

# Лабораторная работа

## ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

**Цель работы:** ознакомиться с основами титриметрического анализа, изучить основные методы и приёмы титрования.

### Оборудование и реактивы:

**1) на стол студента:** пипетки на 5 мл и 10 мл (всего 2 шт), конические колбы (или стаканчики) для титрования на 50 мл или 100 мл (всего 4 шт), бюретка с зажимом Мора (на 25 или 50 мл), штатив с зажимом для закрепления бюретки, резиновая груша (1 шт), маленькая воронка для заполнения бюретки (1 шт), листы белой бумаги (приносят студенты – 4 листа формата А4), индикаторы фенолфталеин, метиловый красный.

**2) на стол преподавателя:** фиксаналы кислот, щелочей и солей (для ознакомления студентов), мерная колба на 1 литр, воронка диаметром 60-80 мм, бойки для разбивания фиксанала, комплект для титрования (аналогичный студенческому).

**3) стол выдачи заданий:** растворы с различной концентрацией кислоты и щелочи, титрованные растворы соляной кислоты (0,1 М) и гидроксида натрия (0,1 М).

**Техника безопасности:** помимо общелабораторных правил техники безопасности необходимо обратить внимание на следующее. В ходе работы используются концентрированные кислоты и щелочи. Необходимые их количества отбирают мерным цилиндром или пипеткой. При использовании пипетки в качестве засасывающего устройства использовать грушу (ртом засасывать жидкость категорически запрещается). При попадании концентрированной кислоты на кожу необходимо сразу же смыть её струей воды. В случае необходимости обратиться к врачу.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 1. Сущность титриметрического анализа. Основные понятия.

Титриметрический (объёмный) анализ является одним из важнейших видов количественного анализа. Его основными достоинствами являются точность, быстрота исполнения и возможность применения для определения самых разнообразных веществ. Определение содержания вещества в титриметрическом анализе осуществляется в результате проведения реакции точно известного количества одного вещества с неизвестным количеством другого, с последующим расчётом количества определяемого вещества по уравнению реакции. Реакция, которая при этом протекает должна быть стехиометрической, то есть вещества должны реагировать строго количественно, согласно коэффициентам в уравнении. Только при соблюдении этого условия реакция может быть использована для количественного анализа.

Основной операцией титриметрического анализа является *титрование* – постепенное смешивание веществ до полного окончания реакции. Обычно в титриметрическом анализе используются растворы веществ. В ходе титрования раствор одного вещества постепенно приливается к раствору другого вещества до тех пор, пока вещества полностью не прореагируют. Раствор, который приливают, называется *титрантом*, раствор, к которому приливается титрант, называется *титруемым раствором*. Объём титруемого раствора, который подвергается титрованию, называется *аликвотной частью* или *аликвотным объёмом*.

*Точкой эквивалентности* называется момент, наступающий в ходе титрования, когда реагирующие вещества полностью прореагировали. В этот момент они нахо-

дятся в эквивалентных количествах, то есть достаточных для полного, без остатка, протекания реакции.

Для титрования применяются растворы с точно известной концентрацией, которые называются *стандартными* или *титрованными*. Различают несколько типов стандартных растворов.

*Первичным стандартом* называется раствор с точно известной концентрацией, приготовленный по точной навеске вещества. Вещество для приготовления первичного стандарта должно иметь определённый состав и быть определённой степени чистоты. Содержание в нём примесей не должно превышать установленных норм. Зачастую для приготовления стандартных растворов вещество подвергается дополнительной очистке. Перед взвешиванием вещество высушивается в эксикаторе над осушающим веществом или выдерживается при повышенной температуре. Навеску взвешивают на аналитических весах и растворяют в определённом объёме растворителя. Полученный стандартный раствор не должен изменять своих свойств при хранении. Стандартные растворы хранят в плотно закрытой посуде. При необходимости их предохраняют от попадания прямых солнечных лучей и воздействия высокой температуры.

Ввиду того, что подготовка вещества для приготовления стандартного раствора является длительным и трудоёмким процессом, химической промышленностью выпускаются *фиксаналы*. Фиксанал представляет собой стеклянную ампулу, в которой запаяна определённая навеска вещества. Ампулу разбивают, и вещество количественно переносят в мерную колбу, доводя затем объём жидкости до метки. Применение фиксаналов значительно облегчает процесс и сокращает время приготовления стандартного раствора.

Некоторые вещества трудно получить в химически чистом виде (например,  $\text{KMnO}_4$ ). Из-за содержания примесей взять точную навеску вещества часто бывает невозможно. Кроме этого, растворы многих веществ при хранении изменяют свои свойства. Например, растворы щелочей способны поглощать углекислый газ из воздуха, в результате чего их концентрация со временем меняется. В этих случаях используют вторичные стандарты.

