Олимпиада «Я – профессионал» по Арктическим технологиям, заключительный этап

Решения

Вариант для студентов бакалавриата

1. Научная экспедиция находится на исследовательской станции на удалённой Арктической территории. Тепло и электричество на станции генерировалось с помощью ветродизельного генератора, однако запас дизельного топлива подошёл к концу и установился штиль. В ходе разведки прилегающих территорий был найден источник природного газа, выходящего из полости. Исходя из имеющегося оборудования, был разработан четырехтактный двигатель внутреннего сгорания со степенью сжатия (отношение объема рабочего цилиндра, когда поршень находится в нижней точке к объёму рабочего цилиндра, когда поршень находится в верхней точке) ε=9.5. Двигатель втягивает газово-воздушную смесь при температуре -23°C и атмосферном давлении, с последующим адиабатическим сжатием (1-2). В ходе сгорания воздушно-топливной смеси давление удваивается. Горячие отходящие газы расширяются адиабатически до объема V_2, толкая поршень вниз. Затем открывается клапан сброса и давление возвращается к атмосферному. Предполагается что все процессы, протекающие в двигателе, являются идеальными. Константа Пуассона (т.е. отношение удельных теплоёмкостей C_p/C_v) для воздушно-топливной смеси и выхлопных газов k=1.4. Считать, что количество молей сохраняется.

Вариант для студентов бакалавриата:

а) Определите давление и температуру в точках 1, 2, 3, 4.
б) Вычислите термический КПД этого цикла.

Возможное решение:

а) Максимальный балл – 12 баллов.

№ точки	Давление	Температура	Давление числ	Температура числ
1	P	T	*0,1 МПа*	*250*
2	$P\varepsilon^{\gamma}$	$T\varepsilon^{\gamma-1}$	2,33 МПа	615
3	$2P\varepsilon^{\gamma}$	$2T\varepsilon^{\gamma-1}$	4,67 МПа	1230
4	$2P$	$2T$	0,2 МПа	500

б) Максимальный балл 8 баллов

Работа выполняемая 1 молем газа равна

$$W = \frac{R}{k-1}(T_1 - T_2) + \frac{R}{k-1}(T_3 - T_4) = \frac{R}{k-1}(T_1 - T_2 + T_3 - T_4)$$

Тепло подводимое к газу равно

$$Q_{23} = C_V(T_3 - T_2)$$

Тогда термически КПД будет равен:

$$\eta = \frac{W}{Q_{23}} = \frac{R}{(k-1)C_V}\frac{T_1 - T_2 + T_3 - T_4}{T_3 - T_2}$$

Поскольку:

$$\frac{R}{(k-1)C_V} = \frac{C_p - C_V}{(k-1)C_V} = \frac{k-1}{k-1} = 1$$

Получим:

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \varepsilon^{1-k}$$

Подставляя имеющиеся значения получим КПД равный 59%.

Вариант для студентов магистратуры/специалитета:

а) Какие процессы протекают между точками 0–1, 2–3, 4–1, 1–0?

б) Определите давление и температуру в точках 1, 2, 3, 4.

в) Вычислите термический КПД этого цикла.

г) Как изменится термический КПД при переходе к неидеальному газу?

Возможное решение:

а) Максимальный балл – 2 балла.

0-1: Впуск. Изобарный и изотермический процессы

1-2: Сжатие. Адиабатический процесс

2-3: Поджиг. Изохорный процесс

3-4: Расширение. Адиабатический процесс

4-1: Выпуск. Изохорный процесс

1-0: Выпуск. Изобарный процесс

б) Максимальный балл – 10 баллов

№ точки	Давление	Температура	Давление числ	Температура числ
1	P	T	*0,1 МПа*	*250*
2	$P\varepsilon^{\gamma}$	$T\varepsilon^{\gamma-1}$	2,33 МПа	615
3	$2P\varepsilon^{\gamma}$	$2T\varepsilon^{\gamma-1}$	4,67 МПа	1230
4	$2P$	$2T$	0,2 МПа	500

в) Максимальный балл – 6 баллов

Работа выполняемая 1 молем газа равна

$$W = \frac{R}{k-1}(T_1 - T_2) + \frac{R}{k-1}(T_3 - T_4) = \frac{R}{k-1}(T_1 - T_2 + T_3 - T_4)$$

Тепло подводимое к газу равно

$$Q_{23} = C_V(T_3 - T_2)$$

Тогда термически КПД будет равен:

$$\eta = \frac{W}{Q_{23}} = \frac{R}{(k-1)C_V}\frac{T_1 - T_2 + T_3 - T_4}{T_3 - T_2}$$

Поскольку:

$$\frac{R}{(k-1)C_V} = \frac{C_p - C_V}{(k-1)C_V} = \frac{k-1}{k-1} = 1$$

Получим:

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \varepsilon^{1-k}$$

Подставляя имеющиеся значения получим КПД равный 59%.

г) Максимальный балл – 2 балла

pV-диаграмма реального газа является гладкой (без острых углов). Поскольку газ неидеален то его эффективность должна быть ниже расчётной.

