ІІ етап Відкритої Всеукраїнської студентської Олімпіади з «Технічної електрохімії»

КОМПЛЕКТ КОНКУРСНИХ ЗАВДАНЬ

Київ

16-19 травня 2017 року

Підсекція «Теоретична електрохімія»

Завдання 1

Дифузійна перенапруга ($\eta_Д$) при електролізі розчину $AgNO_3$ з активністю $a_{Ag^+(0)}$ = 10^{-2} моль·л$^{-1}$ дорівнює -0,059 В при 298,2 К. Визначити активність іонів Ag^+ при поверхні катода ($a`_{Ag^+}$).

Розрахуйте граничний струм виділення срібла (i_l, А/см^2), якщо відомо, що електроліз проводили при густині струму i = 0,04 А/см^2.

Навести схему зміни активності іонів Ag^+ поблизу поверхні катода при робочій густині струму i = 0,04 А/см^2 та граничній густині струму i_l,.

Диффузионное перенапряжение ($\eta_Д$) при электролизе раствора $AgNO_3$ с активностью $a_{Ag^+(0)}$= 10^{-2} моль·л$^{-1}$ составляет -0,059 В при 298,2 К. Определите активность ионов серебра у поверхности катода ($a`_{Ag^+}$).

Рассчитайте предельный ток восстановления серебра (i_l, А/см^2), если известно, что электролиз проводили при плотности тока i = 0,04 А/см^2.

Приведите схему изменения активности ионов Ag^+ вблизи поверхности катода при рабочей плотности тока i = 0,04 А/см^2 и предельной плотности тока i_l.

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

Відповідь на завдання 1

1) $\eta_d = E_i - E_z$

2) $E_z = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Ag^+}$

3) $E_i = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a`_{Ag^+}$

4) $\eta_Д = \frac{2.3RT}{F} \lg \frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag^+}}$

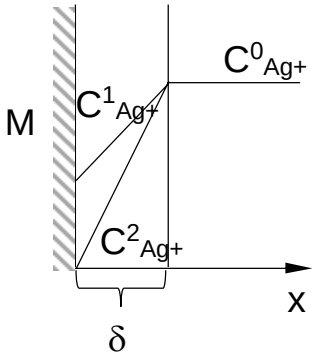
5) $-0.059 = 0.059 \lg \frac{a_{Ag^+(s)}}{10^{-2}}$

$a`_{Ag^+} = 10^{-3}\, моль \cdot л^{-1}$

6)

А/см^2

7)



Критерії оцінювання

10 балів Правильно вирішена задача, є повний хід розв'язку і дано відповідь на запитання. Є схема розподілу концентрації

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

7-9 балів Правильно складені рівняння, але при виконанні розрахунків – помилка. Дано відповідь на запитання. Є схема розподілу концентрації

4-6 балів Розрахунки виконані частково і/або з помилками. Є або відповідь на запитання, або схема.

2-4 бали Наведено лише деякі формули і розрахунки. Є спроби відповіді на запитання і схема, але не повні.

1-2 бали Є лише відповідь на запитання або схема.

Взагалі відсутні спроби розв’язку – 0 балів.

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

Завдання 2

За даними стандартних потенціалів міді і цинку розрахуйте за 25 ^{0}C електрорушійну силу елемента, що складений із півелементів:

$$Zn / Zn^{2+} \quad і \quad Cu^{2+} / Cu$$

Активність потенціалвизначальних іонів $a(Zn^{2+}) = a(Cu^{2+})$. Чи можливо за рахунок зміни концентрацій Zn^{2+} і Cu^{2+} в розчинах змінити напрям струму в елементі?

По данным о стандартных потенциалах меди и цинка рассчитать при 25^{0}C электродвижущую силу элемента, составленного из полуэлементов:

$$Zn / Zn^{2+} \quad и \quad Cu^{2+} / Cu$$

Активность потенциалопределяющих ионов $a(Zn^{2+}) = a(Cu^{2+})$. Возможно ли за счет изменения концентраций Zn^{2+} и Cu^{2+} в растворах изменить направление тока в элементе?

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

Відповідь на завдання 2

Електрорушійну силу гальванічного елемента можна розрахувати за рівнянням

$E = E_+ + E_-$

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{Z} \lg \frac{a_{ок}}{a_{вост}}$$

$E^0_{Zn^{2+}/Zn} = -0{,}76$ В

$E^0_{Cu^{2+}/Cu} = +0{,}34$ В

$$E = E^0_{Zn^{2+}/Zn} - E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} = 0{,}34 - (-0{,}76) + \frac{0{,}059}{2} \lg 1 = 1{,}1 \text{ В}$$

Для зміни напрямку струму в елементі необхідно, щоб додержувалась умова: $E_- > E_+$.

Визначимо, при якому співвідношенні активностей іонів міді і цинку в розчині потенціали електродів стануть рівними:

$$E_+ = E_-,$$

тоді

$$\lg \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} = \frac{(E^0_{Cu^{2+}/Cu} - E^0_{Zn^{2+}/Zn}) \cdot 2F}{RT} = \frac{1{,}1 \cdot 2}{0{,}059} = 37{,}3$$

Тобто $a_{Zn^{2+}} = 10^{37} \cdot a_{Cu^{2+}}$

Результат розрахунку показує, що зміною концентрацій не можливо досягнути рівності $E_+ = E_-$.