*Вторичным стандартом* называется раствор вещества с точно известной концентрацией, которая устанавливается по первичному стандарту. Вторичные стандарты (например, растворы  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  и т.д.) хранятся при тех же условиях, что и первичные стандарты, но их концентрацию периодически проверяют по стандартным растворам так называемых установочных веществ.

## 2. Способы и виды титрования

В процессе титрования аликвотная часть раствора отбирается обычно в колбу, затем к ней из бюретки малыми порциями приливается раствор титранта, до достижения точки эквивалентности. В точке эквивалентности измеряется объём титранта, израсходовавшийся на титрование раствора. Титрование может осуществляться несколькими способами.

*Прямое титрование* заключается в том, что раствор определяемого вещества  $A$  титруют стандартным раствором титранта  $B$ . Способом прямого титрования титруют растворы кислот, оснований, карбонатов и т.д.

При *реверсивном* титровании аликвотную часть стандартного раствора  $B$  титруют раствором определяемого вещества  $A$ . Реверсивное титрование применяется в том случае, если определяемое вещество неустойчиво при тех условиях, в которых производится титрование.

*Обратное титрование* применяют в тех случаях, когда прямое титрование не применимо: например, из-за очень низкого содержания определяемого вещества, невозможности определить точку эквивалентности, при медленном протекании ре-

акции и т.д. В ходе обратного титрования к аликвотной части определяемого вещества *A* приливают точно измеренный объём стандартного раствора вещества *B*, взятый в избытке. Непрореагировавший избыток вещества *B* определяют титрованием стандартным раствором вспомогательного вещества *C*. По разности исходного количества вещества *B* и его количества, оставшегося после протекания реакции, определяют количество вещества *B*, вступившее в реакцию с веществом *A*, исходя из которого и рассчитывают содержание вещества *A*.

Реакции, которые используются в титриметрическом анализе, должны быть строго стехиометрическими, протекать достаточно быстро и по возможности при комнатной температуре. В зависимости от типа протекающей реакции различают:

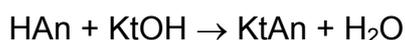
*Кислотно-основное титрование*, в основе которого лежит реакция нейтрализации.

*Окислительно-восстановительное титрование*, основанное на окислительно-восстановительных реакциях.

*Комплексометрическое титрование*, основанное на реакциях комплексобразования.

### 3. Кислотно-основное титрование

В основе кислотно-основного титрования лежит реакция нейтрализации между кислотой и основанием. В результате реакции нейтрализации образуется соль и вода.

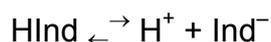


Реакция нейтрализации протекает при комнатной температуре практически мгновенно. Кислотно-основное титрование применяется для определения кислот, оснований, а также многих солей слабых кислот: карбонатов, боратов, сульфитов, и т. д. При помощи данного метода можно титровать смеси различных кислот или оснований, определяя содержание каждого компонента в отдельности.

При титровании кислоты основанием или наоборот, происходит постепенное изменение кислотности среды, которое выражается водородным показателем pH.

В ходе кислотно-основного титрования с каждой порцией приливаемого титранта изменяется pH раствора. В точке эквивалентности pH достигает определённого значения (например при титровании сильной кислотой сильным основанием pH равно 7). В этот момент времени титрование необходимо прекратить и измерить объём титранта, пошедший на титрование.

Определение точки эквивалентности можно производить инструментальным методом, непосредственно измеряя pH раствора при помощи прибора pH-метра, но чаще для этих целей используют кислотно-основные индикаторы. Индикаторы по своей природе являются органическими веществами, которые изменяют свою окраску в зависимости от pH среды. Сами по себе индикаторы являются слабыми кислотами или основаниями, которые обратимо диссоциируют согласно уравнению:



