

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

---

**федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования**

**РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Кафедра Высшей математики и физики

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

Кафедра электроники твердого тела

Фонд оценочных средств дисциплины

**Б1.В.1.02 Массоперенос в твердых телах**

Основная профессиональная образовательная программа  
высшего образования по направлению подготовки  
(сетевая форма реализации)

**03.04.01 Прикладные математика и физика**

Направленность (профиль)  
«Физические исследования инновационных материалов»

Уровень  
**Магистратура**

Форма обучения  
**Очная**

Рассмотрено и утверждено на заседании кафедры  
08.09.2022 г., протокол № 2  
Зав. кафедрой  Зайцева И.В.

Авторы-разработчики:  
д.ф.-м.н., Габис И.Е., (СПбГУ)  
д.т.н., Дьяченко Н.В. (РГГМУ)

Санкт-Петербург 2022

**1. Паспорт Фонда оценочных средств по дисциплине**  
**«Массоперенос в твердых телах»**

**Таблица 1. Перечень оценочных средств текущего контроля**

| № п/п                           | Раздел / тема дисциплины                                                                                                            | Формируемые компетенции | Наименование средств текущего контроля           |
|---------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------------------|
| 1                               | Введение. Адсорбция и десорбция: процессы и уравнения кинетики, методы исследования. Растворение и выход из раствора на поверхность | ПК-1<br>ПК-2            | Устная защита выполнения практической работы № 1 |
| 2                               | Диффузия: механизмы и кинетика                                                                                                      | ПК-1<br>ПК-2            | Устная защита выполнения практической работы № 2 |
| 3                               | Краевые задачи диффузионного массопереноса. Взаимное влияние различных стадий массопереноса.                                        | ПК-1<br>ПК-2            | Устная защита выполнения практической работы № 3 |
|                                 | Текущий контроль успеваемости (ТКУ)                                                                                                 | ПК-1<br>ПК-2            | Тест в Moodle                                    |
| 4                               | Метод концентрационных импульсов и другие методы параметрической идентификации моделей                                              | ПК-1<br>ПК-2            | Устная защита выполнения практической работы № 4 |
| 5                               | Гидриды металлов, основные понятия, типы химической связи. Кинетика поглощения и выделения водорода гидридами металлов              | ПК-1<br>ПК-2            | Устная защита выполнения практической работы № 5 |
| Форма промежуточной аттестации: |                                                                                                                                     |                         | Зачет                                            |

**2. Перечень компетенций, с указанием этапов их формирования в процессе освоения дисциплины**

**Таблица 2. Перечень компетенций, формируемых в процессе освоения дисциплины**

| Формируемые компетенции | Планируемые результаты обучения по дисциплине, характеризующие этапы формирования компетенций | Виды оценочных средств                                                 |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| ПК-1                    | Знать:<br>– особенности протекания процессов массопереноса в твердых телах;                   | Задания практико-ориентированного уровня:<br>Практические работы № 1-5 |

| Формируемые компетенции | Планируемые результаты обучения по дисциплине, характеризующие этапы формирования компетенций                                                                                                      | Виды оценочных средств                                                 |
|-------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
|                         | Уметь:<br>– самостоятельно анализировать экспериментальные результаты, получаемые при его участии в курсе спец. лаборатории                                                                        | Задания практико-ориентированного уровня:<br>Практические работы № 1-5 |
|                         | Владеть: навыками применения полученные знания в различных областях физики и химии твердого тела, материаловедения.                                                                                | Задания практико-ориентированного уровня:<br>Практические работы № 1-5 |
| ПК-2                    | Знать:<br>– о методах и средствах планирования и организации эксперимента с применением современных технических средств;<br>– методы анализа и обработки информации                                | Задания практико-ориентированного уровня:<br>Практические работы № 1-5 |
|                         | Уметь:<br>– организовывать работу по проведению экспериментальных исследований;<br>– применять современные математические программные пакеты для автоматической обработки результатов эксперимента | Задания практико-ориентированного уровня:<br>Практические работы № 1-5 |
|                         | Владеть:<br>– навыками работы на экспериментальных физических установках;<br>– навыками проведения физического эксперимента и обработки данных                                                     | Задания практико-ориентированного уровня:<br>Практические работы № 1-5 |