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

Критерії оцінювання

10 балів Правильно вирішена задача, є повний хід розв'язку і дано відповідь на запитання.

7-9 балів Правильно складені рівняння, але при виконанні розрахунків – помилка. Дано відповідь на запитання.

4-6 балів Розрахунки виконані частково і/або з помилками.

2-4 бали Наведено лише деякі формули і розрахунки. Є спроби відповіді на запитання, але не обґрунтована.

1-2 бали Є лише відповідь на запитання.

Взагалі відсутні спроби розв'язку – 0 балів.

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

Підсекція «Хімічні джерела струму»

Завдання 1

При розкопці древньої піраміди виявлено гальванічний елемент невідомої конструкції. По зовнішньому вигляду і позначенням визначити полярність неможливо. Розбирати артефакт шкода. Запропонуйте декілька методів електрохімічного визначення полярності елемента.

При раскопке древней пирамиды обнаружен гальванический элемент неизвестной конструкции. По внешнему виду и обозначениям полярность определить невозможно. Разбирать артефакт жалко. Предложите несколько способов электрохимического определения полярности элемента.

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

Відповідь на завдання 1

Варіант 1: Можна за допомогою даного елементу провести електроліз розчину хлориду натрію з мідними (для прикладу) електродами, навколо одного з них утворюється зелене забарвлення хлориду міді, відповідно це позитивний полюс.

Варіант 2: підключити дві пластинки з неіржавіючої сталі та занурити в розчин мідного купороса. Електрод, на якому утвориться мідь – катод «-».

Варіант 3: На індикаторний папір нанести розчин солі та прикласти струмопідводи від елемента – біля катода «-» буде відбуватись підлуговування.

Критерії оцінювання

По 2 бали за кожний спосіб.

Не більше 5, якщо будуть оригінальні і такі, що не повторюються, + 2 екстра бали.

Загальна сума балів – 10 (+ 2 екстра бали)

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

Завдання 2

Воднево-кисневий паливний елемент реалізовано у розчині 5 М H_2SO_4 при Т=333 К. Обидва електроди виготовлені з використанням монодисперсного платинового каталізатора, нанесеного на вуглецеву основу. Форму частинок платини прийняти сферичною, радіуси частинок на аноді і катоді рівні 3 і 5 нм відповідно. Загрузка на аноді – 0.5 мг Pt·см$^{-2}$, на катоді – 1 мг Pt·см$^{-2}$ геометричної поверхні. Геометрична поверхня електродів – 10 см^2. Використовується режим перемішування, що виключає дифузійні обмеження. Струми обміну водневої і кисневої реакцій складають 1.8 та 0.7 мА·см$^{-2}$ дійсної поверхні платини. Робоча густина струму i=5 А·см$^{-2}$ геометричної поверхні електродів. На скільки зміниться потужність такого паливного елемента через 1000 год роботи, якщо розчинення платини на катоді відбувається із швидкістю 0.001 нг·год$^{-1}$·см$^{-2}$ (у розрахунку на дійсну поверхню)? Зміною стану частинок на аноді можна знехтувати. Густина платини ρ=21.5 г·см$^{-3}$. Вважати, що омічні втрати визначаються виключно опором розчину (товщина шару 1 мм, питома електропровідність розчину 0.8 Ом$^{-1}$·см$^{-1}$). Коефіцієнти переносу α для сповільнених одноелектроних стадій обох реакцій прийняти рівними 0.5. Стандартні потенціали систем O_2/H_2O і H^+/H_2 при температурі 333 К прийняти рівними 1.23 і 0 В відповідно.

Водородно-кислородный топливный элемент реализован в растворе 5 М H_2SO_4 при Т=333 К. Оба электрода изготовлены с использованием монодисперсного платинового катализатора, нанесенного на углеродную основу. Форму частичек платины принять сферической, радиусы частичек на

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

аноде и катоде равны 3 и 5 нм соответственно. Загрузка на аноде – 0.5 мг Pt·см$^{-2}$, на катоде – 1 мг Pt·см$^{-2}$ геометрической поверхности. Геометрическая поверхность электродов 10 см^2. Используется режим перемешивания, что исключает диффузионные ограничения. Токи обмена водородной и кислородной реакций составляют 1.8 и 0.7 мА·см$^{-2}$ действительной поверхности платины. Рабочая плотность тока i=5 А·см$^{-2}$ геометрической поверхности электродов. На сколько изменится мощность такого топливного элемента через 1000 ч работы, если растворение платины на катоде происходит со скоростью 0.001 нг·ч$^{-1}$·см$^{-2}$ (при расчете на действительную поверхность)? Изменением состояния частиц на аноде можна пренебречь. Плотность платины ρ=21.5 г·см$^{-3}$. Считать, что омические потери определяются исключительно сопротивлением раствора (толщина слоя 1 мм, удельная электропроводность раствора 0.8 Ом$^{-1}$·см$^{-1}$). Коэффициенты переноса α для замедленных одноэлектронных стадий обеих реакций принять равными 0.5. Стандартные потенциалы систем O_2/H_2O и H^+/H_2 при температуре 333 К принять равными 1.23 и 0 В соответственно.

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

Відповідь на завдання 2

Потужність паливного елемента можна розрахувати за формулою:

$$N=U\cdot I.$$

Зміна потужності буде відбуватись за рахунок втрати активності платинового каталізатора, і як наслідок – зміни перенапруги анодної і катодної реакцій.

