(滴定管读数可估计到 $\pm 0.01\text{mL}$)? 基准物称量至少应为多少克(分析天平的准确度为 $\pm 0.1\text{mg}$)?

解: 滴定所消耗 NaOH 的体积至少应为 20 毫升

$$n_{\text{NaOH}} = n_{\text{邻苯二甲酸氢钾}} = 0.1 \times 20 \times 10^{-3} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{\text{邻苯二甲酸氢钾}} = nM = 2 \times 10^{-3} \times 204 = 0.4080\text{g}$$

(20.00 ml, 0.4084 g)

2. 某试样经分析测得含锰质量分数(%)为: 41.24, 41.27, 41.23, 41.26。求分析结果的平均偏差、标准偏差和变异系数。

$$\text{解: } \bar{X} = (41.24 + 41.27 + 41.23 + 41.26) / 4 = 41.25$$

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

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |X_i - \bar{X}|$$

代入数据求的 $\bar{d} = 0.015\%$

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

$$S = 0.018\%$$

$$RSD = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\% = 0.044\%$$

(0.015%, 0.018%, 0.044%)

3. 测定石灰石试样中钙镁总量(用 CaO 表示)的质量分数(%) 结果分别为: 59.84, 59.86, 59.90, 59.95, 59.91, 59.96。计算平均值、标准偏差及置信度为 90%和 95%时的置信区间。

$$\text{解: } \bar{X} = (59.84 + 59.86 + 59.90 + 59.95 + 59.91 + 59.96) / 6 = 59.90$$

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

代入数据得: $S = 0.048$

当置信度为 90%时, $\alpha = 1 - 0.90 = 0.10$, $f = n - 1 = 5$, 查表 2-2 可知, $t_{0.10}(6) = 2.015$

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{tS}{\sqrt{n}}$$

$$\mu = (59.90 \pm 0.04)\%$$

因此，90%的置信度下，总体平均值的置信区间为 59.82%~59.98 %

同理得 当置信度为 95%时， $t_{0.10}(6)=2.571$ ， $\mu = (59.90 \pm 0.05)\%$

因此，95%的置信度下，总体平均值的置信区间为 59.80%~60.00 %

$$(59.90, 0.05\%, 59.90 \pm 0.04\%, 59.90 \pm 0.05\%)$$

4. 用 Q 检验法，判断下列数据中，有无舍弃？置信度选 90 %。

(1) 21.26, 21.50, 21.73, 21.63;

(2) 5.400, 5.416, 5.222, 5.408;

(3) 38.50, 38.68, 38.54, 38.82。

解： $Q = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1}$ 若 $Q > Q_{表}$ ，舍弃离群值，反之保留

查表知： $Q_{表}=0.76$

(1) $Q_1=0.52$ $Q_2=0.28$ $Q_3=0.21$

求得 Q 均小于 $Q_{表}$ ，所以无舍弃。

(2) $Q_1=0.917$ $Q_2=0.0412$ $Q_3=0.0825$

比较 Q 与 $Q_{表}$ 可知，数据 5.222 应舍去。

(3) $Q_1=0.125$ $Q_2=0.375$ $Q_3=0.437$

求得 Q 均小于 $Q_{表}$ ，所以无舍弃。

(无； 5.222； 无)

5. 某人测定一溶液的浓度 (mol/L)，得到如下结果：0.1010, 0.1011, 0.1020, 0.1014, 0.1013。第三个测定结果是否应舍去？如果增加一次测定结果 0.1012，第三个结果可以舍弃吗？（显著性水平 = 0.10）

解： $Q = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1}$ 若 $Q > Q_{表}$ ，舍弃离群值，反之保留

$$Q = \frac{0.1020 - 0.1014}{0.1020 - 0.1010} = 0.6$$

查表知 $Q_{表}=0.64$ ，大于 Q，所以不应该舍弃。

增加一次测量结果， $Q_{表}=0.56$ ，小于 Q，所以应该舍弃。

(不舍弃， 舍弃)

6. 分别采用邻苯二甲酸氢钾 (I) 和草酸钠 (II) 作为基准物标定 NaOH 浓度 (mol/L) 时，测定的结果如下：

(I): $\bar{x}_1 = 0.1011$, $S_1 = 0.10\%$, $n_1 = 6$;

(II): $\bar{x}_2 = 0.1021$, $S_2 = 0.14\%$, $n_2 = 4$;

比较 (I) (II) 两结果的精密度和平均值是否存在显著性差异 (95%置信度)。

$$\text{解: } F = \frac{S_{\text{大}}^2}{S_{\text{小}}^2} = \frac{(0.14\%)^2}{(0.10\%)^2} = 1.96$$