2. Дано:

P = 200 кВт	M = 2 тонны	w1 = 110 Вт×ч/кг
R_0 = 115 км	p_2 = 200 Вт/кг	η_2 = 50%
w_2 = 39.8 МДж/кг	T = 293 K	pr_2 = 100 атм.
P_2 = 100 кВт		
Баллон 160 л, 100 кг – для магистров		α_2 = 339 кг/м^2

M = 750 кг – для бакалавров

M = 800, 900 кг – для магистров

R = ?

Вопрос 1 (для магистров)

«Считая, что бак с внутренним объемом 160 литров весит 100 кг вычислить значения требуемых коэффициентов»

5/20 баллов для магистров

Пусть, высота баллона – L, радиус – r, толщина стенки – h (много меньше r и h). Тогда объем баллона:

$$V = \pi r^2 L \tag{1}$$

Пренебрегая толщиной стенок по сравнению с высотой и радиусом можем определить массу баллона:

$$m = \rho h(2\pi r^2 + L2\pi r) \tag{2}$$

Принимая во внимание, что баллоны взаимно-подобны, положим $L = cr$. Тогда получим для объема и массы баллона:

$$V = \pi c r^3 \tag{3}$$

$$m = 2\pi\rho h r^2(c+1) \tag{4}$$

Из (3) можем получить:

$$r = (\frac{V}{\pi c})^{1/3} \tag{5}$$

Подставим (5) в (4) и получим:

$$m = 2\pi\rho h(\frac{V}{\pi c})^{2/3}(c+1) = CV^{2/3} \tag{6}$$

Подставляя в уравнение (6) численные значения для баллона (160 л, 10 кг) получаем соотношение массы и объема для всех взаимно подобных баллонов:

$$m[kg] = 339(V[m^3])^{2/3} \tag{7}$$

Вопрос 2 (для бакалавров и магистров)

«Рассчитать, до какого значения будет увеличен запас хода грузовика *R* при замене следующих масс аккумулятора на расширитель пробега (M_2):»

20/20 баллов для бакалавров и 15/20 баллов для магистров

Масса генератора на ТОТЭ:

$$M_{SOFC} = \frac{P_2}{p_2} = 500kg \tag{8}$$

Тогда после замены части аккумуляторов на генератор на ТОТЭ и метановые баллоны на баллоны останется следующая масса:

$$M_{Tank} = M_2 - M_{SOFC} \tag{9}$$

Для бакалавров – 250 кг, для магистров – 300 и 400 кг. Теперь мы можем определить объем метана в баке:

$$V_{CH_4} = (\frac{M_2}{\alpha_2})^{2/3} \tag{10}$$

Для бакалавров – 0.63 м^3, для магистров – 0.83 и 1.28 м^3. Запишем уравнение состояния метана из предположения его идеальности:

$$pr_2 V_{CH_4} = \nu RT = \frac{m_{CH_4}}{\mu_{CH_4}} RT \tag{11}$$

В результате мы можем определить массу метана:

$$m_{CH_4} = \frac{pr_2 V_{CH_4} \mu_{CH_4}}{RT} = \frac{pr_2 \mu_{CH_4}}{RT} (\frac{M_2}{\alpha_2})^{2/3} \tag{14}$$

Для бакалавров – 42.2 кг, для магистров – 55.4 и 85.3 кг. Теперь мы можем вычислить новое значение энергии, запасенной в аккумуляторах и ТОТЭ:

$$E = (M - M_2)w_1 + m_{CH_4} w_2 \eta_2 \tag{15}$$

При этом до замены части аккумуляторов на генератор на ТОТЭ и баки была запасена следующая энергия:

$$E_0 = M w_1 \tag{16}$$

В результате мы можем вычислить новый пробег:

$$Range = R_0 \frac{E}{E_0} \tag{17}$$

Ответ: 194 км для бакалавров. 229 и 310 км для магистров.

Безусловно, принимались решения с расчетом перетоков мощности, которые приводили к необходимости остановиться для подзарядки аккумуляторов.

3. В результате работы блока топливных элементов (БТЭ) при температуре 850°C он генерирует 1 кВт полезной электрической мощности и выделяет тепло, часть которого отводится через нагрев протекающих газов (в основном воздуха), а часть — пассивным образом через теплоизоляцию. На вход БТЭ подаётся подогретый увлажнённый водород (97%H_2+3%H_2O, доли мольные) общим расходом 30,7 моль/ч. В ходе электрохимической реакции часть водорода преобразуется в воду, а остальное выбрасывается с выхлопом, не вступая в реакцию. Энтальпия окисления водорода при температуре 850°C — 248,58 кДж/моль. Доля водорода в выхлопе 10%.

По ряду технических соображений тепловая мощность, отводимая пассивным образом через теплоизоляцию, не может превышать 50% общего тепловыделения БТЭ. Считая, что БТЭ имеет форму шара диаметром 20 см при температуре 850°C, теплоизоляция — сферическую форму, а температура на её поверхности может принимать значения от −40°C до +30°C (арктические условия), вычислить минимальную толщину слоя теплоизоляции, обеспечивающую это условие во всём диапазоне температур. Коэффициент теплопроводности высокотемпературного изоляционного материала считать постоянным и равным 0,23 Вт/(м*К).

Возможное решение

Ввиду не слишком высокой конкуренции участников оценка производилась мягко и лояльно. В случае спорной ситуации принималось решение в пользу участника. Неполные баллы за пункты давались в случае ошибок при правильном векторе мысли.