Сила струму, що проходить через елемент, складає

$$I = i\cdot S = 5\cdot 10 = 50 \text{ A}.$$

Напруга елемента складає

$$U = E_k - \eta_k - (E_a + |\eta_a|) - I\cdot R_{ом},$$

де $R_{ом}$ – опір розчину електроліту, розраховується за формулою

$$R_{ом} = \rho(l/S) = (1/\chi)\cdot (l/S)$$

в якій ρ – питомий опір розчину, обернено пропорційний електропровідності розчину χ; l – товщина шару розчину; S – площа електрода.

Зміна потужності може бути розрахована через зміну напруги на елементі на початку U_1 та через 1000 годин роботи U_2:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = (E_{k2} - \eta_{k2} - (E_{a2} + |\eta_{a2}|) - I\cdot R_{ом2}) - (E_{k1} - \eta_{k1} - (E_{a1} + |\eta_{a1}|) - I\cdot R_{ом1}).$$

Рівноважні потенціали та електрохімічна перенапруга на аноді за час роботи не зміняться, омічний опір також, тому можна записати

$$\Delta U = -\eta_{k2} + \eta_{k1}.$$

На катоді при роботі елемента буде відбуватись руйнування платини і за рахунок цього зміниться дійсна густина струму.

Маса платини на катоді $1\cdot 10^{-3} \cdot 10 = 1\cdot 10^{-2}$ г.

Маса платини у кульці діаметром 5 нм:

$m = V\cdot \rho = 4/3\, \pi r^3 \cdot \rho$

$m_5 = 4/3\cdot 3.14\cdot (2.5\cdot 10^{-7})^3\cdot 21.5 = 1.4\cdot 10^{-18}$ г

Кількість кульок каталізатора:

$n_5 = 5\cdot 10^{-3}$ г / $1.4\cdot 10^{-18}$ г $= 3.6 \cdot 10^{15}$ шт

Площа поверхні платинових кульок (реальна поверхня електрода):

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

$S_5 = 4\,\pi r^2 \cdot n_5 = 4 \cdot 3.14 \cdot (2.5 \cdot 10^{-7})^2 \cdot 3.6 \cdot 10^{15} = 2826$ см^2

Зменшення маси платини на катоді за 1000 год роботи елемента:

$\Delta m = 1000 \cdot 0.001 \cdot 10^{-9} \cdot 2826 = 2.83 \cdot 10^{-6}$ г

Маса платини після роботи:

$m_{1000} = 5 \cdot 10^{-3} - 2.83 \cdot 10^{-6} = 4.997 \cdot 10^{-3}$ г

Кількість кульок каталізатора після 1000 год роботи елемента

$n_5 = 4{,}997 \cdot 10^{-3}$ г / $1.4 \cdot 10^{-18}$ г $= 3.57 \cdot 10^{15}$ шт

Маса платини у кульці діаметром 5 нм після 1000 год роботи

$m_5 = 4/3 \cdot 3.14 \cdot (2.5 \cdot 10^{-7})^3 \cdot 21.5 = 1.4 \cdot 10^{-18}$ г

Реальна поверхня катода після 1000 год роботи

$S_5 = 4\,\pi r^2 \cdot n_5 = 4 \cdot 3.14 \cdot (2.5 \cdot 10^{-7})^2 \cdot 3.57 \cdot 10^{15} = 2802$ см^2

Електрохімічна перенапруга на катоді до і після 1000 год роботи:

$$\eta_{к1} = a + b\lg i_к = \frac{RT}{(1-\alpha)zF}\ln i_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)zF}\ln i_к = \frac{2.303 \cdot 8.314 \cdot 333}{0.5 \cdot 1 \cdot 96500}\lg(0.7 \cdot 10^{-3}) +$$

$$+\frac{2.303 \cdot 8.314 \cdot 333}{0.5 \cdot 1 \cdot 96500}\lg(\frac{5}{2826}) = 0{,}132 \cdot (-3{,}15) + 0{,}132 \cdot (-2{,}75) = 0{,}416 + 0{,}363 =$$

$= 0{,}779$ В;

$$\eta_{к2} = a + b\lg i_к = \frac{RT}{(1-\alpha)zF}\ln i_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)zF}\ln i_к = \frac{2.303 \cdot 8.314 \cdot 333}{0.5 \cdot 1 \cdot 96500}\lg(0.7 \cdot 10^{-3}) +$$

$$+\frac{2.303 \cdot 8.314 \cdot 333}{0.5 \cdot 1 \cdot 96500}\lg(\frac{5}{2802}) = 0{,}132 \cdot (-3{,}15) + 0{,}132 \cdot (-2{,}748) = 0{,}416 + 0{,}363 =$$

$= 0{,}778$ В

Тоді

$$\Delta U = -0{,}778 + 0{,}779 = 0{,}001 \text{ В}.$$

Отже, за 1000 год роботи напруга елемента збільшиться на 1 мВ, що при робочому струмі елемента збільшить потужність на $0{,}001 \cdot 50 = 0{,}05$ Вт.

Критерії оцінювання

1) Формули розрахунку потужності та зміни напруги елемента – 2 бали

2) Розрахунок зміни поверхні каталізатора за 1000 год роботи – 2 бали

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

3) Розрахунок зміни перенапруги за 1000 год роботи – 2 бали

4) Розрахунок зміни потужності – 2 бали

5) Розрахунок абсолютних величин падіння напруги в електроліті, перенапруг, потужності – 2 бали

Загальна сума балів - 10

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

Підсекція «Гальваніка»

Завдання 1

В електролізері барабанного типу одержують цинкову фольгу, яка осаджується на катод-барабан, котрий обертається. Фольга відокремлюється від барабана і після промивки и сушки намотується на бобіну. Густина струму осадження 0,4 А/см^2, вихід за струмом цинку 91%.

