

Межрегиональная олимпиада школьников

«Будущие исследователи — будущее науки»

Исследование состава материалов ионообменной мембраны и неплатиновых катализаторов для борогидридного топливного элемента

Секция: химия

Научный руководитель

Учитель химии Мерзляков А.С. Мерзляков А.С.  
(подпись) (расшифровка подписи)

Количество баллов,  
полученных на защите

81 балл  
(заполняется председателем жюри)

Председатель жюри

Маркин А.В.  
(подпись) (расшифровка подписи)

Работу выполнил  
учащийся 9 класса

МБОУ лицея № 2 имени Бориса Анатольевича Слободскова

(полное наименование учебного заведения)

г. Тулы

(название населенного пункта)

Багиров Эльдар Ровшанович

(Ф.И.О. учащегося ПОЛНОСТЬЮ)

Саров

2025 год

**Аннотация:** в работе исследуется эффективность твердополимерных мембран и состава анодного катализатора из неплатиновых соединений для борогидридного топливного элемента. Мембраны изготавливаются из поливинилового спирта с добавлением сульфаминовой, сульфосалициловой и сульфаниловой кислот.

**Ключевые слова:** борогидридный топливный элемент, твердополимерная мембрана, поливиниловый спирт, цеолит, магний, сульфаминовая кислота, сульфосалициловая кислота, сульфаниловая кислота, анодный катализатор.

## 1. Введение

В настоящее время одними из наиболее актуальных проблем современного общества являются энергетическая и экологическая проблемы. Большой вклад в загрязнение окружающей среды вносит транспорт на двигателях внутреннего сгорания, а также объекты генерации электричества, работающие на основе горения топлива. Одним из способов снижения воздействия на окружающую среду, а также повышения эффективности генерации электричества являются топливные элементы (ТЭ), которые превращают химическую энергию топлива и окислителя, подводимым к электродам, в электрическую энергию без промежуточной генерации тепла и его превращения в механическую и электрическую энергии. ТЭ работают на водороде и жидких топливах (метанол, этанол, растворы гидридов металлов и др.). Классический вариант ТЭ основан на электрохимическом каталитическом окислении водорода, которое сопровождается генерированием электрической энергии.

## 2. Актуальность тематики проекта

Начиная с 2005 г. о выпуске портативных топливных элементов объявили сразу 16 компаний мирового уровня, таких как Toshiba, NEC, General Motors Corp., Samsung, Nokia и другие. Многими из них уже выпущены свои прототипы ТЭ, в том числе работающие на метаноле. Несмотря на привлекательные перспективы водородных ТЭ, они имеют ряд существенных недостатков: сложности получения чистого водорода, его хранение и транспортировка, взрывоопасность водорода, высокие рабочие температуры, дорогие платиновые катализаторы и др. В связи с этим широко изучаются и другие типы ТЭ. Конкуренцию метанольным могут составить элементы, использующие в качестве топлива растворы борогидридов металлов — борогидридные топливные элементы. Обе системы имеют как достоинства, так и недостатки. В числе достоинств борогидридных ТЭ – высокая электрохимическая активность, широкий диапазон температуры работы топливного элемента (от 0°C до 70°C), негорючее топливо (борогидрид натрия), нетоксичность продуктов реакции, возможность их восстановления до исходного борогидрида. Также именно этот топливный элемент позволяет отказаться от использования катализаторов на основе дорогих благородных металлов в пользу менее дорогих и более распространенных. Все эти факторы повышают конкурентноспособность борогидридных ТЭ как источников электроэнергии, несмотря на высокую стоимость борогидрида.

## 3. Цели и задачи

Целью данной работы является исследование эффективности твердополимерных мембран для борогидридного ТЭ, созданных на основе поливинилового спирта с добавлением

цеолита, в зависимости от концентрации сульфокислот. Также в работе исследуется эффективность неплатиновых катализаторов для собранного топливного элемента.

В ходе решения этой задачи были поставлены следующие задачи:

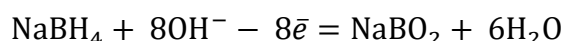
1. Проанализировать и подобрать оптимальный состав топлива и катодного катализатора для борогидридного ТЭ. При этом все компоненты должны быть нетоксичными и доступными по стоимости (катализаторы из благородных металлов исключаются).
2. Проанализировать существующие решения в области создания твердополимерных мембран и подобрать оптимальное и доступное для практической реализации решение.
3. Изготовить мембраны выбранным методом с различным содержанием сульфокислот.
4. Собрать топливный элемент, исследовать эффективность мембран в зависимости от их состава.
5. Подобрать метод оценки эффективности анодных катализаторов и исследовать их эффективность в составе топливного элемента.

#### 4. Теоретическая часть

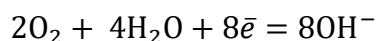
В данной работе рассматривался ТЭ прямого действия, поскольку он дает более высокий КПД. Подобный элемент представляет собой электрохимическую систему, в которой химическая энергия борогидрида напрямую переходит в электрическую в присутствии кислорода или воздуха. Теоретический КПД такой системы составляет 91%.

Процесс окисления борогидрида может протекать с различной степенью завершенности – с переносом от 1 до 8 электронов. Для 8 электронов реакции будут выглядеть следующим образом.

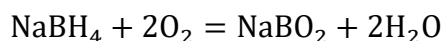
Анодная полуреакция:



Катодная полуреакция:



Суммарная реакция:



Однако в реальных условиях 8-электронного окисления борогидрида не происходит. Количество электронов, генерируемых борогидридным ионом, зависит от анодной каталитической системы. Известно [5], что при использовании Au-катализатора количество активных электронов равно 6.9; Pd-катализатор способствует выработке  $6\bar{e}$ , Ni-катализатор —  $4\bar{e}$ , Ag-катализатор —  $6\bar{e}$ , AgNi-катализатор —  $7\bar{e}$ .

Уменьшение количества электронов приводит с одной стороны, к увеличению ЭДС цепи с 1.64 В ( $8\bar{e}$ ) до 1.78 В ( $6\bar{e}$ ) и далее до 2.05 В ( $4\bar{e}$ ), а с другой стороны, — к снижению теоретической плотности энергии.

В качестве неплатинового катодного катализатора было решено использовать диоксид марганца  $MnO_2$  – это доступный и недорогой материал. И хотя он уступает катализаторам из благородных металлов, тем не менее дает приемлемую эффективность и вольтамперные характеристики.

На степень окисления борогидрида также влияет состав топлива. Отмечено, что окисление с участием до 8 электронов возможно только при использовании раствора  $NaBH_4$  с концентрацией менее 1,5М. Увеличение концентрации борогидрида до 2М приводит к снижению числа токообразующих электронов до 6 (в присутствии платинового катализатора). Из этих соображений для эксперимента в данной работе взят 1,5М раствор борогидрида.

Топливные элементы также разделяют в зависимости от применяемого электролита:

1. Щелочные (перенос ионов  $OH^-$  от катода к аноду)
2. С анионообменной мембраной (перенос ионов  $OH^-$  от катода к аноду)
3. С катионообменной мембраной (перенос ионов  $Na^+$  от анода к катоду)
4. Иные

Каждый тип элементов имеет свои преимущества и недостатки, однако наиболее эффективна система с катионообменной мембраной вследствие уменьшения кроссовера борогидрида с анода в катодное пространство. Также такие мембраны имеют лучшие механические свойства и большую устойчивость к агрессивному воздействию щелочной среды ТЭ.

Поэтому в рамках данной работы были выбраны твердополимерные катионообменные мембраны. При выборе материала для мембраны, учитывалось, что он должен обладать высокой протонной проводимостью, ионообменной ёмкостью, низким коэффициентом набухания и проницаемостью для топлива, хорошей химической и механической стойкостью.