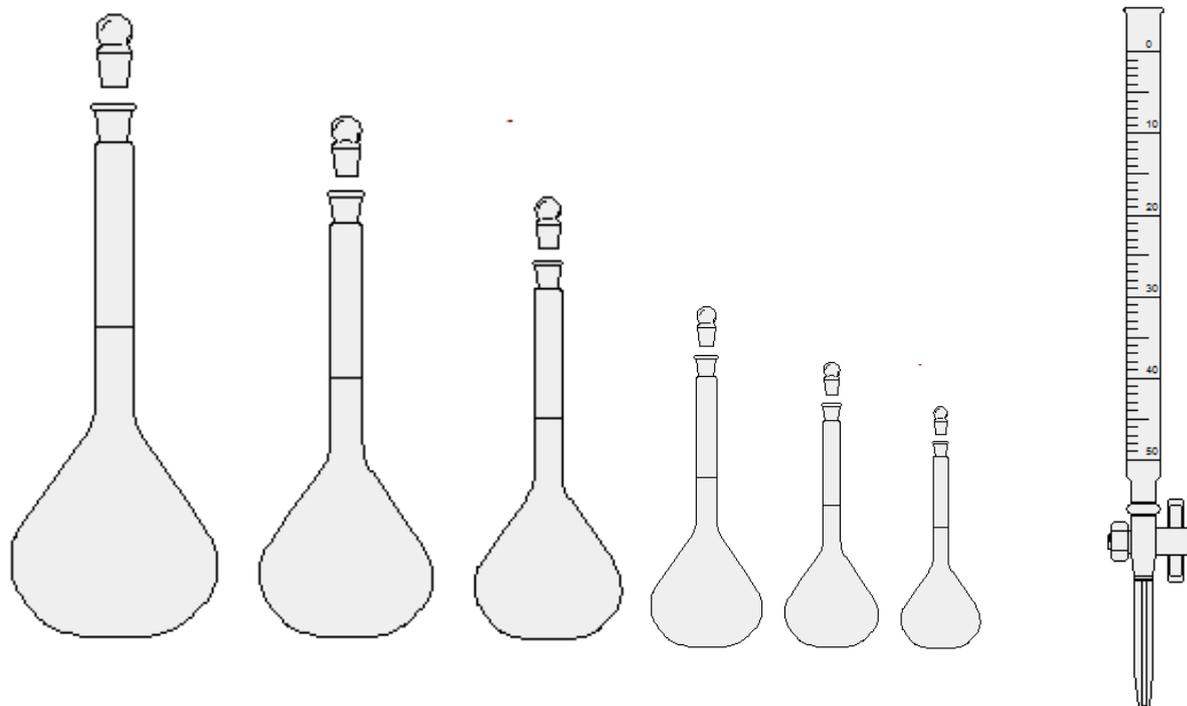
Молекулярная и ионная формы индикатора имеют различную окраску и переходят друг в друга при определённом значении pH. Пределы pH, в которых индикатор меняет свою окраску, называются интервалом перехода индикатора. Для каждого индикатора интервал перехода является строго индивидуальным. Например, индикатор метиловый красный меняет окраску в интервале pH = 4,4 – 6,2. При pH < 4,4 индикатор окрашен в красный цвет, при pH > 6,2, в жёлтый. Фенолфталеин в кислой среде бесцветен, в интервале pH = 8 – 10 он приобретает малиновую окраску. Для того, чтобы правильно выбрать индикатор, необходимо сопоставить его интервал перехода со скачком pH на кривой титрования. Интервал перехода индикатора дол-

жен по возможности совпадать со скачком рН. Например, при титровании сильной кислоты сильным основанием скачок рН наблюдается в интервале 4 - 10. В данный промежуток попадают интервалы перехода таких индикаторов как метиловый красный (4,4 – 6,2), фенолфталеин (8 – 10), лакмус (5 – 8). Все эти индикаторы пригодны для установления точки эквивалентности в данном виде титрования. Такие индикаторы как ализариновый желтый (10 – 12), тимоловый голубой (1,2 – 2,8) в данном случае совершенно непригодны. Их использование даст совершенно неверные результаты анализа.

При выборе индикатора желательно, чтобы изменение окраски было наиболее контрастным и резким. С этой целью иногда применяют смеси различных индикаторов или смеси индикаторов с красителями.

#### 4. Техника эксперимента

**Мерные колбы.** Мерные колбы служат для приготовления стандартных растворов и для разбавления исследуемых растворов до определенного объема. Это плоскодонные колбы с длинным узким горлом, на котором нанесена круговая метка. Колбы калибруют на содержание в них определенного объема жидкости (на вливание). Объем, указанный на стенке колбы, соответствует объему жидкости (при температуре калибрования), если колба наполнена так, что нижняя часть мениска жидкости касается метки, причем доведение объема жидкости до метки должно осуществляться так, чтобы глаза наблюдателя и метка находились на одном уровне (метка сливается в прямую линию). На горле колбы над меткой не должно быть капель жидкости, внутренние стенки колбы должны быть чистыми, и жидкость должна смачивать их ровным слоем. Закрывают колбы специальными притертыми пробками.



Мерные колбы

Бюретка

Нагревать мерные колбы нельзя, иначе может произойти деформация стекла, что повлечет за собой изменение их вместимости. Мерные колбы различаются по вместимости: 25; 50; 100; 200; 250; 500 и 1000 мл. Единицей является литр (л) — объем, занимаемый 1 кг воды при 3,98°C и нормальном атмосферном давлении; тысячная доля литра — миллилитр (мл).

**Бюретки.** Бюретки позволяют отмерять нужные объемы жидкости и калиброваны на выливание. В зависимости от назначения бюретки бывают разных размеров и разных конструкций. Обычные лабораторные макробюретки представляют собой градуированные цилиндрические трубки с суженным концом, который снабжен специальным краном, или соединен резиновой трубкой с оттянутой стеклянной трубочкой. В резиновую трубку вставляют маленький стеклянный шарик; если слегка нажать резинку в том месте, где помещен шарик, то между ней и шариком образуются узкие каналы, по которым жидкость вытекает из бюретки. По вместимости эти бюретки бывают разные (обычно от 10 до 100 мл). Их калибруют в миллилитрах и их десятых, долях (т. е. каждое маленькое деление бюретки соответствует 0,1 мл). Нулевое деление находится в верхней части бюретки.