Розрахуйте необхідну швидкість обертання катода-барабана n (об/год.) діаметром Д = 1м, щоб фольга, яку відокремлюють від барабана, мала товщину 0,45 мм. Занурена в електроліт частина поверхні барабана-катода складає 55% від його загальної площі. Густина цинку становить 7,14 г/см^3.

В электролизере барабанного типа получают цинковую фольгу на вращающемся барабане. Полученная фольга отделяется от барабана, и после промывки и сушки наматывается на бобину. Плотность тока осаждения цинка 0,4 А/см^2, выход по току цинка 91%.

Рассчитайте необходимую скорость вращения барабана n (об/час) диаметром Д = 1 м для получения отделяемой от барабана фольги толщиной 0,45 мм. Погруженная в электролит часть барабана-катода составляет 55% от его общей площади. Плотность цинка составляет 7,14 г/см^3.

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

Відповідь на завдання 1

$к_{Zn} = 1{,}22\ \frac{г}{А \cdot год}$

l раб. = 0,55 πД = 0,55 · 3,14 · 1 м = 1,727 м;

$$\tau = \frac{\rho\delta}{K_{Zn} \cdot i \cdot BT_{Zn}} = \frac{7.14\frac{г}{см^3} \cdot 0{,}045 см}{1{,}22\frac{г}{А \cdot год} \cdot 0{,}4\frac{А}{см^2} \cdot 0{,}91} = 0{,}7235 \text{ год}$$

$$\upsilon_{лінейн} = \frac{1{,}727}{0{,}7235} = 2{,}387\ \frac{м}{год};$$

$\upsilon_{лін} = \omega \cdot R$

$\omega = 2\pi n$

$\upsilon_{лін} = 2\pi n \cdot R$

$$n = \frac{\upsilon_{лін}}{2\pi R} = \frac{2{,}387}{2 \cdot 3{,}14 \cdot 0{,}5} = \frac{2{,}387}{3{,}14} = 0{,}76 \text{ об/год.}$$

Критерії оцінювання

1) Розрахунок робочої довжини барабана - 2 бали

2) Розрахунок необхідного часу осадження цинку - 2 бали

3) Розрахунок лінійної швидкості обертання - 2 бали

4) Схематичне зображення електролізера – 2 бали

5) Запис електродної реакції та пояснення ходу вирішення завдання – 2 бали

Загальна сума балів - 10

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

Завдання 2

Шахрай Абдулла взяв 100 обручок із невідомого металу, і помістив їх у 2л 0,101% розчину $AuCl_3$ (густина 1 г/см^3). Вага кожної обручки 5,000 г, площа поверхні - 5 см^2. Після закінчення реакції загальна вага обручок склала 500,678 г і він їх успішно збув на ринку.

1. З якого металу були обручки? Відповідь підтвердіть рівнянням реакції.

2. Чому дорівнює товщина покриття, утвореного на обручках, якщо густина золота 19,3 г/см^3?

3. Чому покриття, отримані в такий спосіб, мають гірші характеристики, ніж отримані гальванічним осадженням металу?

Мошенник Абдула взял 100 колец, изготовленных из неизвестного металла, и поместил их в 2 л 0,101% раствора $AuCl_3$ (плотность раствора 1 г/см^3). Масса каждого кольца до обработки составляла 5,000 г, площадь поверхности - 5 см^2. После окончания химической реакции перстни, общая масса которых составляла теперь 500,678 г, были успешно проданы на рынке.

1. Из какого металла были изготовлены перстни? Ответ подтвердите уравнением реакции.

2. Чему равна толщина покрытия, образовавшегося на перстнях, если плотность золота составляет 19,3 г/см^3?

3. Почему качество покрытия, полученного путем непосредственной химической реакции (как это делал Абдула), обычно намного хуже, чем такого, что получено путем электрохимического осаждения металла?

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

Відповідь на завдання 2

1. Осадження золота на каблучці відбувається в результаті розчинення матеріалу самої каблучки.

2 л 0,101%-го розчину $AuCl_3$ – це 2000 · 0,101/100 = 2.02 г хлориду, з якого утвориться

m = 2,02·M(Au) / M($AuCl_3$) = 2,02 · 197 / 303,5 = 1,311 г золота.

Каблучки поважчали на 0,678 г, значить маса невідомого металу, який розчинився, X = m – 0,678 = 1,311 – 0,678 = 0,633 г.

Тепер, знаючи масу осадженого золота, валентність його в хлориді та масу металу, який розчинився, можемо в дві дії визначити еквівалентну масу невідомого металу (за таблицею Менделєєва підшукаємо відповідний метал за його атомною масою та валентністю).

Кількість речовини золота

n(Au) = m/M(Au) = 1,311 / 197 = 0,00665 моль.

Враховуючи, що валентність золота в $AuCl_3$ дорівнює трьом, отримаємо кількість грам-еквівалентів золота: 0,00665 · 3 = 0,01995 г-екв.