1) Введём обозначения (необязательно):

P_e — полезная мощность, β_0 и β_1 — входная и выходная доли водорода, f_m — мольный расход топлива, ΔH_c — энтальпия окисления, K — максимальная доля тепла, отводимая теплоизоляцией, d — диаметр БТЭ, t и t_0 — температура БТЭ и минимальная уличная температура, k — коэффициент теплопроводности.

2) Найдём общую тепловую мощность. Если на входе 97% водорода, а на выходе 10%, при этом количество вещества в ходе реакции не меняется, то сгорает $(\beta_0 - \beta_1) f_m$.

За правильное выражение или полученное числовое значение, вычисленное корректным образом, потока водорода, который вступает в реакцию, давалось **4 балла**.

Мощность выделяемой энергии за вычетом полезной электрической мощности, даст тепловую мощность:

$$W = (\beta_0 - \beta_1) f_m \Delta H_c - P_e$$

За связь потока горящего водорода с выделением энергии, формульную или численную, давался **1 балл**.

За мысль, явную или неявную, о том, что для нахождения тепловыделения требуется из общей выделяемой мощности вычесть полезную мощность, давалось **3 балла.**

3) Максимальная мощность, которую мы можем позволить теплоизоляции отвести, равна $W_1=KW$. Вычислим поток тепла, переносимый сферическим слоем с внутренним радиусом r и внешним R.

За верное написание где-либо формулы, связывающей поток тепла с геометрическими параметрами и удельной теплопроводностью, полагался **1 балл**.

Для этого можно задать поток тепла и проинтегрировать падение температуры по радиусу:

$$W_1 = -k \cdot 4\pi r^2 \frac{dT}{dr}$$

$$\frac{dr}{r^2} = -\frac{4\pi k}{W_1} dT, \qquad -\frac{1}{r}\bigg|_r^R = -\frac{4\pi k}{W_1} T\bigg|_{T_1}^{T_0}$$

За верное точное решение задачи теплопроводности сферического слоя давалось **7 баллов**. За решение, в котором пренебрегалось ростом площади теплообмена с радиусом, давалось **2 балла**. **4 балла** можно было получить, если не уметь интегрировать, но оценочно учесть этот рост.

$$\frac{1}{r} - \frac{1}{R} = \frac{4\pi k}{W_1}(t_1 - t_0)$$

$$R = \frac{1}{\frac{2}{d} - \frac{4\pi k}{W_1}(t_1 - t_0)} = \frac{1}{\frac{2}{d} - \frac{4\pi k (t_1 - t_0)}{K\big((\beta_0 - \beta_1) f_m \Delta H_c - P_e\big)}}$$

$$\frac{1}{\frac{1}{10\,[\text{см}]} - \frac{4 * 3.1416 * 0.23\ \left[\frac{\text{Вт}}{\text{м} * \text{К}}\right](850 + 40)[K]}{0.5 * \left((0.97 - 0.1) * 30.7\ \left[\frac{\text{моль}}{\text{ч}}\right] * 248.58\ \left[\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}\right] - 1000[\text{Вт}]\right)}}$$
$$= \frac{1}{\frac{1}{10\,[\text{см}]} - \frac{1}{16{,}41\,[\text{см}]}}$$

R = 25.6 см, **Ответ: 15,6 см**.

Доведение задачи до верного ответа, численного или символьного, полагались дополнительные **2 балла**. Только одному участнику был поставлен единственный балл за этот пункт, так как он совершил достаточно странную и, очевидно, случайную смысловую ошибку в самом конце.