Из наиболее доступного материала для мембраны, можно выделить поливиниловый спирт (ПВС) – мембраны из него можно формировать методом литья. ПВС представляет собой водорастворимый, полукристаллический, нетоксичный полимер с отличными пленкообразующими свойствами. Однако низкая химическая стойкость ПВС, недостаточная прочность и термостойкость, недостаточная протонная проводимость не позволяют использовать его в чистом виде в качестве матрицы ионообменных мембран. Улучшить свойства ПВС можно используя химическое сшивание кислотами, содержащими сульфогруппы (сульфоянтарная, концентрированная серная, сульфоталевая, и др. кислоты).

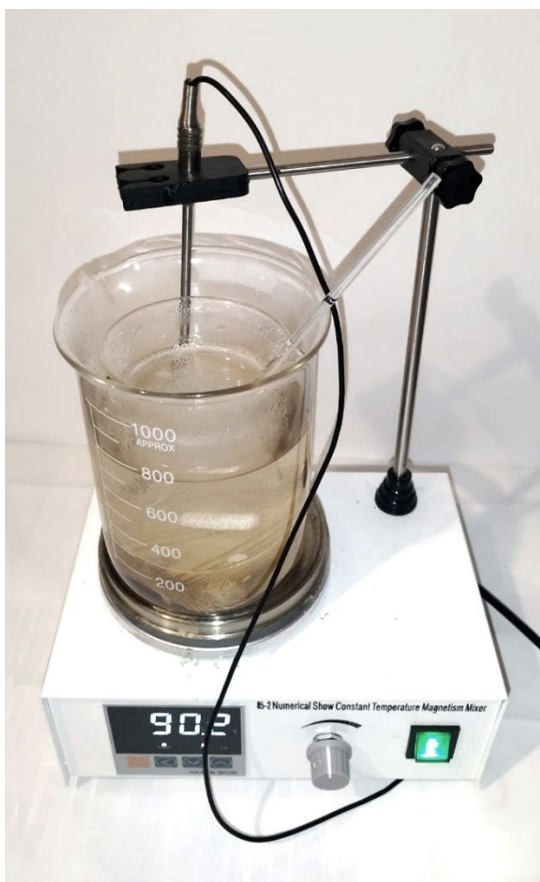
В данной работе использованы наиболее доступные кислоты - сульфаминовая, сульфосалициловая и сульфаниловая. В литературе встречаются упоминания об исследованиях протонной проводимости мембран на основе сульфаминовой и сульфосалициловой кислот. Наилучший результат достигался при концентрации этих кислот около 7%. Данных о применении сульфаниловой кислоты найти не удалось. В данной работе исследовался ТЭ с концентрацией сульфокислот от 5% и выше.

Для улучшения механических, протонопроводящих свойств мембран, в них вносятся добавки на основе кремния или диоксида циркония. В [4] показано, что значительное улучшение свойств мембраны на основе ПВС возможно при добавлении в исходный раствор цеолита в количестве до 25% масс. В данной работе цеолит добавлялся в количестве 25% и 50% и оценивалась эффективность ТЭ, а также механические свойства мембраны в зависимости от концентрации цеолита.

## 5. Исследование состава мембран

### 5.1. Проведение эксперимента

Отливка мембран производилась методом, описанным в [4]:



*Рис. 1. Приготовление раствора поливинилового спирта*

1. Цеолит активировался 0,5М раствором серной кислоты при температуре 70°C в течение 4 часов.
2. 10%-й раствор ПВС готовился растворением препарата в дистиллированной воде при 90°C в течение 6 часов при постоянном перемешивании.
3. Далее раствор ПВС смешивался с сульфокислотами и к полученной смеси добавлялся цеолит (25%, 50% масс.) и перемешивался до однородной массы.
4. Мембраны формировались методом литья и высушивались в течение 2 суток при температуре 40°C.

В эксперименте исследовались сульфаминовая, сульфосалициловая и сульфаниловая кислоты в концентрациях от 5% до 60% от общей массы смеси ПВС, цеолита и кислоты.