Маса металу 0,633 г, значить еквівалентна маса невідомого металу дорівнює 0,633/0,01995 = 31,73. Добуток валентності металу на 31,73 має дорівнювати його атомарній вазі, і найбільше співпадіння відповідає валентності 2:

$$31{,}73 \cdot 2 = 63{,}46,$$

що відповідає міді. Тоді реакція, яка перебігає на поверхні каблучки,

$$2AuCl_3 + 3Cu \rightarrow 2\,Au\downarrow + 3\,CuCl_2$$

2. Товщина покриття (за умови його рівномірності)

$$m = \rho\delta S$$

$$\delta = \frac{m}{\rho S} = \frac{1{,}31}{19{,}3 \cdot 500} = 1{,}35 \cdot 10^{-4} \text{ см.}$$

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

3. Покриття, отримані в результаті контактного обміну, мають гірше зчеплення з основою, значну пористість та низьку якість внаслідок двох конкуруючих процесів – розчинення основи та осадження металу.

Критерії оцінювання

1) Розрахунок маси хлориду золота та металічного золота, яке можна осадити із розчину - 2 бали

2) Розрахунок еквівалентної маси металу каблучок - 2 бали

3) Запис реакції контактного обміну - 2 бали

4) Розрахунок товщини покриття – 2 бали

5) Пояснення відмінності у міцності зчеплення контактно та гальванічно осаджених покриттів – 2 бали

Загальна сума балів - 10

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

Підсекція «Корозія»

Завдання 1

По трубі, виготовленої зі сталі Ст20, з зовнішнім діаметром 60 мм, товщиною стінки δ = 5 мм і заповненої питною водою, проходить «блукаючий» струм в 12 А, тобто відбувається електрокорозія внутрішньої поверхні труби. Розрахуйте силу струму, що проходить по трубі і по воді. Питомий електроопір сталі $\rho = 8{,}6 \cdot 10^{-6}$ Ом·см, а питома електропровідність води $æ = 5 \cdot 10^{-3}$ См/см.

Який із методів найбільш раціонально використовувати для захисту трубопроводів від блукаючих струмів?

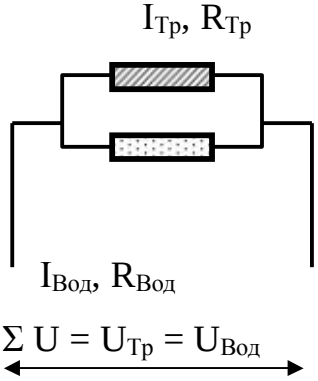
По трубе, изготовленной из стали Ст20 с наружным диаметром 60 мм, толщиной стенки δ = 5 мм и заполненной питьевой водой, проходит «блуждающий ток» силой 12 А, то есть происходит электрокоррозия внутренней поверхности трубы. Рассчитайте силу тока, который проходит по трубе и по воде. Удельное электрическое сопротивление стали $\rho = 8{,}6 \cdot 10^{-6}$ Ом·см, а удельная электропроводность воды $æ = 5 \cdot 10^{-3}$ См/см.

Какой из методов наиболее рационально использовать для защиты трубопроводов от блуждающих токов?

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

Відповідь на завдання 1

Сталеву трубу, що заповнена питною водою, можна зобразити електричною схемою заміщення, яка включає два паралельні опори: опір труби $R_{Тр}$ і опір води $R_{Вод}$, через які проходить струм $I_{Тр}$ та $I_{Вод}$.



Сумарний струм складається із цих двох струмів

$$\Sigma I = I_{Тр} + I_{Вод}$$

Сумарний опір для паралельних опорів дорівнює

$$\Sigma R = \frac{R_{Тр} \cdot R_{Вод}}{R_{Тр} + R_{Вод}}$$

Падіння напруги на двох опорах буде однаковим

$$\Sigma U = U_{Тр} = U_{Вод}$$

Для визначення струмів $I_{Тр}$ та $I_{Вод}$ необхідно визначити опори труби і води ($R_{Тр}$ і $R_{Вод}$), використовуючи подібні рівняння

$$R_{Тр} = (\rho \cdot l) \cdot S^{-1}{}_{Тр} \text{ та } R_{Вод} = l \cdot (æ \cdot S_{Вод})^{-1}$$

Площі поперечного перерізу труби та води розраховуємо за формулами

$S_{Вод} = \pi/4 \cdot (Д_{зов} - 2 \cdot \delta)^2 = 3{,}14/4 * (6{,}0 - 1{,}0)^2 = 19{,}625$ см^2

$S_{Тр} = \pi/4 \cdot (Д^2{}_{зов} - (Д_{зов} - 2 \cdot \delta)^2) = 3{,}14/4 \cdot (6^2 - 5^2) = 0{,}785 \cdot (36 - 25) =$
$= 0{,}785 \cdot 11 = 8{,}635$ см^2

Опір труби і води розраховуємо для 1 метру труби

$$R_{Тр} = (\rho \cdot l) \cdot S_{Тр} = (8{,}6 \cdot 10^{-6} \cdot 100) \cdot 8{,}635^{-1} = 9{,}96 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}$$

$R_{Вод} = l \cdot (æ \cdot S_{Вод})^{-1} = 100 \cdot (5 \cdot 10^{-3} \cdot 19{,}625)^{-1} = 100 \cdot (98{,}125 \cdot 10^{-3})^{-1} =$