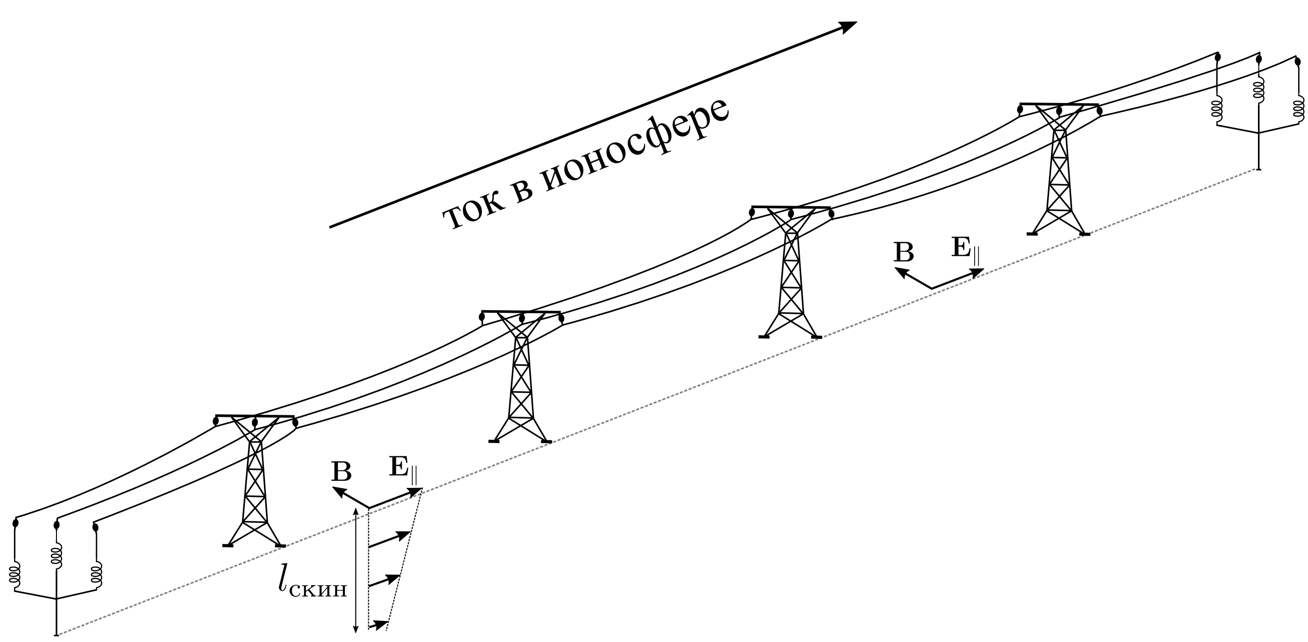
4.(a) Во время геомагнитного шторма, являющегося результатом солнечной активности, в ионосфере и магнитосфере Земли возникают гигантские токи, меняющиеся во времени. Этим токам сопутствуют изменения электромагнитного поля, которые оказывают влияние на функционирование наземных электрических систем, например, линий электропередач. Во время очередного шторма на Арктической исследовательской станции (геомагнитные возмущения наиболее интенсивны и часты вблизи магнитных полюсов Земли) было зафиксировано изменение магнитного поля со скоростью $\gamma = \frac{dB}{dt} \approx 50\,\text{нТ/с}$ на протяжении времени $T = 1\,\text{мин}$. Приняв удельное сопротивление поверхностного слоя Земли равным $\rho = 10^2\,\text{Ом}\cdot\text{м}$, оцените величину возникшего параллельно поверхности Земли электрического поля $E_\parallel$. Ответ выразите в [В/км].

Указание. В законе Фарадея в дифференциальной форме ротор электрического поля как производную по координате можно грубо оценить в соответствии с характерной глубиной проникновения в проводник переменного поля (скин-слой)

$$l_{\text{скин}}\ [\text{м}] \approx 500\sqrt{\frac{\rho\ [\text{Ом м}]}{f\ [\text{Гц}]}}.$$

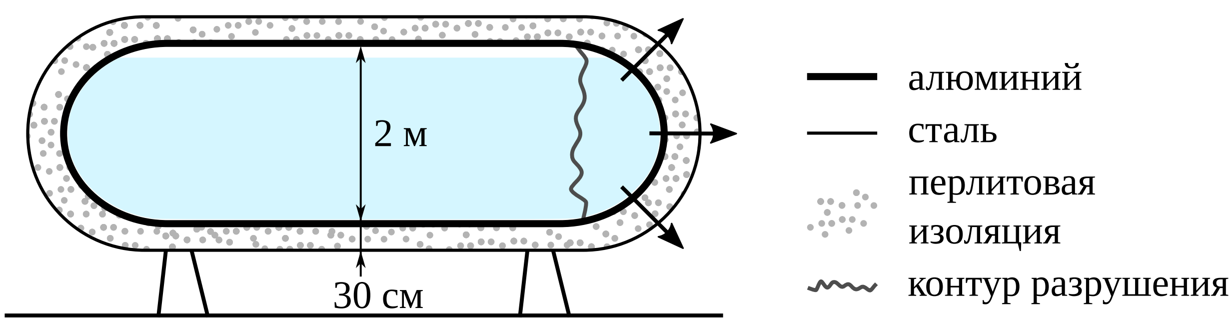
(b) Возникающие таким образом поля $E_\parallel$ могут приводить к существенным паразитным токам в электроэнергетических системах, которые могут даже выводить из строя использующиеся трансформаторы. Рассмотрим участок линии передач длиной $L = 100\,\text{км}$, расположенный максимально неудачно вдоль поля. Кабель линии, оканчивающийся с обоих концов заземленными трансформаторами, предоставляет для токов, возникших в земле, альтернативный путь для протекания. Определите паразитный ток через кабель, если сопротивление кабеля $r = 3\,\text{Ом}$, сумма сопротивлений трансформаторов и сопротивлений заземления на обоих концах линии $R_G = 0.5\,\text{Ом}$. Изменения магнитного поля достаточно медленные, так что индуктивностью трансформаторов можно пренебречь.

Указание. Источником ЭДС в кабели линии является электрическое поле $E_\parallel$.



В данной задаче обсуждается нештатная ситуация, реально произошедшая на производстве сжиженного водорода и закончившаяся взрывом $V = 30\,\text{м}^3$ криогенного резервуара, в котором хранился сжиженный газ. Внутренний корпус криогенного резервуара сделан из алюминия толщиной $t = 1.8\,\text{см}$, внешний – из стали. Предел прочности на растяжение использовавшегося алюминиевого сплава и использовавшейся стали примерно одинаков и составляет $\sigma = 2800\,\text{атм}$. Расстояние между стенками составляет $d = 30\,\text{см}$, а пространство между внутренним и внешним корпусом (вакуумная рубашка) заполнено гранулированной перлитовой изоляцией. Схематическое изображение резервуара показано на рисунке. Ниже приведено краткое описание произошедших событий.