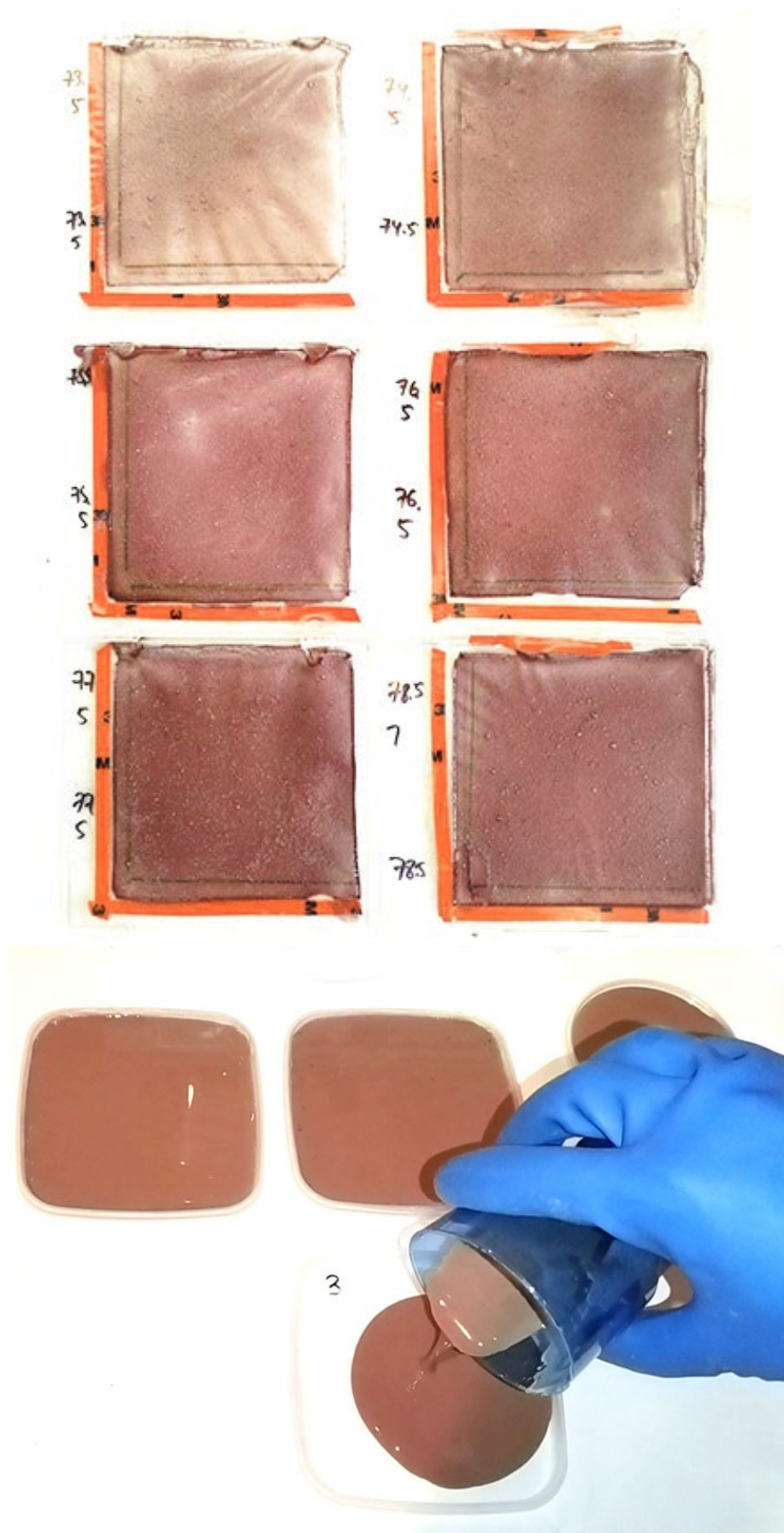


Рис. 2. Отливка мембран с цеолитом



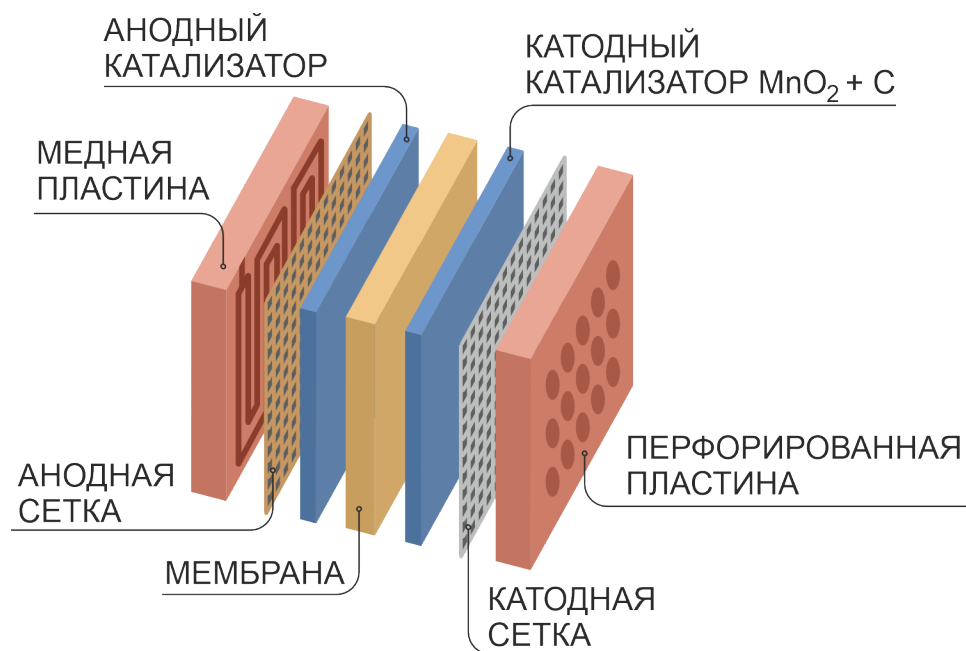
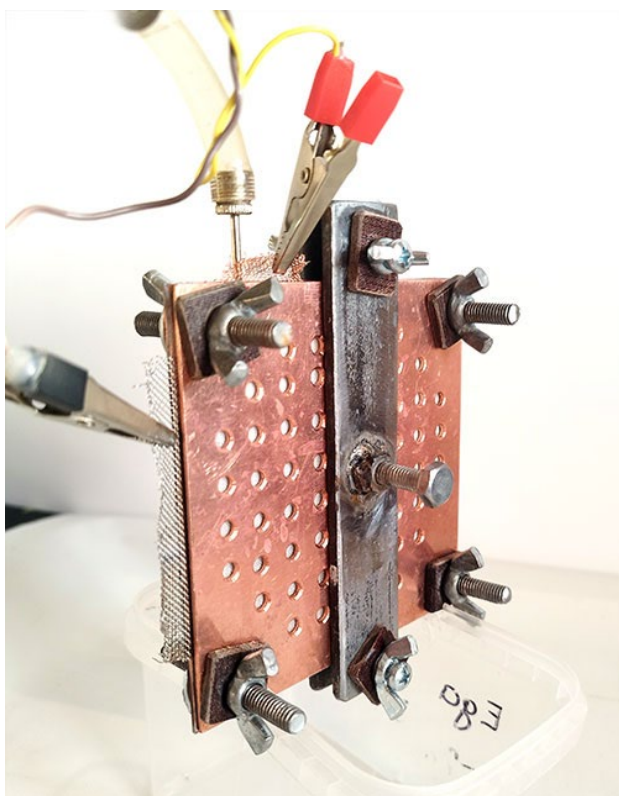


Рис. 3. Схема сборки боргидридного топливного элемента



Для оценки эффективности мембран был собран топливный элемент с рабочей поверхностью 5x5 см. Сборка топливного элемента осуществлялась следующим способом: между двумя медными пластинами толщиной 3мм закреплялся анод (медная сетка), мембрана, с другой стороны от мембраны закреплялся катод (медная сетка). На него наносился слой катодного катализатора в виде пасты ( $\text{MnO}_2$ , смешанный с дистиллированной водой и активированным углем). Со стороны анода на мембрану наносился анодный катализатор. К аноду и катоду через нагрузку (резистор 22 Ом) подключались амперметр и вольтметр, с помощью которых снимались показания напряжения и силы тока.

Рис. 4. Работа топливного элемента во время эксперимента

## 5.2. Полученные результаты

В результате эксперимента была достигнута сила тока от 68 – 240 мА, напряжение от 1,75 – 2,05 В и мощность 119 – 494 мВт в зависимости от содержания сульфокислот в мембране, а также от состава анодного катализатора.

Данные эксперимента сведены в графики.

### Сульфаминовая кислота

Исследовались мембраны с содержанием от 5% до 40%. Снятые характеристики представлены на графике (рис.5).