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

$= 1{,}019 \cdot 10^3$ Ом

$$\Sigma R = \frac{R_{Тр} \cdot R_{Вод}}{R_{Тр} + R_{Вод}} = \frac{9{,}96 \cdot 10^{-5} \cdot 1{,}019 \cdot 10^3}{9{,}96 \cdot 10^{-5} + 1{,}019 \cdot 10^3} = \frac{10{,}149231 0^{-2}}{1{,}019 \cdot 10^3} = 9{,}96 \cdot 10^{-5} Ом$$

Падіння напруги на сумарному опорі

$$\Sigma U = \Sigma R \cdot I = 9{,}96 \cdot 10^{-5} \cdot 12 = 119{,}52 \cdot 10^{-5} = 1{,}1952 \cdot 10^{-3} \text{ В.}$$

Знаючи падіння напруги, можна розрахувати і силу струму на окремих опорах

$$I_{Тр} = \Sigma U / R_{Тр} = 1{,}1952 \cdot 10^{-3} / 9{,}96 \cdot 10^{-5} = 0{,}12 \cdot 10^2 = 12 \text{ А}$$

$$I_{Вод} = \Sigma U / R_{Вод} = 1{,}1952 \cdot 10^{-3} / 1{,}019 \cdot 10^3 = 1{,}17 \cdot 10^{-6} \text{ А}$$

Проведені розрахунки показали, що при силі струму в 12 А, практично «блукаючий» струм проходить лише по трубі і не викликає корозійного розчинення поверхні труби.

Для захисту трубопроводів найбільш раціонально використовувати електродренаж – відведення блукаючих струмів до їх джерела.

Критерії оцінювання

10 балів	Правильно вирішена задача, є повний хід розв’язку і дано відповідь на запитання.
7-9 балів	Правильно складені рівняння, але при виконанні розрахунків – помилка. Дано відповідь на запитання.
4-6 балів	Розрахунки виконані частково і/або з помилками. Дано відповідь на запитання.
2-4 бали	Наведено лише деякі формули і розрахунки. Відповідь на запитання неповна.
1-2 бали	Є лише відповідь на запитання.

Взагалі відсутні спроби розв’язку – 0 балів.

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

Завдання 2

Вода, що протікає в залізному водогоні із швидкістю 40 л/хв, на вході містить 5,5 мл/л кисню (при 25 ºС та 0,1 МПа). На виході із водогону вода містить 0,15 мл/л O_2. Розрахуйте швидкість корозії заліза в одиницях [г·м$^{-2}$·доба$^{-1}$]. Прийняти, що при корозії заліза на поверхні водогону площею 30 м^2 утворюється Fe_2O_3. Тиск насиченої пари води за 25 ºС становить 3,169 кПа.

Вода, протекающая по стальному водопроводу со скоростью 40 л/мин, на входе содержит 5,5 мл/л кислорода (25 ºС и 0,1 МПа). При выходе из водопровода вода содержит 0,15 мл/л O_2. Рассчитайте скорость коррозии железа в единицах [г·м$^{-2}$·сутки$^{-1}$]. Принять, что при коррозии железа на внутренней поверхности площадью 30 м^2 образуется Fe_2O_3. Давление насыщенного пара при 25 ºС составляет 3,169 кПа.

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

Відповідь на завдання 2

Під час проходження води через водогін внаслідок корозії поверхні концентрація кисню знижується на

$$\triangle C_{O2} = C_{вх} - C_{вих} = 5{,}5 - 0{,}15 = 5{,}35 \text{ мл}\cdot\text{л}^{-1}.$$

Швидкість взаємодії кисню із поверхнею заліза

$$\triangle C_{O2} \cdot V_{води} = 5{,}35 \cdot 40 = 214 \text{ мл}\cdot \text{ хв}^{-1}$$

За нормальних умов це складає

$$V^o = \frac{p \cdot V \cdot T^o}{T \cdot p^o} = \frac{0{,}1 \cdot 214 \cdot 273}{(273+25)\cdot 0{,}1} = 196{,}04 \frac{мл}{хв}$$

Якщо прийняти, що при корозії поверхні водогону перебігає утворення оксиду заліза Fe_2O_3 згідно хімічної реакції

$$4\ Fe + 3\ O_2 = 2\ Fe_2O_3,$$

він утворюється внаслідок взаємодії чотирьох грам-атомів заліза з трьома молярними об'ємами кисню. Виходячи із цього можна скласти пропорцію

(4 · 55,85) г Fe взаємодіють з (3·22,4) л O_2

X г з 0,19604 л O_2

X = 0,6517 г·хв$^{-1}$

Звідси швидкість корозії поверхні водогону буде дорівнювати

$$K_m = \frac{0{,}6517 \cdot 60 \cdot 24}{30} = 31{,}28 \left[\frac{г}{м^2 \cdot доба}\right]$$

Критерії оцінювання

10 балів Правильно вирішена задача, є повний хід розв'язку.

6-9 балів Правильно складені рівняння, але при виконанні розрахунків – помилка.

3-5 балів Розрахунки виконані частково і/або з помилками. хід розв'язку не послідовний. Деякі величини отримані без пояснень Відповіді немає.

1-2 бали Наведено лише деякі формули і розрахунки. Відповіді немає.

Взагалі відсутні спроби розв'язку – 0 балів.

- 2 бали об'єм не приведено до н.у.