Перед работой бюретки следует тщательно вымыть моющими смесями и водой так, чтобы жидкость стекала с внутренних стенок ровным слоем, не оставляя капель. Перед работой бюретку нужно три раза ополоснуть раствором, который будет в нее налит, этим раствором должна быть промыта вся внутренняя поверхность, чтобы при последующем заполнении бюретки раствором он не менял свою концентрацию за счет разбавления водой, смачивающей стенки бюретки. После ополаскивания бюретки ее закрепляют строго вертикально в штативе и заполняют раствором до уровня, превышающего нулевую отметку на 2-3 см. Нужно проследить, чтобы вся бюретка целиком до самого кончика была заполнена раствором. В бюретке не должно быть пузырьков воздуха, особенно часто они возникают в суженной ее части. Для удаления пузырьков воздуха из бюреток обычно дают вытечь части раствора сильной струей, для этого отгибают кверху стеклянную трубочку и выпускают некоторую часть жидкости. После этого вновь наливают раствор выше нулевой метки и устанавливают исходный нулевой уровень раствора. Поместив уровень нулевой отметки на уровень глаз, выпускают жидкость из бюретки до тех пор, пока край ее нижнего мениска не коснется отметки 0,00 мл. Если не соблюдать это правило, то неизбежна ошибка от параллакса.

Для правильного установления мениска и заполнения бюретки, и при последующих отсчетах объемов жидкости, израсходованных на титрование, должно поместить сзади бюретки экран, который делают из плотной белой бумаги или картона (5x5 см), оклеенного белой бумагой и покрашенное наполовину черной тушью.

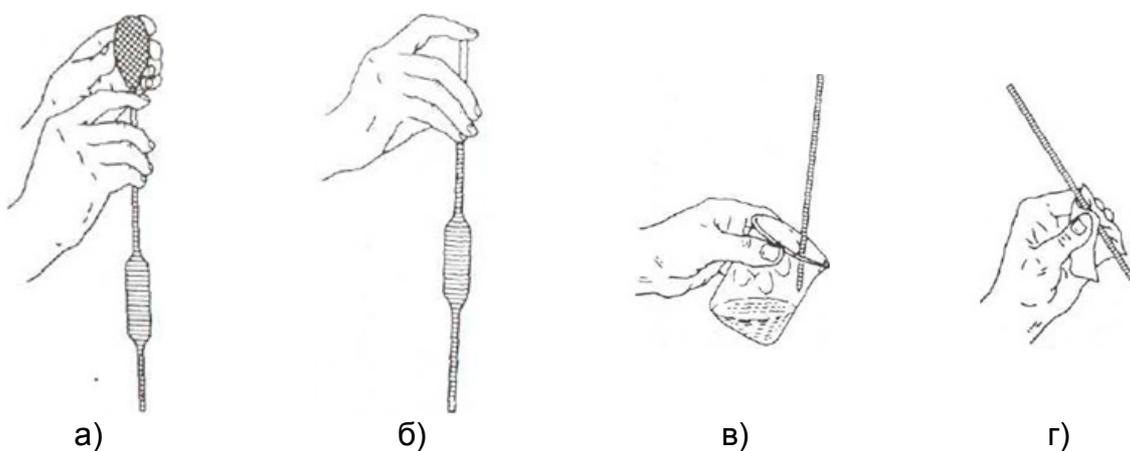
В процессе титрования выливать жидкость из бюретки нужно не очень быстро; после окончания титрования нужно подождать 30 с, прежде чем производить отсчет объема раствора, вылитого из бюретки. Это делается для того, чтобы жидкость, оставшаяся на стенках бюретки, успела стечь. Отсчет по бюретке проводят всегда с точностью до 0,01 мл. Перед каждым титрованием уровень раствора нужно доводить до нулевого положения, т.е. пользоваться всегда одной и той же частью бюретки. Важен объем жидкости, идущей на титрование. Он должен быть и не слишком мал, и не слишком велик. Он не должен превышать вместимость бюретки и должен составлять примерно от  $1/3$  до  $2/3$  ее вместимости.

**Пипетки** применяются для точного отмеривания определенного объема раствора и перенесения его из одного сосуда в другой. Они бывают двух типов: градуированные (измерительные) и мерные, последние, как правило, и применяются в титриметрии. Мерные пипетки представляют собой узкие трубки с расширением в середине. В верхней узкой части находится круговая метка. Пипетки бывают разной вместимости, обычно 1; 2; 5; 10; 20; 25; 50 мл. Пипетки калиброваны на выливание: если заполнить пипетку до метки и вылить жидкость, ее объем будет соответствовать вместимости, указанной на пипетке, но при этом нужно строго соблюдать нижеследующие правила обращения с пипеткой.