代入数据得: $F=1.96$

$f_{\text{大}}=6-1=5$, $f_{\text{小}}=4-1=3$, 查表得 $F_{\text{表}}=9.01$, $F < F_{\text{表}}$, 说明两组数据的方差无显著性差异

$$S_{\text{合}} = \sqrt{\frac{(n_1-1)S_1^2 + (n_2-1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad t = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{S_{\text{合}}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

代入数据得: $t=0.11$

查 t 值表知, $f=n_1+n_2-2=8$, 置信度 95%, 得 $t_{\text{表}}=2.306$, $t < t_{\text{表}}$, 两种方法间不存在显著性差异。

(无显著性差异, 无显著性差异)

7. 用两种方法测定钢样中碳的质量分数(%):

方法 I: 数据为 5.08, 5.03, 4.94, 4.90, 4.96, 4.99。

方法 II: 数据为 4.98, 4.92, 4.90, 4.97, 4.94。

判断两种方法的精密度是否有显著性差异。

解: $\bar{X}_1 = (5.08+5.03+4.94+4.90+4.96+4.99)/6=4.98$

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

代入数据得 $S_1=0.047\%$

同理得 $\bar{X}_2=4.94$ $S_2=0.034\%$

$$F = \frac{S_{\text{大}}^2}{S_{\text{小}}^2}$$

代入数据得: $F=1.91$

$f_{\text{大}}=6-1=5$, $f_{\text{小}}=5-1=4$, 查表得 $F_{\text{表}}=6.25$, $F < F_{\text{表}}$, 说明两组数据的方差无显著性差异

(无显著性差异)

8. 下列各数含几位有效数字?

0.5600, 0.0010110, 2.03×10^{-5} , , 99, pH=4.02, $pK_a=2.319$

解: 有效数字分别为: 4; 5; 3; 无限位; 2 或 3; 2; 3.

(4; 5; 3; 无限位; 2 或 3 位; 2; 3)

9. 按有效数字运算规则, 计算下列算式:

(1) $3.01 \times 1.056 \times 10^{-4} + 0.0252 + 101.625$;

$$(2) \frac{0.0121 \times 25.64 \times 1.05572}{32.035};$$

$$(3) \sqrt{\frac{1.5 \times 10^{-5} \times 6.11 \times 10^{-8}}{4.223 \times 10^{-5}}};$$

$$(4) \text{pH}=5.03, \text{求} [\text{H}^+];$$

解：(1) 保留三位有效数字

$$\therefore \text{原式}=101.650$$

(2) 0.0121的相对误差最大，因此结果只能保留三位有效数字

$$\therefore \text{原式} = 0.0103$$

(3) 1.5 的相对误差最大，因此结果保留两位有效数字

$$\therefore \text{原式}=1.5 \times 10^{-4}$$

$$(4) [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-5.03}$$

保留两位有效数字，则 $[\text{H}^+] = 9.3 \times 10^{-6}$

$$(101.650; 0.0103; 1.5 \times 10^{-4}; 9.3 \times 10^{-6})$$

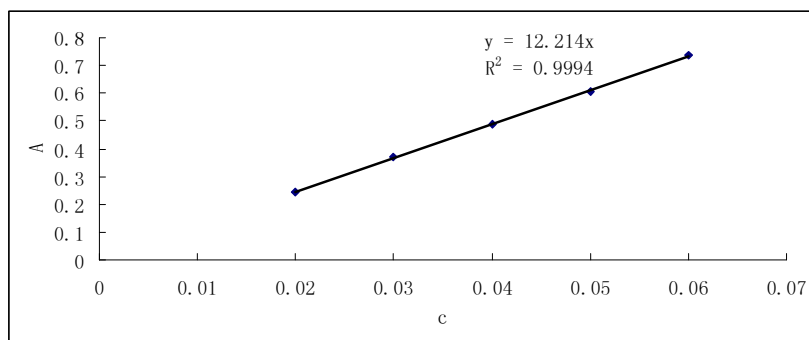
10. 用邻菲罗啉比色法测定石灰石中微量铁，配制一系列不同浓度的标准溶液，以空白溶液作参比溶液，在 $\lambda=510\text{nm}$ 处测定其吸光度，所得数据列于下表：

c/(mgFe/50ml)	0.0200	0.0300	0.0400	0.0500	0.0600
A	0.243	0.371	0.488	0.604	0.737

计算：(1) 线性回归方程及相关系数；(2) 吸光度为 0.428 的试样溶液中铁离子浓度。

$$(A=12.2c, r=0.999; 0.0350)$$

解：由已知做 A-c 吸收曲线图如下：



$$(1) A=12.2c, r=0.999$$

$$(2) \text{当 } A=0.428 \text{ 时, } c=0.428/12.2=0.035 \text{ mg/50ml}$$