Вследствие несоблюдения техники безопасности произошло наружнее возгорание, в результате чего вышел из строя аварийный клапан резурвуара, служащий для сброса давления в экстренных ситуациях. Стало очевидно, что резервуар требует починки, а для этого нужно испарить из него весь сжиженный газ. При этом оказалось, что продувка резервуара азотом с целью испарения займет слишком много времени, так что было принято решение приоткрыть на атмосферу вакуумную рубашку с целью увеличить теплоподвод к испаряемой жидкости. Результат, однако, получился катастрофический – вместе с сухим воздухом в вакуумную рубашку попало заметное количество паров воды, использовавшейся при тушении пожара, так что внутри рубашки сформировалась своего рода теплопроводящая ледяная матрица. Это обеспечило слишком большой локальный теплоподвод, что вкупе с нерабочим аварийным клапаном для сброса давления привело к взрыву примерно через 30 минут.



(a) В предположении, что разрушение внутреннего алюминиевого корпуса произошло по контуру, показанному на рисунке, исключительно за счет увеличения давления внутри, определите это давление перед разрушением. Какая масса жидкого водорода должна была бы испариться к моменту разрушения для обеспечения такого давления? Для оценки считайте, что объем газообразного водорода определяется размерами самого алюминиевого корпуса. Изменением температуры кипения при увеличении давления пренебречь. Для испарения водорода внутри замкнутого объема V можно считать, что $PV = rV_{\text{LH}_2}P_{\text{атм.}}$, где V_{LH_2} – объем испарившегося жидкого водорода, а $r = 850$ – коэффициент расширения при смене агрегатного состояния на газообразное с атмосферным давлением.

(b) Предполагая, что 0.1% полной площади поверхности внутреннего и внешнего резервуаров соединен ледяными мостиками, оцените время, которое потребовалось бы на испарение необходимого для взрыва объема жидкого водорода. Теплопроводностью по напущенному в вакуумную рубашку сухому воздуху можно пренебречь за счет того, что он быстро адсорбировался перлитовой изоляцией.

Площадь всей поверхности внутреннего и внешнего корпуса можно принять одинаковой и равной $S_1 = 70\,\text{м}^2$, диаметр круглого поперечного сечения алюминиевого резервуара $D = 2\,\text{м}$. Теплопроводность льда $\varkappa = 0.02\,\text{Вт/см К}$. Температура кипения водорода $T_{.} = 20\,\text{К}$, теплота парообразования $\lambda = 460\,\text{Дж/г}$, плотность жидкого водорода $\rho = 0.07\,\text{г/см}^3$. Температура окружающей среды $T_0 = 300\,\text{К}$.

Комментарий. Сравнение полученного ответа для времени испарения количества водорода, необходимого для разрушения резервуара, с реально наблюдавшимся демонстрирует, что процесс устроен сложнее. В действительности, локальный теплоподвод за счет ледяной матрицы обеспечил бурное *локальное* закипание жидкого водорода. Такое спонтанное закипание в изолированных местах само по себе не обеспечивает требуемого для разрушения давления, однако может послужить триггером для возникновения ударной, а при неблагоприятных условиях, и самовозбуждающейся детонационной волны, которая и разрушает резервуар.

Решения:

1. (a) Переменное электромагнитное поле, созданное токами, текущими в магнитосфере, убывает вглубь поверхности Земли на характерном расстоянии $l_{\text{скин}}$. Для оценки возникшего электрического поля у поверхности $E_\parallel$ закон Фарадея можно переписать в виде (производную по координате оцениваем как $|\nabla\times\mathbf{E}| \sim E_\parallel/l_{\text{скин}}$, а в качестве частоты переменного поля взято обратное время существования процесса)

$$\nabla\times\mathbf{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\mathbf{B}}{\partial t} \quad\to\quad \frac{E_\parallel}{l_{\text{скин}}} \approx \frac{1}{c}\gamma,$$

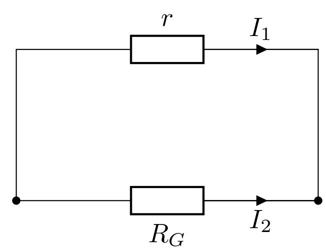
$$E_\parallel \approx \frac{1}{c}\gamma l_{\text{скин}}.$$

В числах получаем

$$l_{\text{скин}} = 500\sqrt{\frac{100}{1/60}} \approx 4\cdot 10^4\,\text{м} = 4\cdot 10^6\,\text{см},$$

$$E_\parallel \approx \frac{1}{3\cdot 10^{10}}\cdot(50\cdot 10^{-9}\cdot 10^4)\cdot 4\cdot 10^6 = \frac{2\cdot 10^{-3}}{3\cdot 10^4}\,\text{ед. СГС} = 2\cdot 10^{-3}\,\text{В/м} = 2\,\text{В/км}.$$

(b) Эквивалентный контур представлен на схеме:



В жирных точках ток выбирает как растечься – течь и дальше по земле, или втечь в ЛЭП. Контур находится в переменном магнитном поле, направленном перпендикулярно плоскости рисунка.