При работе следует придерживаться какого-либо одного способа заполнения пипеток. Поверхность жидкости в пипетках и мерных колбах имеет вогнутую форму.

Отсчёт объёма производится по нижнему краю мениска жидкости в случае прозрачных растворов и по верхнему краю в случае непрозрачных или сильно окрашенных.

Пипетку тщательно моют моющими смесями, заполняя ими пипетку с помощью специального приспособления (пипетатора или шприца), затем ее многократно ополаскивают сначала водопроводной, а затем дистиллированной водой. Убедившись в том, что вода смачивает внутренние стенки ровным слоем, не оставляя капель (в противном случае мытье пипетки повторяют), всю внутреннюю поверхность пипетки ополаскивают 2-3 раза тем раствором, который предполагается отбирать пипеткой. Для этого раствор наливают в сухой чистый стакан и используют его исключительно для промывания пипетки. Нельзя погружать непромытую пипетку в колбу с исследуемым или стандартным раствором. Ополаскивая пипетку раствором, заполняют ее каждый раз примерно на  $1/3$  объема, горизонтально вращая, смачивают раствором всю внутреннюю поверхность пипетки. Затем берут пипетку большим и средним пальцами правой руки, вытирают ее внешнюю часть кусочком фильтровальной бумаги и, погружая ее нижний конец глубоко в раствор, наполняют ее раствором так, чтобы уровень жидкости в ней оказался выше метки примерно на 2 см. Набирают жидкость в пипетку, обычно используя резиновую грушу. После этого быстро зажимают верхнее отверстие пипетки указательным пальцем и, подняв пипетку, удаляют капли раствора с внешней стороны пипетки кусочком фильтровальной бумаги. Затем слегка приоткрывают отверстие, чтобы стекла лишняя жидкость и нижний край мениска коснулся метки (при этом метка должна находиться на уровне глаз). Вновь плотно закрывают отверстие и переносят пипетку в заранее подготовленный сосуд (чаще всего в колбу для титрования). Держа пипетку вертикально, отнимают от ее отверстия палец и дают жидкости свободно вытекать; когда вся жидкость вытечет, прикасаются кончиком пипетки к стенке сосуда и ждут 20 с, пока вытекут остатки (рис. 1). Затем вынимают пипетку и не обращают внимания на небольшое количество раствора, оставшегося в ее носике: калибрование пипеток рассчитано именно на такой способ выливания. Чтобы объем вытекающей из пипетки жидкости был постоянным (а это необходимое условие в титриметрии), нужно выливать раствор из пипетки всегда в одинаковых условиях. Выдувание оставшейся в пипетке капли раствора недопустимо, так как в этом случае невозможно добиться совпадения результатов измерения объемов.



**Рис. 1.** Приемы работы с мерной пипеткой.

- а) втяните жидкость выше метки;
- б) удерживайте уровень жидкости выше метки указательным пальцем;
- в) слегка наклоните пипетку и вытрите капли снаружи;
- г) дайте жидкости вытечь из пипетки

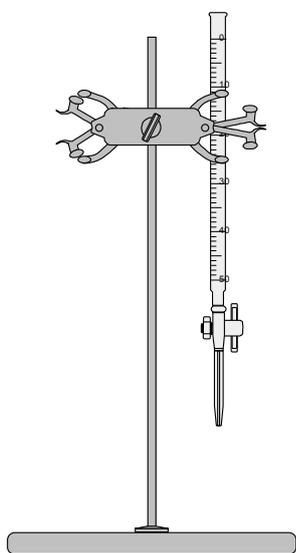
При проведении титрования следует выполнять ряд общих правил, несоблюдение которых повлечёт за собой ошибки в результатах анализа.

Вся посуда, используемая в эксперименте, должна быть тщательно вымыта – вода должна равномерно смачивать стенки посуды, не оставляя капель. Мерная посуда: (колбы, пипетки, бюретки) должна быть предварительно откалибрована, поскольку реальная ёмкость посуды часто отличается от той, которая обозначена на маркировке. Для калибровки посуду взвешивают на аналитических весах, затем заполняют дистиллированной водой и снова взвешивают. По массе воды определяют реальную ёмкость посуды.

Мерные колбы и пипетки нельзя брать за расширенные части так как от тепла рук происходит расширение стекла, и объём посуды может измениться.

Все растворы должны иметь одинаковую температуру примерно 20 °С. После взятия аликвотной части добавляют, если это необходимо индикатор. Поскольку индикатор не является нейтральным веществом, добавлять его нужно ровно столько, сколько предусмотрено методикой.

Рабочее место должно быть хорошо освещено. Под колбу, в которой производят титрование, подкладывают лист белой бумаги. Бюретка должна быть укреплена строго вертикально. Перед заполнением её 2-3 раза ополаскивают раствором титранта. Раствор в бюретку наливают при помощи воронки. Сначала наливают раствора несколько больше нулевого деления, после чего необходимо удалить воздух из кончика бюретки. Если бюретка с краном, то, открыв его, выливают некоторое количество раствора. Если бюретка снабжена резиновой трубкой, то необходимо, отогнув её вверх, выпустить воздух из кончика бюретки. После этого устанавливают уровень жидкости на ноль и обязательно вынимают воронку. Последнее необходимо делать потому, что на воронке всегда остаётся какое-то количество раствора, которое может попасть в бюретку и исказить объём, пошедший на титрование.