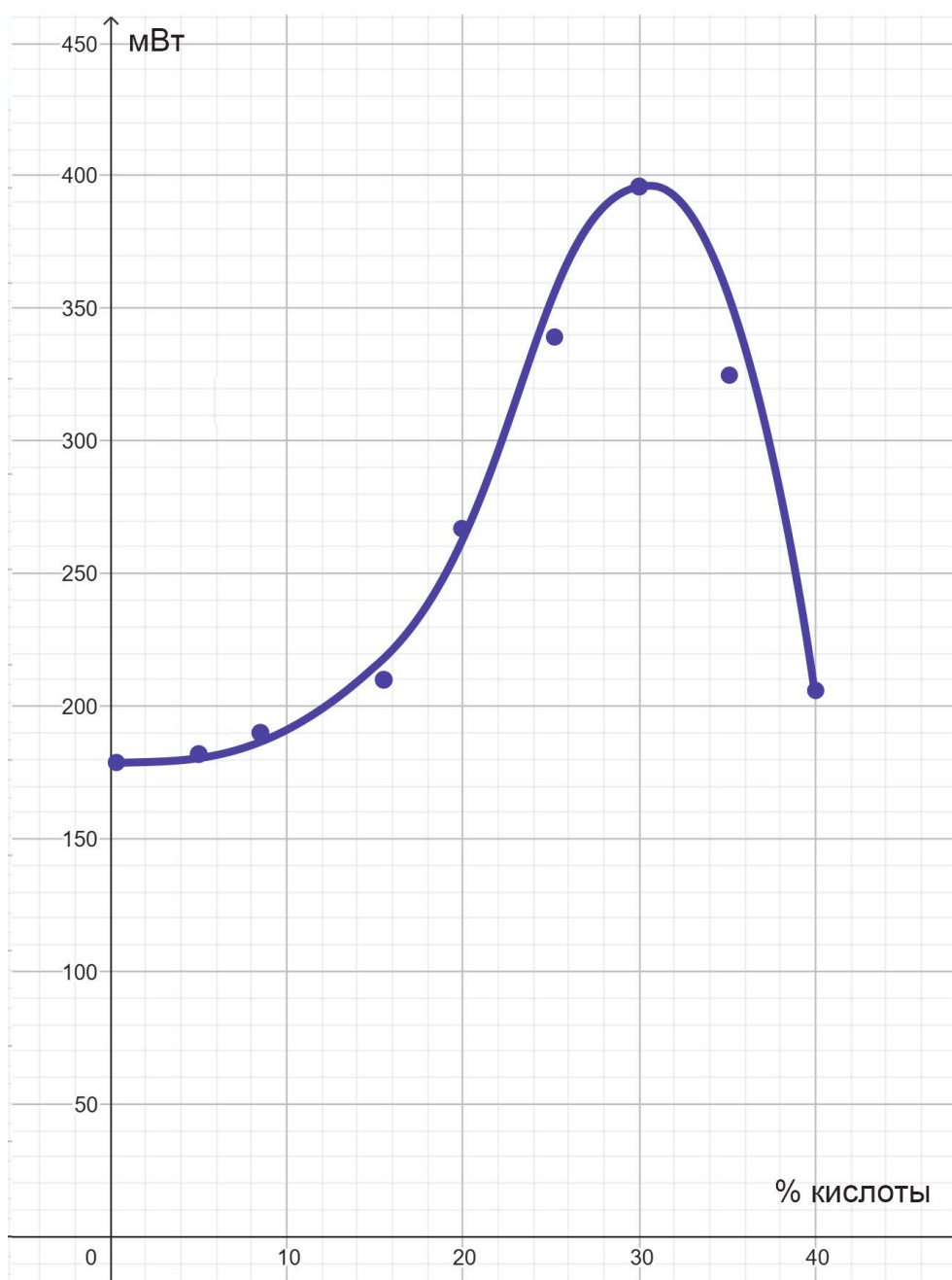


Рис. 5. График зависимости мощности тока от концентрации сульфаминовой кислоты



Наилучшие ВАХ были достигнуты при концентрациях около 30%. Падение ВАХ при концентрациях свыше 30%, очевидно, связаны с пределом растворимости сульфаминовой кислоты и ухудшением механических свойств мембраны – при больших концентрациях кислоты она становится хрупкой.

### Сульфосалициловая кислота

В эксперименте использовались мембраны с содержанием от 2,5% до 30% сульфосалициловой кислоты. Большие концентрации кислоты уже не имели смысла, поскольку с их ростом мембрана теряет прочность и превращается в гель. Максимум ВАХ достигли при концентрации около 9% - около 445 мВт. Далее наблюдалось резкое падение вольтамперных характеристик.



Рис. 6. График зависимости мощности тока от концентрации сульфосалициловой кислоты

## Сульфаниловая кислота

В экспериментах исследовались мембраны с содержанием сульфаниловой кислоты в пределах от 5% до 60%. Самые высокие ВАХ были получены при концентрации около 15% - порядка 494 мВт. Это наилучший результат среди всех мембран. Далее с ростом концентрации кислоты эффективность мембраны падает, но при концентрациях свыше 40% снова наблюдается рост ВАХ, однако практического смысла этот результат не имеет, поскольку мембрана при таких концентрациях кислоты теряет механическую прочность.

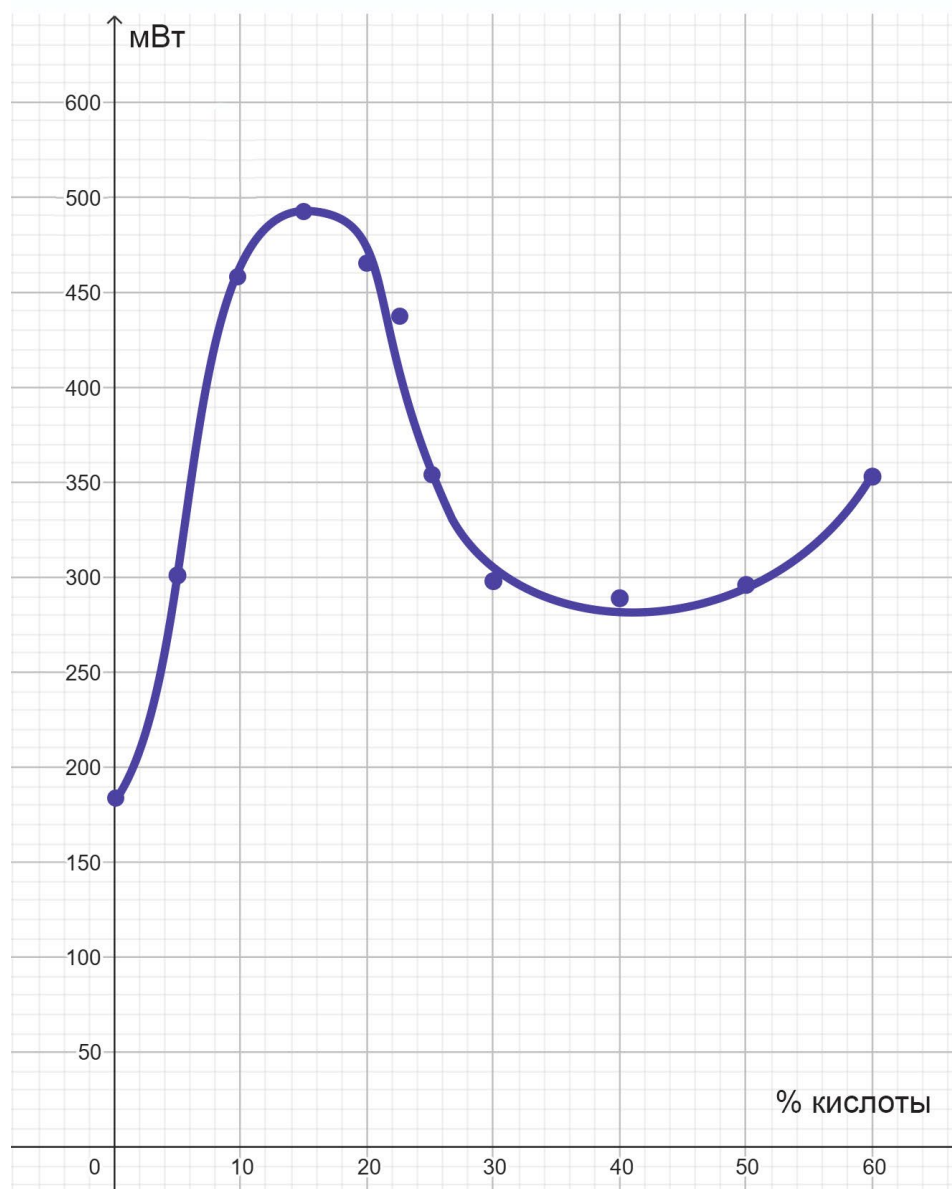


Рис. 7. График зависимости мощности тока от концентрации сульфаниловой кислоты

## **6. Исследование состава анодного катализатора**

### **6.1. Подбор катализаторов**

В рамках данной работы ставится задача сборки ТЭ на недорогих компонентах без использования благородных металлов. Поэтому катализаторы из благородных металлов и их соединений исключаются. В [7] показано, что вместо использования классического анодного катализатора, можно использовать порошки магния. Это возможно при использовании наноразмерных порошков с размером частиц 10–50 мкм. Также в качестве катализатора могут использоваться порошки никеля и кобальта. Катализ реакции окисления борогидрида натрия металлами основан на способности металлов адсорбировать реагенты, активировать их и облегчать перенос электронов и протонов, что приводит к более активному окислению борогидрида.

В качестве катализаторов часто используются оксиды металлов IV-IX подгрупп [9]. Для этого лучше всего подходят оксиды с ионной структурой. Оксиды адсорбируют реагенты на своей поверхности и активируют связи в них. На поверхности происходит образование продуктов, а затем их десорбция. В данной работе были поставлены эксперименты со следующими оксидами:

- $\text{TiO}_2$
- $\text{V}_2\text{O}_5$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3$
- $\text{CuO}$
- $\text{ZrO}_2$
- $\text{MnO}_2$
- $\text{Cr}_2\text{O}_3$
- $\text{MoO}_2$

### **6.2. Проведение эксперимента**

Для эксперимента был собран непроточный топливный элемент: в отличие от ТЭ в п.4 анодная и катодная пластины были выполнены из оргстекла и расположены горизонтально, топливо подавалось порцией в количестве  $V=0,1\text{мл}$  через отверстие верхней анодной пластины. Анод и катод были подсоединены через нагрузку (резистор  $R=22\text{ Ом}$ ) к осциллографу, который снимал показания напряжения.