Закон Ома для этого контура

$$I_2R_G - I_1r = \frac{d\Phi}{dt} = \gamma S = \gamma Lh,$$

где h – высота линии. Возьмем высоту линии $\approx 10\,$м, тогда

$$\gamma Lh \approx 50\cdot 10^{-9}\cdot 100\cdot 10^3\cdot 10^2\cdot 10 \approx 5\,\text{В},$$

$$I_2R_G \approx E_\parallel L = 2\,\text{В/км}\cdot 100\,\text{км} = 200\,\text{В}.$$

Таким образом,

$$I_1 \approx I_2R_G/r \approx 60\,\text{А}.$$

2. (a) Для разрушения резервуара к его закругленной части необходимо приложить силу

$$F_{\text{крит.}} = t\cdot\pi D\cdot\sigma,$$

где $\pi D\cdot\sigma$ – площадь алюминиевого поперечного сечения по контуру разрушения. Эта сила обеспечивается давлением внутри резервуара, а в силу симметрии необходимо посчитать только компоненту силы вдоль горизонтального направления:

$$F_{\text{крит.}} = \int(P_{\text{крит.}}\cos\theta)\,dS = P_{\text{крит.}}\int\limits_0^{\pi/2}d\theta\int\limits_0^{2\pi}d\varphi\cos\theta\left(\frac{D^2}{4}\sin\theta\right) = P_{\text{крит.}}\frac{\pi D^2}{4}.$$

Таким образом,

$$t\cdot\pi D\cdot\sigma = P_{\text{крит.}}\frac{\pi D^2}{4} \quad\to\quad P_{\text{крит.}} = \frac{4t\sigma}{D} \approx 100\,\text{атм}.$$

Пусть для обеспечения такого давления испарилось V_{LH_2} жидкого водорода. Это соответствует rV_{LH_2} газообразного водорода при нормальных условиях ($r = 850$). Тогда

$$P_{\text{крит.}}V = rV_{\text{LH}_2}P_{\text{атм.}} \quad\to\quad V_{\text{LH}_2} = \frac{P_{\text{крит.}}V}{rP_{\text{атм.}}} \approx 3.7\,\text{м}^3,$$

$$m_{\text{LH}_2} = \rho V_{\text{LH}_2} = 0.07\cdot 10^3\cdot 3.7 = 260\,\text{кг}.$$

(b) Для испарения такой массы водорода необходимо теплоты

$$Q = \lambda\cdot m_{\text{LH}_2} = 460\cdot 10^3\cdot 260 = 1.2\cdot 10^8\,\text{Дж}.$$

Мощность теплоподвода

$$\dot{Q} = (\varkappa\nabla T)S = \varkappa\big[(T_0 - T)/d\big]\,(\alpha S_1) = 0.02\cdot 10^2\cdot 280/0.3\cdot 10^{-3}\cdot 70 = 130\,\text{Вт}.$$

Потребуется времени

$$\tau = Q/\dot{Q} = 1.2\cdot 10^8/130 \approx 10^6\,\text{с} \approx 10\,\text{дней}.$$

Разбалловка:
Бакалавры:
п. (a)
- посчитано электрическое поле - 10 баллов

п. (b)
- правильно оценен возникший ток - 10 баллов
- отсутствие каких-либо пояснений с неправильным ответом - 0 баллов

Магистры:
п. (a)
- посчитано давление и масса водорода - 10 баллов

п. (b)
- посчитано время - 10 баллов

За неправильно посчитанные выражения, за вычислительные ошибки, за потерянные коэффициенты в зависимости от степени неправильности снималось несколько баллов.

5.

Вариант для бакалавров

На Арктической станции «Белый медведь» произошел выброс соединений свинца и кадмия в окружающую среду. Для определения степени загрязнения снег, собранный в зоне поражения, растопили, в полученном растворе зафиксировали pH=2 (для предотвращения образования гидроксокомплексов) и провели химический анализ с помощью так называемого бета-датчика. Известно, что сигнал датчика зависит от концентрации Pb^{2+} и Cd^{2+} следующим образом:

Сигнал = $A \times (C_{Pb2+} + K_{Cd\text{-}Pb} \times C_{Cd2+})$,

где А – коэффициент чувствительности датчика к концентрации ионов, C_{Pb2+} и C_{Cd2+} - концентрации ионов свинца и кадмия в анализируемом растворе, $K_{Cd\text{-}Pb}$- коэффициент селективности датчика к свинцу по отношению к кадмию. Очевидно, при ненулевом коэффициенте селективности наличие кадмия искажает результаты анализа свинца, поэтому для повышения точности анализа кадмий можно связать в формы, по отношению к которым датчик инактивен. Этого можно добиться путем добавления к анализируемой смеси раствора аммиака, в результате чего протекают следующие процессы (справа указаны константы равновесия, соответствующие концентрациям компонентов в моль/л):

$Cd^{2+} + NH_3 = [Cd(NH_3)]^{2+}$ $K_1=3.2\times10^2$

$Cd^{2+} + 2NH_3 = [Cd(NH_3)_2]^{2+}$ $K_2=2.9\times10^4$

$Cd^{2+} + 3NH_3 = [Cd(NH_3)_3]^{2+}$ $K_3=5.9\times10^5$

$Cd^{2+} + 4NH_3 = [Cd(NH_3)_4]^{2+}$ $K_4=3.6\times10^6$

$Cd^{2+} + 5NH_3 = [Cd(NH_3)_5]^{2+}$ $K_5=1.8\times10^6$

$Cd^{2+} + 6NH_3 = [Cd(NH_3)_6]^{2+}$ $K_6=3.6\times10^4$

Из приведенных форм кадмия только Cd^{2+} оказывает влияние на показания бета-датчика.