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

Підсекція «Електроліз без виділення металів»

Завдання 1

Визначити неорганічні речовини, якщо за їх участю реалізуються електрохімічні процеси

1. $A \rightarrow B + C$
2. $D + A \rightarrow B + F + E$
3. $A + D \rightarrow G + B$
4. $H \rightarrow B + F$

та хімічні реакції

5. $B + C \xrightarrow{t} A$
6. $E + F \rightarrow A + D + G$
7. $B + F \xrightarrow{h\nu} H$

Відомо, що сполука G може використовуватись в медицині, B – відома як пакувальний газ, C – сполука, що була відкрита Джозефом Прістлі, а E – застосовується, крім усього іншого, у виробництві деяких видів німецької випічки.

Определить неорганические вещества, если при их участии реализуются электрохимические процессы

1. $A \rightarrow B + C$
2. $D + A \rightarrow B + F + E$
3. $A + D \rightarrow G + B$
4. $H \rightarrow B + F$

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

и химические реакции

5. $B + C \xrightarrow{t} A$
6. $E + F \rightarrow A + D + G$
7. $B + F \xrightarrow{h\nu} H$

Известно, что соединение G может использоваться в медицине, B – известно как упаковочный газ, C – соединение, открытое Джозефом Пристли, а E – используется, кроме всего прочего, в производстве некоторых видов немецкой выпечки.

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

Відповідь на завдання 1

Дж. Прістлі відомий як учений, що відкрив кисень та вуглекислий газ. Вуглекислий газ можна отримати електрохімічним розкладанням карбонових кислот, але така реакція в зворотному напрямку неможлива, тож C – кисень O_2.

Відповідно до умови, сполука B використовується як пакувальний газ. Як такі використовуються водень, азот, аргон, вуглекислий газ. Ні азот, ні аргон неможливо отримати електрохімічним розкладанням. Вуглекислий газ теж виключається аналогічно попередньому твердженню. Тоді B – водень H_2.

Водень і кисень при нагріванні утворюють воду, електрохімічним розкладанням якої знову ж таки отримують водень і кисень. A – H_2O.

Водень утворюється разом із сполукою F при електрохімічному розкладанні сполуки H, а зворотній процес може перебігати при фотохімічному ініціюванні. З таких реакцій найбільш відомою є реакція водню з хлором, тож найбільш імовірно, що F – хлор Cl_2, тоді H – гідрогенхлорид HCl.

Сполука G, яка використовується в медицині, може бути утворена як хімічно, так і електрохімічно. В медицині з електрохімічно утворених сполук найчастіше використовують окисники пероксид гідрогену та гіпохлорит натрію. Зважаючи на можливість утворення G в реакції за участю хлору, логічно припустити, що G – гіпохлорит натрію NaClO.

Гіпохлорит натрію утворити одночасно з воднем можливо при електрохімічному розкладанні хлориду натрію в водному середовищі, отже D – хлорид натрію NaCl.

Утворити хімічно одночасно хлорид натрію та гіпохлорит натрію в водному середовищі можливо при взаємодії хлору з гідроксидом натрію, а електролізом водного розчину хлориду натрію можна отримати водень, хлор та гідроксид натрію. Таким чином, E – гідроксид натрію NaOH, який застосовується, зокрема, у виробництві таких видів німецьких хлібобулочних виробів як «брецель».

Тоді рівняння реакцій мають вигляд

1. $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$;
2. $NaCl + H_2O \rightarrow NaOH + ½H_2 + ½ Cl_2$;
3. $NaCl + H_2O \rightarrow NaClO + H_2$;
4. $2 HCl \rightarrow H_2 + Cl_2$;
5. $2H_2 + O_2 \xrightarrow{t} 2H_2O$;

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

6. $2NaOH + Cl_2 \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O$;

7. $H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2\ HCl$;

де A – H_2O; B – H_2; C – O_2; D – NaCl; E – NaOH; F – Cl_2; G – NaClO; H – HCl.

Критерії оцінювання

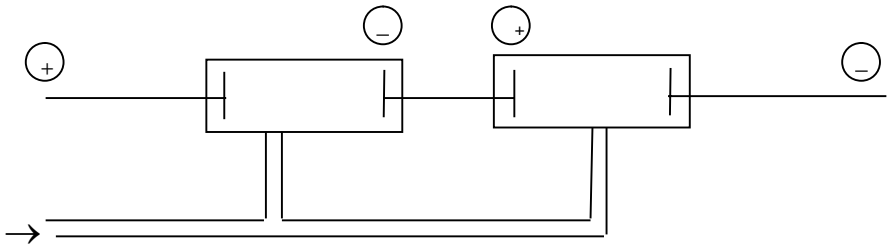
10 балів	Вірно названо усі речовини з обґрунтованим, логічним поясненням вибору.
9 балів	Речовини названо вірно без обґрунтування вибору, методом перебору.
9-2 бали	Наявне обґрунтування вибору, але неправильно названо 1-8 речовин (мінус 1 бал за кожну неправильно названу речовину).

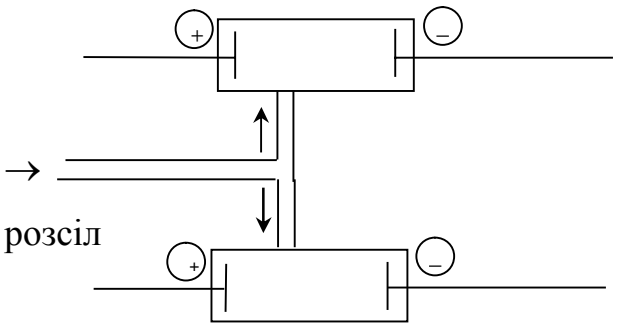
Взагалі відсутні спроби розв’язку – 0 балів.