Для эксперимента были отлиты мембраны, в которых содержалось 9% сульфосалициловой кислоты. Анодный катализатор наносился непосредственно на мембрану.

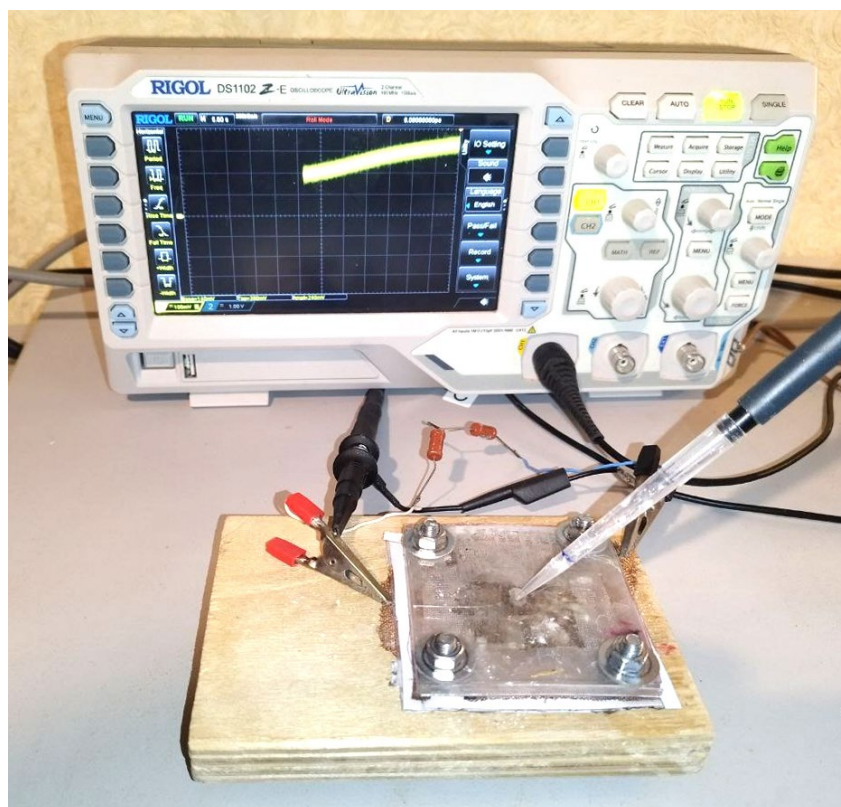


Рис. 8. Стендовый топливный элемент для исследования активности анодного катализатора

Замеры велись от момента подачи топлива до полного его расхода ( $U=0$  В). Затем в ТЭ подавалась новая порция топлива того же объема. Операция повторялась 4-5 раз до полного расхода топлива, после чего мембрана с катализатором заменялась на новую.



Рис. 9. График  $W(t)$  в течение одного цикла работы ТЭ без катализатора

По результатам экспериментов были построены графики зависимости мощности тока от времени  $W(t) = \frac{U^2}{R} t$ . Площадь под графиком – это суммарная работа, которая совершается топливным элементом в течение цикла работы с полным окислением 0,1мл топлива –  $A = \int w(t)dt$ . В данном контексте мы можем говорить о том, что это суммарная энергия, производимая ТЭ из данного объема топлива. Таким образом, чем больше площадь под графиком  $W(t)$ , тем больше энергии производит ТЭ с использованием текущего катализатора.

### 6.3. Результаты эксперимента

Для оценки эффективности катализаторов был построен график  $W(t)$  для ТЭ без катализатора (график с серой заливкой). Поверх этого графика строились графики тех же характеристик для ТЭ с различными катализаторами.

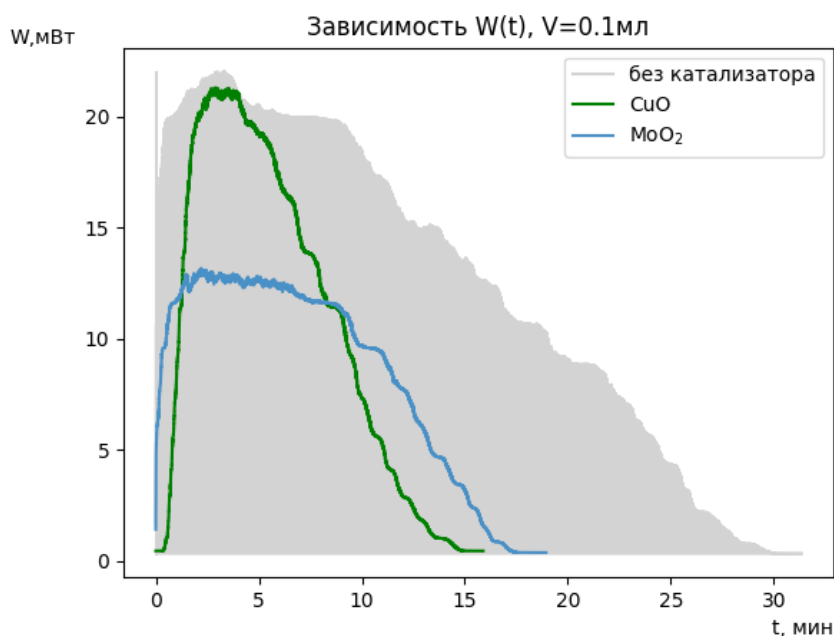


Рис.10. График  $W(t)$  для ТЭ без катализатора и с добавлением  $\text{CuO}$

Эксперимент показал, что оксид меди (II) и оксид молибдена (IV) ускоряет окисление почти вдвое, но при этом максимальное значение мощности уменьшается или остается примерно тем же. Следовательно, энергия, производимая с использованием данных соединений, оказывается меньше, чем без него, и катализаторами для данного ТЭ они не являются. Скорее всего, это связано с тем, что происходит окисление с участием меньшего количества электронов.

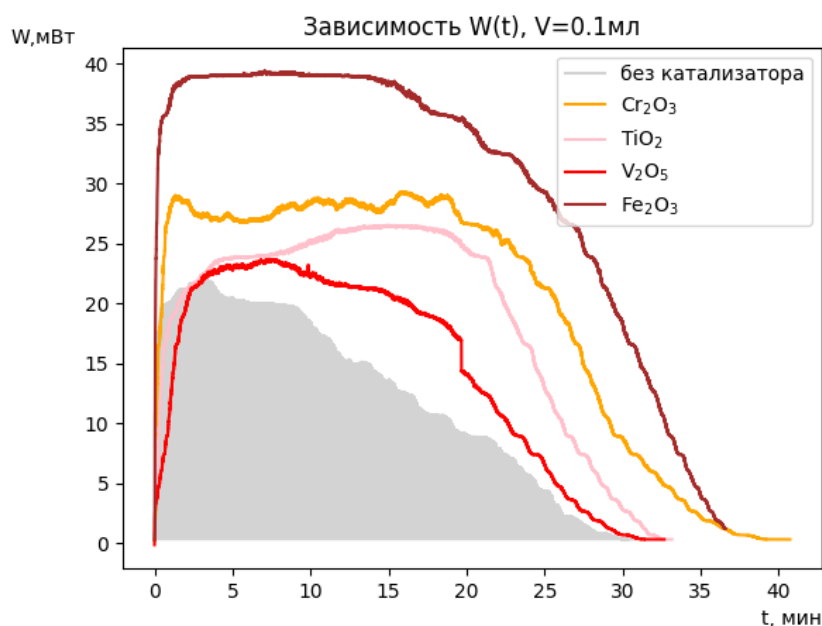


Рис.11. График  $W(t)$  для ТЭ без катализатора и с добавлением  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Графики для оксида ванадия (V), оксида титана (IV), оксида хрома (III) и оксида железа (III) демонстрируют более активное окисление – энергия значительно увеличивается – от 1,2 до 3,1 раз. При этом появляются участки стабильного значения мощности на протяжении от 14 до 20 минут. То есть за счет использования этих катализаторов можно добиться не только повышения напряжения и мощности, но и уменьшить расход топлива, поскольку даже без подачи новых порций топлива, ТЭ достаточно долго удерживает максимальное напряжение.