Определите относительную погрешность анализа Pb^{2+}, связанную с мешающим действием Cd^{2+}: а) без добавления аммиака; б) при добавлении к 45 мл анализируемого раствора 5 мл раствора аммиака с концентрацией 0.1 моль/л. В обоих случаях $K_{Cd\text{-}Pb} = 7\times10^{-2}$, суммарная концентрация всех форм кадмия составляет 0.1 моль/л, всех форм свинца - 0.02 моль/л. Изменением pH при добавлении аммиака, а также образованием аммиакатных комплексов со свинцом пренебречь.

Решение:

Исходя из условий задачи, из возможных форм свинца и кадмии влияние на сигнал датчика оказывают только Pb^{2+} и Cd^{2+}. Как следует из условий (а также из факта, что pH=2), практически весь свинец, находящийся в растворе, находится в состоянии Pb^{2+} (можно пренебречь формами $[Pb(NH_3)_x]^{2+}$ или $[Pb(OH)_y]^{(2-y)+}$). Следовательно, C_{Pb2+} равно концентрации всех форм свинца, т.е. 0,02 моль/л.

*Чтобы рассчитать концентрацию формы Cd^{2+}, нужно найти мольную долю этой формы относительно всех форм кадмия. При отсутствии аммиака (**задача 1а**) и при pH=2 состоянием всех форм кадмия, кроме Cd^{2+}, также можно пренебречь (C_{Cd2+}=0.1 моль/л).*

Относительная погрешность анализа свинца (связанная с мешающим действием кадмия), рассчитывается следующим образом:
*Погрешность=(Сигнал$_{наблюдаемый}$ - Сигнал$_{теоретический}$)/ Сигнал$_{теоретический}$ *100%*

Наблюдаемый сигнал - сигнал, который наблюдается при наличии свинца и кадмия, теоретический - тот сигнал, который наблюдался бы при том же количестве свинца, но без кадмия. Все данные для расчета есть.

*Погрешность = $(A\times(C_{Pb2+} + K_{Cd\text{-}Pb}\times C_{Cd2+}) - A\times C_{Pb2+})/ A\times C_{Pb2+}$ *100%= $K_{Cd\text{-}Pb}\times C_{Cd2+}/ C_{Pb2+}$ *100% = = 35%.*
*Правильный ответ - **35%**.*

Задача 5б.
В формулировке задачи допущена ошибка (за что составитель отдельно извиняется). Задача по-прежнему имеет однозначный ответ, однако решение аналитическим методом невозможно. Поэтому допускается сделать ЛЮБОЕ оправданное допущение, позволяющее упростить ход решения.
*Рассмотрим одно из таких допущений. Видно, что константа K_4 имеет наибольшее значение по сравнению с другими константами, поэтому можно предположить, что процесс 4 доминирует, и на каждые 4 моль добавленного аммиака связывается 1 моль Cd^{2+}. Количество добавленного аммиака 5 мл*0.1 моль/л = $0.5*10^{-3}$ моль. Соответственно, концентрация ионов Cd^{2+} после добавления (с учетом разбавления раствора) остается $((0.045*0.1)-(0.5*10^{-3}/4))/(0.045+0.005)$ моль/л = 0.0875 моль/л. Концентрация Pb^{2+}из-за разбавления составляет 0.02*45/(45+5)=0.018 моль/л. Используя ту же формулу, что в задаче 1а, получаем $7*10^{-2}*0.0875/0.018$=34%.*
*Допускается любой адекватный ответ, который не противоречит логике. Очевидно, каким бы не было распределение форм кадмия, количество связанных в комплекс форм должно лежать в диапазоне от (1/9*1/6) до (1/9*1) относительно первоначального количества кадмия (где 1/9 – соотношение суммарного содержания аммиака и кадмия в растворе, 1/6 и 1 соответствуют максимальному и минимальному количеству кадмия, которое могут связаться в комплекс. Рассчитывая минимально и максимально возможное количество Cd^{2+} и подставляя его в выражение для задачи 1а, правильный ответ должен лежать в диапазоне 31-35%. Предлагается засчитывать любой ответ, лежащий в указанном диапазоне.*

Вариант для магистров.

На Арктической станции «Серый Тюлень» произошел выброс соединений свинца в окружающую среду. Для определения степени загрязнения снег, собранный в зоне поражения, растопили и провели химический анализ с помощью так называемого альфа-датчика. Известно, что в анализируемом растворе свинец находится в виде форм Pb^{2+}, $[Pb(OH)]^+$ или $[Pb(OH)_2]$, которые связаны между собой равновесными реакциями:

$Pb^{2+} + OH^- = [Pb(OH)]^+$

$Pb^{2+} + 2OH^- = [Pb(OH)_2]$

Константы равновесия процессов равны 7.9×10^6 и 6.3×10^{10} (для концентраций ионов, выраженных в моль/л). Образованием форм с более высоким количеством OH^--лигандов и других соединений свинца можно пренебречь.