**Рис. 2** Бюретка, закрепленная в штативе

После того как произведены предварительные приготовления, приступают к титрованию. Колбу с титруемым раствором вносят под бюретку и начинают приливать титрант малыми порциями, перемешивая раствор круговыми движениями колбы. От момента начала титрования и до его окончания выносить колбу из-под бюретки нельзя, т.к. при этом часть раствора может пролиться мимо колбы, что приведёт к потерям и искажению результатов анализа. Приливать титрант из бюретки следует таким образом, чтобы он непосредственно попадал в раствор, находящийся в колбе, а не стекал по стенке.

Вблизи точки эквивалентности окраска раствора начинает изменяться. В этот момент раствор нужно прибавлять по каплям. В точке эквивалентности происходит резкое изменение окраски титруемого раствора от одной капли титранта. В момент изменения окраски индикатора титрование следует прекратить и измерить объём титранта по бюретке. Иногда переход окраски индикатора бывает недостаточно резким, и установить точку эквивалентности бывает достаточно трудно. В этом случае используют т. наз. «свидетеля». «Свидетель» - раствор, имеющий концентрацию веществ, соответствующую точке эквивалентности, к которому прибавлено такое же количество индикатора, что и к титруемому раствору. «Свидетель» служит эталоном окраски, с которым сравнивают окраску титруемого раствора.

Если возникают сомнения в правильности определения точки эквивалентности, то нужно записать объём титранта, а затем прилить некоторое количество титранта в колбу. Если наблюдается резкое изменение окраски раствора, то записанный объём титранта считается объёмом, пошедшим на титрование. Если окраска не изменилась, продолжают приливать титрант по каплям.

Титрование проводят несколько раз. Первое титрование является приближённым. Оно ставит своей целью примерно определить объём титранта. При последующих титрованиях в целях экономии времени можно сразу вылить некоторое количество титранта и только вблизи точки эквивалентности титровать медленно по каплям. Титрование проводят обычно до получения не менее трёх сходящихся результатов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

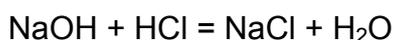
### Опыт 1 Кислотно-основное титрование. Определение концентрации раствора щелочи.

Концентрацию раствора щелочи определяют методом прямого титрования стандартным раствором кислоты в присутствии индикатора метилового красного или метилового оранжевого.

**Выполнение работы.** Получите раствор щелочи неизвестной концентрации. В коническую колбу для титрования поместите аликвотную часть выданного раствора щелочи (5-10 мл). Прибавьте 4-5 капель индикатора метилового красного. Чистую бюретку заполните стандартным раствором кислоты и титруйте раствор щелочи до изменения желтой окраски в оранжево-желтую. Титруют 3-4 пробы, находят средний объём раствора титранта. Результаты записывают в лабораторный журнал.

Для более точного определения момента окончания титрования: 1) подложите под колбу для титрования лист белой бумаги, 2) приготовьте раствора свидетеля.

**Расчет результатов.** Молярную концентрацию раствора щелочи рассчитывают исходя из того, что растворы одинаковой молярной концентрации реагируют в объемах пропорциональных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.



$$C_M = \frac{n}{V(\text{л})}$$

$$n_{\text{NaOH}} = C_{\text{NaOH}} V_{(\text{л})}$$

$$n_{\text{HCl}} = C_{\text{HCl}} V_{(\text{л})}$$

$$\frac{n_{HCl}}{n_{NaOH}} = \frac{C_{HCl}V_{HCl}}{C_{NaOH}V_{NaOH}} = \frac{1}{1}$$

$$C_{NaOH} = \frac{C_{HCl}V_{HCl}}{V_{NaOH}}$$

**Отчет по работе.** На основании сведений представленных в разделе **СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ** произведите статистическую обработку результатов определения.

Все расчеты должны быть выполнены прозрачно с указанием исходных расчетных формул, потом формул с подставленными численными значениями переменных, записать ответ с указанием размерности. Все промежуточные расчеты должны выполняться с точностью на два-три порядка выше, чем исходные представленные данные.

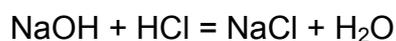
## **Опыт 2 Кислотно-основное титрование. Определение концентрации раствора кислоты.**

Концентрацию раствора кислоты можно определить методом прямого титрования стандартным раствором щелочи в присутствии индикатора фенолфталеин.