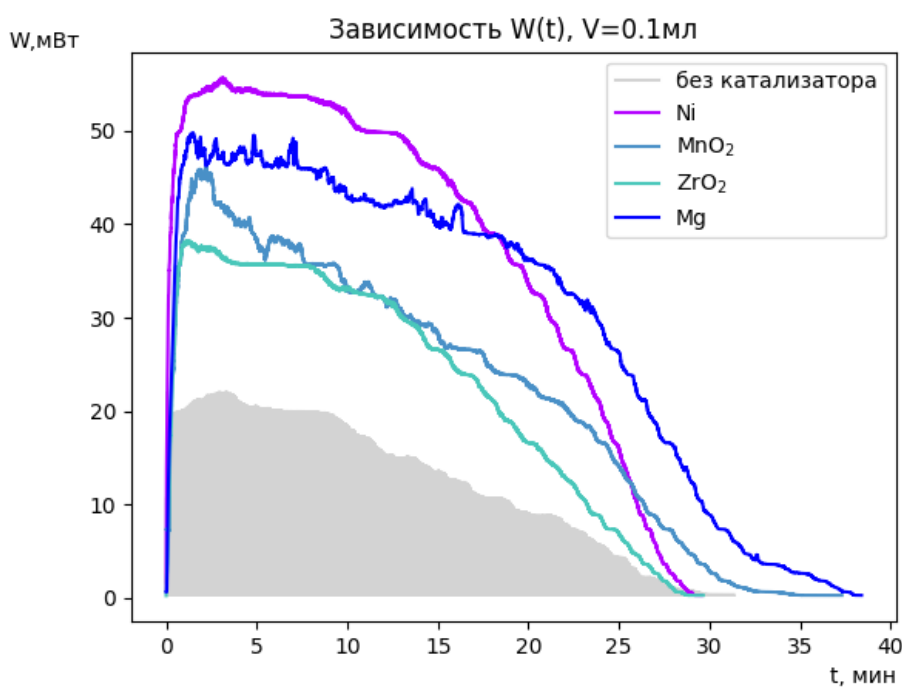


Рис.12. График  $W(t)$  для ТЭ без катализатора и с добавлением  $\text{Ni}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mg}$



Порошки магния, никеля, кобальта и диоксида марганца показывают энергию от 1.7 до 2,8 раз больше, чем ТЭ без катализатора. При использовании этих катализаторов максимумы мощности и напряжения более высокие, чем при использования остальных катализаторов.

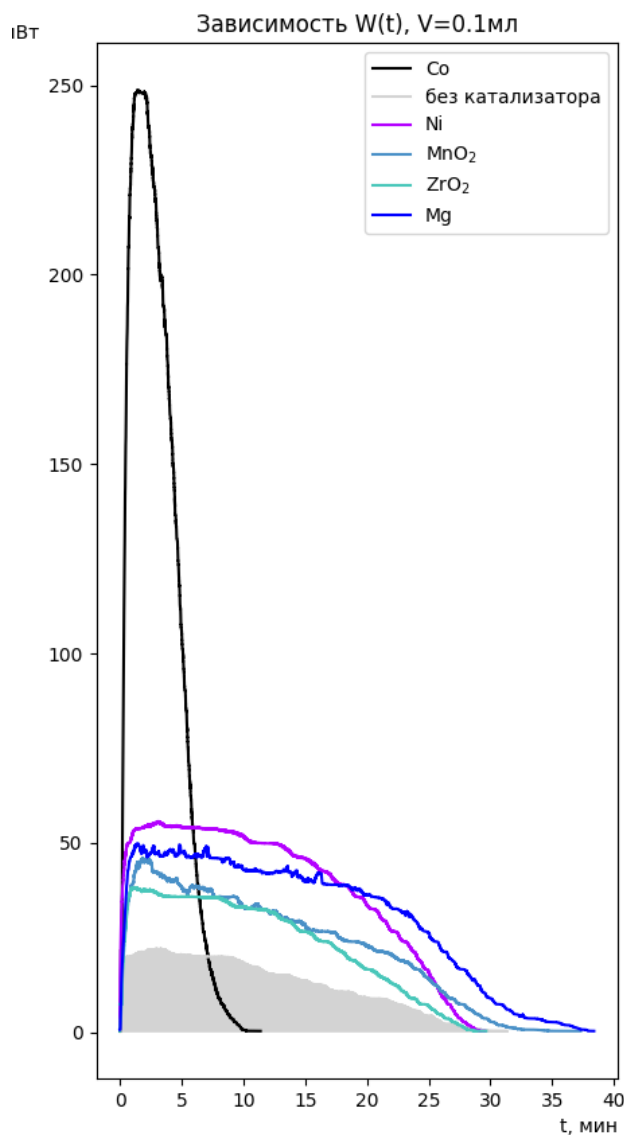


Рис.13. График  $W(t)$  для ТЭ без катализатора и с добавлением Co, Ni,  $ZrO_2$ ,  $MnO_2$ , Mg

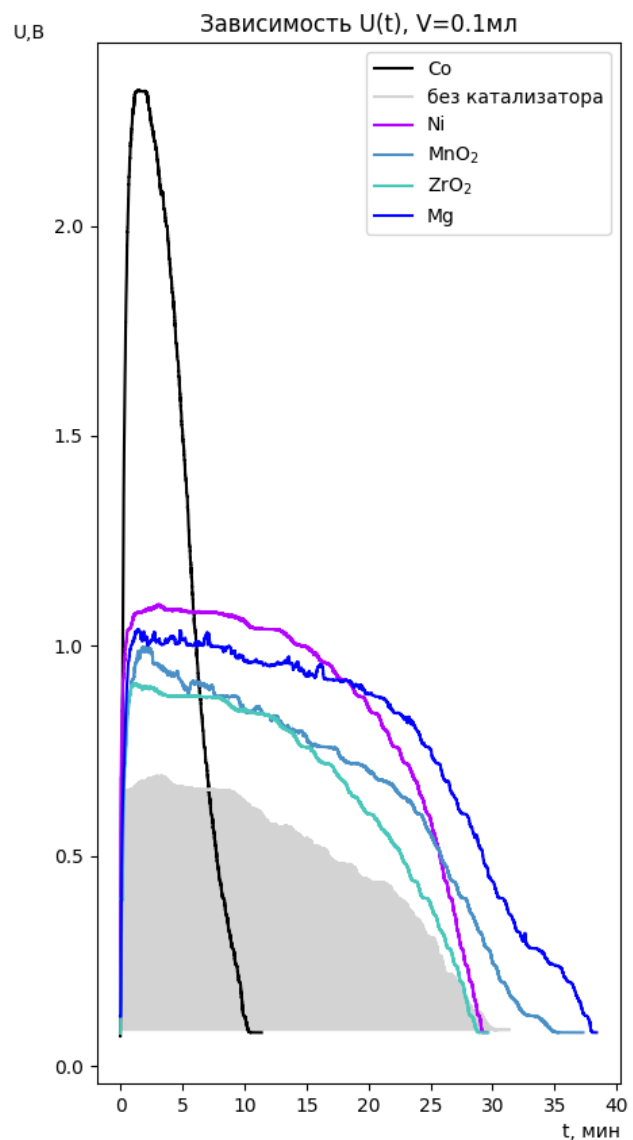


Рис.14. График  $U(t)$  для ТЭ без катализатора и с добавлением Co, Ni,  $ZrO_2$ ,  $MnO_2$ , Mg

Для порошка кобальта максимум напряжения в 3,4 раза выше, чем без использования катализатора. Однако, после достижения максимума мощности примерно через 1 минуту идет ее падение. Аналогично Ni,  $ZrO_2$ ,  $MnO_2$ , Mg дают быстрое падение напряжения после достижения максимума напряжения. Из этого можно сделать вывод, что при использовании этих катализаторов возможно более высокое напряжение ТЭ, однако для достижения стабильного значения напряжения придется существенно увеличить расход топлива.