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

Завдання 2

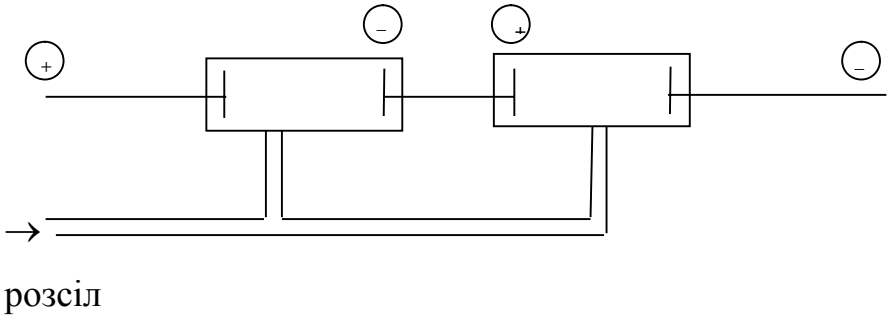
В деяких випадках діафрагмові електролізери для отримання хлору з'єднують між собою не послідовно, а паралельно. Розсіл подається в кожен електролізер із загального колектора. Розрахунком якого параметру процесу можна обґрунтувати це рішення? Відповідь обґрунтувати розрахунком на прикладі двох комірок струмовим навантаженням 50 кА кожна, напруга на комірці 3,5 В, опір електроліту в трубопроводах R = 0,1 Ом.

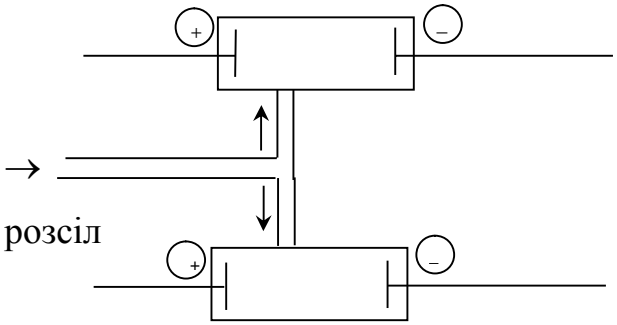




Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

В некоторых случаях диафрагменные электролизеры для получения хлора соединяют между собой не последовательно, а параллельно. Рассол подается в каждый электролизер из общего коллектора. Расчетом какого параметра процесса можно обосновать такое решение? Ответ обосновать расчетом на примере двух ячеек токовой нагрузкой 50 кА каждая, напряжение на ячейке 3,5 В, сопротивление электролита в трубопроводах 0,1 Ом.



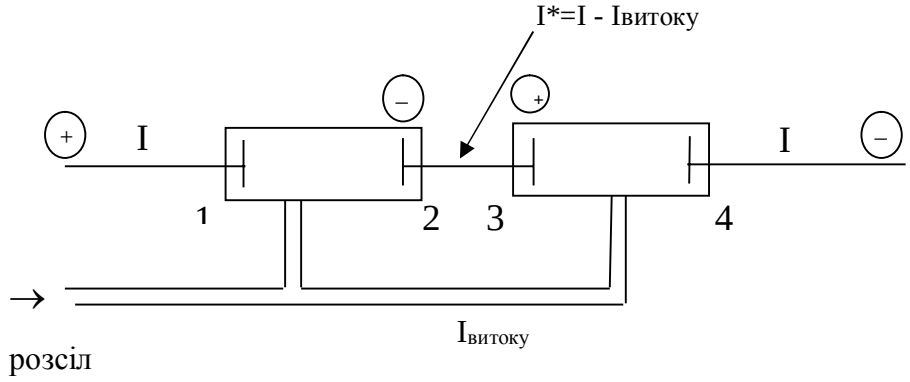


Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

Відповідь на завдання 2

При паралельному підключенні відсутні витоки струму, які знижують вихід за струмом.

При послідовному з’єднанні



Струм витоку між електродами 1 і 3

$$I^*_{1-3} = \frac{U_{1-3}}{R} = \frac{3,5}{0,1} = 35A.$$

Струм витоку між електродами 2 і 4

$$I^*_{2-4} = \frac{U_{2-4}}{R} = \frac{3,5}{0,1} = 35A.$$

Струм витоку між електродами 1 і 4

$$I_{1-4} = \frac{U_{1-4}}{R} = \frac{7,0}{0,1} = 70A.$$

Лише половина струму витоку призводить до утворення продуктів електролізом, тоді втрата струму, який корисно витрачається на електроліз:

$$\Delta B_c = \frac{\frac{1}{2}(I_{1-3} + I_{2-4} + I_{1-4})}{I} = \frac{35 + 35 + 70}{2 \cdot 50000} = 0,0014 \text{ або } 0,14\%$$

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017

Критерії оцінювання

10 балів	Повністю правильне розв’язання задачі
8-9 балів	Загалом вірний розрахунок, наявні лише арифметичні неточності
5-7 балів	Розраховано необхідний параметр (струм витоку), але наявні помилки через неврахування повної схеми опорів у системі
2 бали	Названо необхідний параметр (струм витоку), але відсутній розрахунок

Взагалі відсутні спроби розв’язку – 0 балів.

Затверджено на засіданні методичної комісії ТЕХВ, протокол № 9 від 19.04.2017