**Выполнение работы.** Получите раствор кислоты неизвестной концентрации. В коническую колбу для титрования поместите аликвотную часть выданного раствора кислоты (5-10 мл). Прибавьте 4-5 капель индикатора фенолфталеина. Чистую бюретку заполните стандартным раствором щелочи и титруйте раствор кислоты до появления устойчивого розового окрашивания. Титруют 3-4 пробы, находят средний объем раствора титранта. Результаты записывают в лабораторный журнал.

Для более точного определения момента окончания титрования: 1) подложите под колбу для титрования лист белой бумаги, 2) приготовьте раствора свидетеля.

**Расчет результатов.** Молярную концентрацию раствора кислоты рассчитывают исходя из того, что растворы одинаковой молярной концентрации реагируют в объемах пропорциональных стехиометрическим коэффициентам в уравнении реакции.



$$C_M = \frac{n}{V(л)}$$

$$n_{NaOH} = C_{NaOH}V_{(л)}$$

$$n_{HCl} = C_{HCl}V_{(л)}$$

$$\frac{n_{HCl}}{n_{NaOH}} = \frac{C_{HCl}V_{HCl}}{C_{NaOH}V_{NaOH}} = \frac{1}{1}$$

$$C_{HCl} = \frac{C_{NaOH}V_{NaOH}}{V_{HCl}}$$

### Отчет по работе.

На основании сведений представленных в разделе **СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ** (смотри ниже) произведите статистическую обработку результатов определения для обоих опытов.

Все расчеты должны быть выполнены прозрачно с указанием исходных расчетных формул, потом формул с подставленными численными значениями переменных, записать ответ с указанием размерности. Все промежуточные расчеты должны выполняться с точностью на два-три порядка выше, чем исходные представленные данные.

## СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

*Основной задачей физико-химического эксперимента является измерение численных значений наблюдаемых физических величин.* Результат всякого измерения всегда содержит некоторую погрешность. Поэтому в задачу измерений входит не только нахождение самой величины, но также и оценка допущенной при измерении погрешности. **Абсолютной погрешностью** приближенного числа называется разность между этим числом и его точным значением, причем ни точное значение, ни абсолютная погрешность принципиально неизвестны и подлежат оценке по результатам измерений. **Относительной погрешностью** приближенного числа называется отношение абсолютной погрешности приближенного числа к самому этому числу. Если оценка погрешности результата физического измерения не сделана, то можно считать, что измеряемая величина вообще неизвестна.

*Погрешности физических измерений принято подразделять на систематические, случайные и грубые.* **Систематические погрешности** вызываются факторами, действующими одинаковым образом при многократном повторении одних и тех же измерений. Систематические погрешности скрыты в неточности самого инструмента и неучтенных факторах при разработке метода измерений. Обычно величина систематической погрешности прибора указывается в его техническом паспорте. Что же касается метода измерений, то здесь все зависит от квалификации экспериментатора. Хотя суммарная систематическая погрешность во всех измерениях, проводимых в рамках данного эксперимента, будет приводить всегда либо к увеличению, либо к уменьшению правильного результата, знак этой погрешности неизвестен. Поэтому на эту погрешность нельзя внести поправку, а приходится приписывать эту погрешность окончательному результату измерений.

**Случайные погрешности** обязаны своим происхождением ряду причин, действие которых неодинаково в каждом опыте и не может быть учтено. Они имеют различные значения даже для измерений, выполненных одинаковым образом, то есть носят случайный характер. Допустим, что сделано  $n$  повторных измерений одной и той же величины. Если они выполнены одним и тем же методом, в одинаковых условиях и с одинаковой степенью тщательности, то такие измерения называются равноточными.

Третий тип погрешностей – **грубые погрешности** или промахи. Под грубой погрешностью измерения понимается погрешность, существенно превышающая ожидаемую при данных условиях. Она может быть сделана вследствие неправильного применения прибора, неверной записи показаний прибора, ошибочно прочитанного отсчета, неучета множителя шкалы и т.п.

Поскольку из-за наличия случайных погрешностей результаты измерений по своей природе представляют собой тоже случайные величины, истинного значения  $x_{ист}$  измеряемой величины указать нельзя. Однако можно установить некоторый ин-

тервал значений измеряемой величины вблизи полученного в результате измерений среднего значения измеряемой величины  $\bar{x}$ , в котором с определенной вероятностью содержится  $x_{uct}$ . Тогда результат измерений можно представить в следующем виде:

$$\bar{x} - \Delta x \leq x_{uct} \leq \bar{x} + \Delta x$$

где  $\Delta x$  – погрешность измерений.

Интервал значений измеряемой величины от  $\bar{x} - \Delta x$  до  $\bar{x} + \Delta x$  называется доверительным интервалом.

Вследствие случайного характера погрешности точно определить ее величину невозможно. Задача наилучшей оценки значения  $x_{uct}$  и определения пределов интервала  $\Delta x$  по результатам измерений является предметом математической статистики. Воспользуемся некоторыми ее результатами.