Рост суммарной энергии, вырабатываемой ТЭ, может быть связан с увеличением глубины окисления и увеличением количества участвующих электронов.

## 7. Итоги и выводы

В рамках работы был собран борогидридный топливный элемент, активная область которого имела размер 5х5 см. В результате эксперимента этот ТЭ показал максимальную силу тока до 240мА и напряжение до 2.05 В, что соответствует мощности 494 мВт. Такие вольтамперные характеристики были достигнуты в топливном элементе, мембрана которого содержала 8.5% сульфаниловой кислоты. Сульфаминовая и сульфосалициловые кислоты оказались менее эффективными. Такого топливного элемента достаточно, чтобы запитать светодиод. Если увеличить площадь топливного элемента до 10х10см, то мощность будет составлять порядка 2 Вт. Двух таких элементов достаточно для зарядки мобильного телефона.

Эксперименты с различными катализаторами позволяют сделать вывод о том, что за счет использования оксидов переходных металлов и их порошков можно достичь более высокой глубины окисления и увеличить напряжение до 3,4 раз.

## 8. Литература

1. Цивадзе А.Ю., Тарасевич М.Р., Титова В.Н., Явич А.А., Петрова Н.В.. Новые электрокатализаторы для топливного элемента с прямым окислением борогидридов // Доклады Академии Наук, 2007, том 414, №2, с.211-214
2. Гринберг В., Скундин А., Нижниковский Е.. Современное состояние и тенденции развития микротопливных элементов. // Современная электроника, № 1, 2012
3. Михайлова А., Колоколова Е., Никитина Л. Протонпроводящий полимерный композит. // Патент 2009128844/04
4. Чеснокова А.Н., Жамсаранжапова Т.Д., Закарчевский С.А., Кулшреста В., Скорникова С.А., Макаров С.С., Пожидаев Ю.Н. Влияние содержания цеолита на протонную проводимость и технические характеристики мембран на основе сшитого поливинилового спирта. // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2020. Т. 10. N 2. С. 360-367.
5. Чуриков А.В., Иванищев А.В., Запис К.В., Сычева В.О., Гамаюнова И.М. Топливные элементы, использующие борогидридное топливо. // Электрохимическая энергетика, 2009. Т.9, №3, с. 117-127
6. Evgeny Shafirovich, Victor Diakov, Arvind Varma. Combustion-assisted hydrolysis of sodium borohydride for hydrogen generation. // International Journal of Hydrogen Energy, Volume 32, Issue 2, February 2007, Pages 207-211
7. L.Solera, J.Macanása, M. Muñoz, J. Casadob. Synergistic hydrogen generation from aluminum, aluminum alloys and sodium borohydride in aqueous solutions. // International Journal of Hydrogen Energy 32 (2007) 4702–4710
8. В.А. Афанасьев, Г.Е. Заиков В мире катализа. // Наука, 1977
9. Ч. Сеттерфилд. Практический курс гетерогенного катализа. Перевод с английского А.Л. Клячко, В.А. Швеца. // Москва, Мир, 1984.

Межрегиональная олимпиада школьников  
«Будущие исследователи – будущее науки»

Финальный тур

Шифр

X-9-1

Предмет Химия

ФИО участника (полностью) Багиров Эльдар Ровшанович

Дата рождения (дд.мм.гггг) 12.05.2009

Город Тула Область Тульская

Образовательное учреждение МБОУ - лицей №2

Класс 9

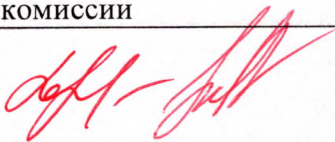
Межрегиональная олимпиада школьников  
«Будущие исследователи – будущее науки»

Финальный тур

ХИМИЯ

Шифр

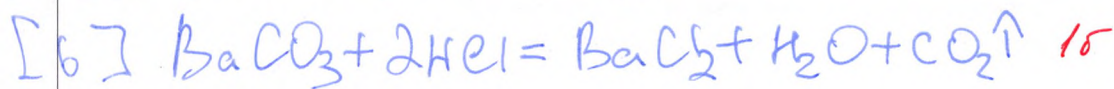
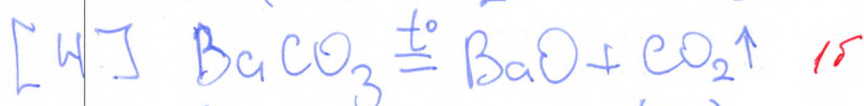
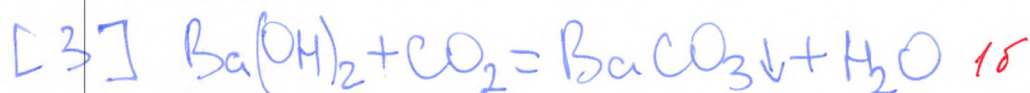
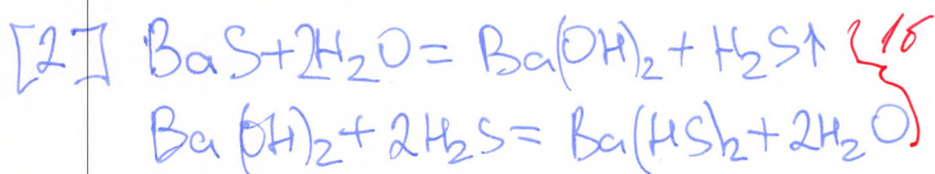
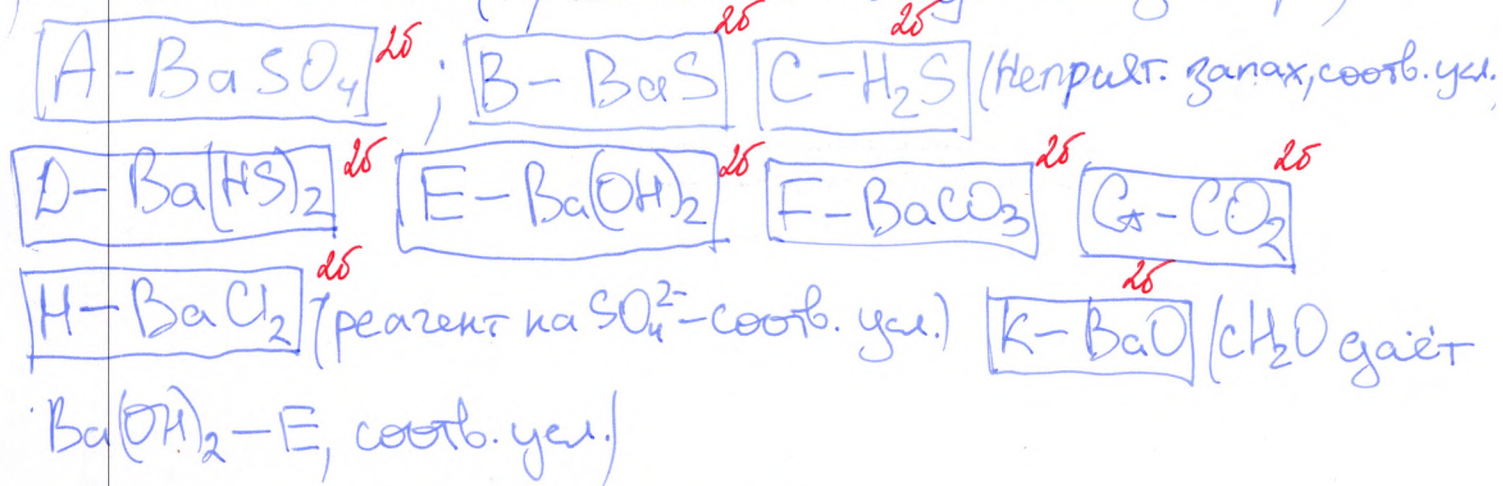
X-9-1

Задача №1	Задача №2	Задача №3	Задача №4	Итоговый балл	Подписи членов комиссии
29	4	16	22	71	



## Задача 1.

1) По описанию (примен. в исслед. нижевар.)