В силу структурных особенностей сенсорного материала, используемый альфа-датчик чувствителен только к форме $[Pb(OH)]^+$. Определите величину pH, при которой относительная погрешность анализа, связанная с нахождением свинца в иных формах, минимальная, и величину этой погрешности. Определите минимальное и максимальное значение pH, при которых данная погрешность не превышает 20%.

Примечание: $[H^+]\times[OH^-] = K_w = 1\times10^{-14}$

$pH = -lg\,[H^+]$

Решение.

Используя ту же логику рассуждений, что в задаче 1б, можно выразить концентрацию равновесных форм свинца через константы равновесия и концентрацию OH-групп следующим образом (заряды для простоты опустим):

$\alpha_{Pb2+} = (1+ K_1*[OH]+ K_2*[OH]^2)^{-1}$

$\alpha_{Pb(OH)} = K_1*[OH]*(1+ K_1*[OH]+ K_2*[OH]^2)^{-1}$

$\alpha_{Pb(OH)2} = K_2*[OH]^2*(1+ K_1*[OH]+ K_2*[OH]^2)^{-1}$

(где K_1 и K_2 соответствуют первому и второму процессу, указанным в задаче 2).

Погрешность выражается аналогично задаче 1:

*Погрешность = ((Сигнал$_{наблюдаемый}$ / Сигнал$_{теоретический}$) - 1)*100%*

Наблюдаемый сигнал равен равновесному количеству формы $[Pb(OH)^+]$ (поскольку датчик чувствителен только к ней). Теоретический сигнал равен общему количеству всех форм свинца $[Pb(OH)]$. Тогда очевидно, что Сигнал$_{наблюдаемый}$ / Сигнал$_{теоретический}$ равен мольной доле $\alpha_{Pb(OH)2}$.

Чтобы найти значение pH, при котором погрешность (мольная доля $\alpha_{Pb(OH)2}$) минимальна, нужно продифференцировать выражение для $\alpha_{Pb(OH)2}$ по [OH].

Производная$= (K_1*(1+ K_1*[OH]+ K_2*[OH]^2) - K_1*[OH]* (K_1+2K_2[OH]))*(1+ K_1*[OH]+ K_2*[OH]^2)^{-2}$

Приравнивая производную к нулю (очевидно, нужно приравнять к нулю числитель, поскольку бесконечная концентрация OH-групп не имеет физического смысла), получаем квадратное уравнение относительно [OH]. Из 2-х полученных корней смысл имеет только положительный *(поскольку отрицательная концентрация не имеет физического смысла), который равен $[OH]=3.98*10^{-6}$ моль/л. Исходя из вышеприведенной формулы для pH, оптимальное pH, при котором погрешность минимальна, составляет pH=8,60.*

Чтобы определить pH, при котором погрешность равна 20%, нужно мольную долю $[Pb(OH)^{+}]$ приравнять к 1-20%/100% = 0.8. Тогда получится квадратное уравнения вида

$0.8 = K_1*[OH]*(1+ K_1*[OH]+ K_2*[OH]^2)^{-1}$

Решением данного уравнения будет 2 положительных корня: $3,08*10^{-5}$ моль/л и $1,98*10^{-8}$ моль/л. Соответствующие значения pH составляют 9,49 и 7,71. Это и есть границы искомого диапазона.

Правильный ответ: pH (оптимальной погрешности) = ***8,60****.*

pH (погрешность 20%) = ***7,71*** *и* ***9,49****.*

Разбалловка для магистров.

Задача состоит из 2-х подзадач, правильно решив которые можно получить 10 баллов за каждую. При незначительном отклонении ответа от истинного, при наличии правильного хода решения, баллы не снимались. В случае отсутствия конечного ответа, но при правильном решении, участник штрафовался на 3-5 баллов, в зависимости от степени решенности задачи.

Разбалловка для бакалавров.

Задача состоит из 2-х подзадач. Правильно решенная первая задача оценивается в 10 баллов. При правильном подходе к решению, но неправильном конечном ответе, участник штрафовался на 2-5 балла. Например, при правильно записанном выражении для расчета, но неправильном ответе (техническая ошибка) начислялось 7 баллов.

В формулировке 2-й задачи была допущена опечатка (в связи с чем составитель задачи отдельно просит прощения). Тем не менее, даже с измененными условиями задача имеет единственное решение. Поскольку нахождение такого решения требует использование расчётных методов, невозможных в условиях олимпиады (аналитически получить конечное выражение невозможно), то участник имел право сделать ЛЮБОЕ оправданное допущение (например, рассмотреть только процесс с наибольшей константой равновесия, пренебрегая остальными). При этом основным требованием к решению была проверка адекватности ответа. Из условий легко рассчитать, что добавленный аммиак может связать не менее 1/54 и не более 1/9 изначального количества ионов кадмия. Соответственно, за правильный ответ считалось любое значение погрешности, которое соответствовало 88-99% изначальной концентрации кадмия, т.е. ответ должен лежать в диапазоне 31-35%. Если конечное значение лежит в указанном диапазоне, при наличии решения с ЛЮБЫМ оправданным допущением, участник получает 10 баллов. Если ответ выходит за рамки диапазона, но имеется разумное решение, участник получает 2-5 баллов.