Пусть проведено  $n$  измерений величины  $x$ . Тогда за лучшую оценку истинного значения результата измерений принимается **среднее арифметическое** значение

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum x_i,$$

где:  $x_i$  – результат  $i$ -го измерения,  $n$  – число измерений.

Для оценки случайной погрешности измерения существует несколько способов. Наиболее распространена оценка с использованием понятия дисперсия.

**Дисперсия** это мера разброса данной случайной величины относительно её среднего значения, то есть её отклонения от среднего значения. Размерность дисперсии квадрат измеряемой величины. Обозначается обычно  $S^2$ .

$$S^2 = \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

Квадратный корень из дисперсии, равный  $\sigma$ , называется **среднеквадратичным отклонением** (стандартным отклонением). Эта величина тоже характеризует степень рассеяния данных:

$$\sigma = \sqrt{S^2} = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}.$$

Пусть  $\alpha$  означает вероятность того, что результат измерений отличается от истинного на величину, не большую, чем  $\Delta x$ . Для расчета величины  $\Delta x$  необходимо предварительно вычислить **стандартное отклонение среднего арифметического** (имеет размерность определяемой величины):

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n \cdot (n - 1)}}$$

Вероятность  $\alpha$  (обычно принято использовать 0.95, то есть с погрешность определяемой величины составляет 5 процентов) в этом случае носит название **доверительной вероятности**, а интервал значений измеряемой величины от  $\bar{x} - \Delta x$  до  $\bar{x} + \Delta x$  называется **доверительным интервалом**.

Определим доверительный интервал. Чем большим будет установлен этот интервал, тем с большей вероятностью  $x_{uct}$  попадает в этот интервал. С другой стороны, более широкий интервал дает меньшую информацию относительно величины  $x_{uct}$ . Если ограничиться учетом только случайных погрешностей, то при небольшом

числе измерений  $n$  для уровня доверительной вероятности  $\alpha$  полуширина доверительного интервала равна:

$$\Delta x = \sigma_x^- \cdot t_{\alpha, f=n-1}$$

где  $t_{\alpha, n}$  – коэффициент Стьюдента.

Величины коэффициента Стьюдента  
для различных значений доверительной вероятности

степеней свободы $f=n-1$	Доверительная вероятность			
	0,90	0,95	0,99	0,999
1	6,314	12,706	63,657	636,619
2	2,920	4,303	9,925	31,598
3	2,353	3,182	5,841	12,941
4	2,132	2,776	4,604	8,610
5	2,015	2,571	4,032	6,859
6	1,943	2,447	3,707	5,959
7	1,895	2,365	3,499	5,405
8	1,860	2,306	3,355	5,041
9	1,833	2,262	3,250	4,781
10	1,812	2,228	3,169	4,587
11	1,796	2,201	3,106	4,437
12	1,782	2,179	3,055	4,318

Смысл понятий «доверительный интервал» и «доверительная вероятность» состоит в следующем: пусть  $\alpha = 0.95$ , тогда можно утверждать с надежностью 95%, что истинное значение величины  $x_{ист}$  не отличается от  $\bar{x}$  больше, чем на  $\pm \Delta x$ . Значения коэффициентов  $t_{\alpha, n}$  в зависимости от  $\alpha$  и  $n$  табулированы (см. табл. выше)

**Окончательный результат** записывается в виде

$$x = \bar{x} \pm \Delta x$$

## ПРИМЕР ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

При определении содержания хлорид-ионов ( $x$ ) в воде были получены следующие результаты ( $\text{мг/дм}^3$ ): 656.8; 650.2; 654.2; 640.8. Рассчитайте среднее содержание хлорид-иона в воде и интервальные значения измеряемой величины. Запишите итоговый ответ. Для всех расчетных величин указать размерность.

**Решение.**

**1) Рассчитаем среднее значение:**

$$\bar{x} = \frac{656.8 + 650.2 + 654.2 + 640.8}{4} = 650,5 \text{ мг / дм}^3,$$

**2) Рассчитаем дисперсию:**

$$S^2 = \frac{(656.8 - 650,5)^2 + (650.2 - 650,5)^2 + (654.2 - 650,5)^2 + (640.8 - 650,5)^2}{4 - 1} = 49.2 \text{ (мг/дм}^3)^2$$

**3) Рассчитаем среднеквадратичное отклонение:**

$$\sigma = \sqrt{49.2} = 7.0 \text{ мг / дм}^3$$

**4) Рассчитаем стандартное отклонение среднего арифметического:**

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = \frac{7.0}{\sqrt{4}} = 3.5 \text{ мг / дм}^3$$

**5) Рассчитаем доверительный интервал ( $\Delta t_{0.95, f=n-1=4-1=3} = 3.182$ ):**

$$\Delta x = \sigma_{\bar{x}} \cdot t_{\alpha, f=n-1} = 3.5 \cdot 3.182 = 11.1 \text{ мг / дм}^3$$

**6) Запишем итоговый ответ:**

$$x = (650,5 \pm 11,1) \text{ мг/дм}^3$$