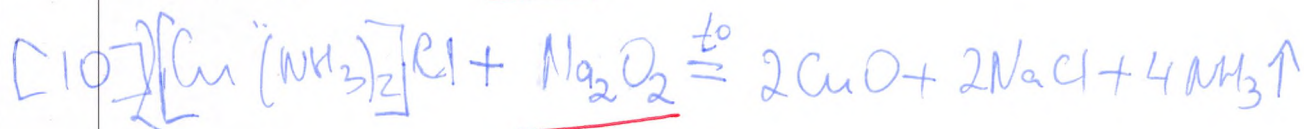
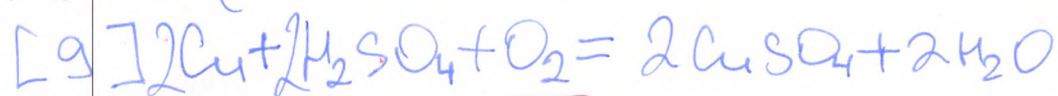
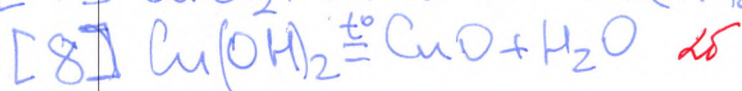
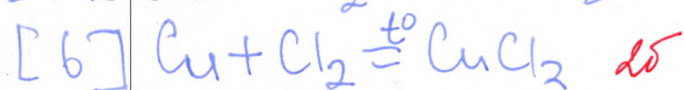
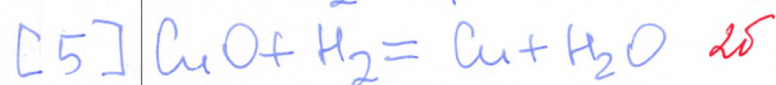
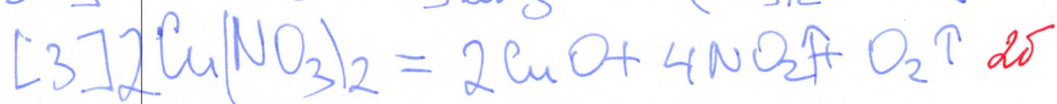


3)  $BaSO_4$  переводится в раствор кипячением  
 с  $H_2SO_4$  (конц):  $BaSO_4 + H_2SO_{4 \text{ конц}} \xrightarrow{t^0} Ba(HSO_4)_2$  <sup>25</sup>; <sup>25</sup>

или так:  $BaSO_4 + 4H_2 \xrightarrow{t^0} BaS + 4H_2O$  (нагрев с водородом  
 $BaS + 2HCl = H_2S \uparrow + BaCl_2$  и затем растворив продукт в  $HCl$ )

$$\sum 18 + 6 + 5 = 295$$

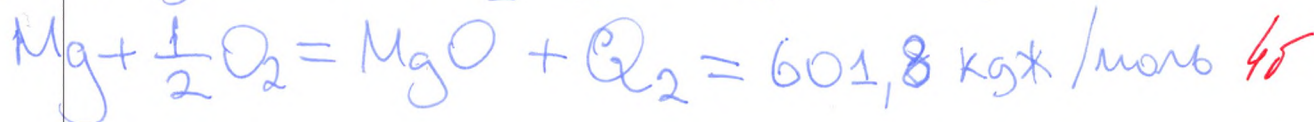
Задача 3.



$\Sigma 165$



### Задача 2.



Пусть к 100 г  $\text{NaNO}_3$  миним. кол-во моль  $\text{Mg} = x$ ,

тогда мин. масса  $\text{Mg}$   $m_{\min} = 24,31x$ , Теплота реакции

397,8x. По условию:  $\frac{397,8x}{100 + 24,31x} = 3 ; x = 0,92345$

$$m_{\min} = 24,31x = \boxed{22,4492}$$

$\Sigma 45$

Задача 4

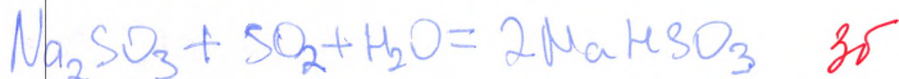
$$m(\text{BaCl}_2) = m_p \cdot \omega = 130 \cdot 0,16 = 20,82$$

$$V(\text{BaCl}_2) = \frac{m(\text{BaCl}_2)}{M(\text{BaCl}_2)} = \frac{20,8}{208,23} = 0,0999 \text{ моль}$$



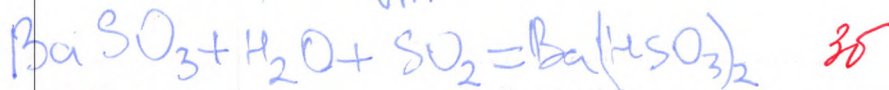
$$m(\text{BaSO}_3) = V(\text{BaSO}_3) \cdot M(\text{BaSO}_3) = V(\text{BaCl}_2) \cdot M(\text{BaSO}_3) = 0,0999 \cdot 217,33 = 21,7132$$

$$V_{\text{ост.}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = V_{\text{исх.}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) - V_{\text{реакт.}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{SO}_3)} - V(\text{BaCl}_2) = 0,0501 \text{ моль}$$



$$m(\text{NaHSO}_3) = 2 V_{\text{ост.}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) \cdot M(\text{NaHSO}_3) = 12,7252$$

$$V_{\text{ост.}}(\text{SO}_2) = \frac{V_{\text{SO}_2}}{V_m} - V_{\text{ост.}}(\text{Na}_2\text{SO}_3) = 0,0499 \text{ моль}$$



$$m(\text{Ba}(\text{HSO}_3)_2) = V_{\text{ост.}}(\text{SO}_2) \cdot M(\text{Ba}(\text{HSO}_3)_2) = 14,9372$$

$$85 \quad m_{\text{ос.}}(\text{BaSO}_3) = m(\text{BaSO}_3) - V_{\text{ост.}}(\text{SO}_2) \cdot M(\text{BaSO}_3) = \boxed{11,8672} \text{ осадков}$$

$$m_{\text{р-ра}} = m_p + m(\text{Na}_2\text{SO}_3) + \frac{V_{\text{SO}_2}}{V_m} \cdot M(\text{SO}_2) - m_{\text{ос.}}(\text{BaSO}_3) = 144,4332$$

$$\omega(\text{NaHSO}_3) = \frac{12,725}{144,433} = 0,08810$$

$$\omega(\text{Ba}(\text{HSO}_3)_2) = \frac{14,937}{144,433} = 0,10342 \quad 55$$

$$? \quad \omega(\text{H}_2\text{O}) = 1 - \omega(\text{NaHSO}_3) - \omega(\text{Ba}(\text{HSO}_3)_2) = 0,80848$$