### 3. Балльно-рейтинговая система оценивания

**Таблица 3. Распределение баллов по видам учебной работ**

| Вид учебной работы, за которую ставятся баллы | Баллы        |
|-----------------------------------------------|--------------|
| Текущий контроль успеваемости                 | 0-100        |
| Промежуточная аттестация                      | 0-30         |
| <b>ИТОГО</b>                                  | <b>0-100</b> |

**Таблица 3.1. Распределение баллов по текущему контролю**

| №                            | Вид работ                                                                    | Min | Max |
|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|
| <b>1. Обязательная часть</b> |                                                                              |     |     |
| 1.1                          | Текущий контроль успеваемости по проверке сформированности остаточных знаний |     |     |
|                              | Текущий контроль успеваемости. Тест:                                         | 0   | 10  |
| 1.2.                         | Выполнение практических работ                                                |     |     |

|                                    |                                                                                                                                                                                                                                                         |    |     |
|------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|-----|
| 1.2.1                              | Практическая работа № 1<br>Математика адсорбции и десорбции                                                                                                                                                                                             | 4  | 6   |
| 1.2.2                              | Практическая работа № 2<br>Уравнения Фика, математика диффузии.<br>«Нормальные» величины предэкспоненциального<br>множителя коэффициента диффузии                                                                                                       | 4  | 6   |
| 1.2.3                              | Практическая работа № 3<br>Различные модели диффузионного переноса:<br>диффузия, сопровождаемая химической реакцией,<br>обратимым захватом, по параллельным каналам.<br>Граничные задачи. Форма кинетических кривых.<br>Динамические граничные условия. | 4  | 6   |
| 1.2.4                              | Практическая работа № 4<br>Амплитудночастотные и фазочастотные<br>характеристики. Решение для классической диффузии,<br>предельные случаи больших и малых частот,<br>амплитудная и фазовая характеристики.                                              | 4  | 6   |
| 1.2.5                              | Практическая работа № 5<br>Процессы на границе раздела фаз раствора и гидрида,<br>уравнение типа Стефана для движущейся границы,<br>общая краевая задача.                                                                                               | 4  | 6   |
| Итого баллов по обязательной части |                                                                                                                                                                                                                                                         | 20 | 40  |
| 2. Вариативная часть               |                                                                                                                                                                                                                                                         |    |     |
| 2.1                                | Реферат по дисциплине «Массоперенос в твердых<br>телах»                                                                                                                                                                                                 | 1  | 5   |
|                                    | Участие в НИРС                                                                                                                                                                                                                                          |    |     |
|                                    | Участник клуба МиФ                                                                                                                                                                                                                                      |    |     |
| 2.4                                | Участие в олимпиаде (физика, математика)                                                                                                                                                                                                                | 5  | 10  |
| 2.4.1                              | участие                                                                                                                                                                                                                                                 | 5  | 5   |
| 2.4.2                              | призер                                                                                                                                                                                                                                                  | 10 | 10  |
| 2.5                                | Публикация в индексируемом журнале (совместно с<br>преподавателем)                                                                                                                                                                                      | 10 | 10  |
| 2.6                                | Акселерационная программа/ проект Росмолодежи                                                                                                                                                                                                           | 20 | 40  |
| 2.6.1                              | участие                                                                                                                                                                                                                                                 | 20 | 20  |
| 2.6.2                              | грант                                                                                                                                                                                                                                                   | 40 | 40  |
|                                    | Промежуточная аттестация по дисциплине                                                                                                                                                                                                                  | 0  | 30  |
| Итого баллов по вариативной части  |                                                                                                                                                                                                                                                         | 40 | 60  |
| Итого баллов по дисциплине         |                                                                                                                                                                                                                                                         |    | 100 |

**Таблица 3.2. Конвертация баллов в итоговую оценку**

|            |        |
|------------|--------|
| Оценка     | Баллы  |
| Зачтено    | 40-100 |
| Не зачтено | 0-39   |

#### **4. Содержание оценочных средств текущего контроля**

Перечень учебно-методического и информационного обеспечения самостоятельной работы обучающихся по дисциплине, в том числе по подготовке к текущему контролю и промежуточной аттестации представлены в рабочих программах и методических рекомендациях для обучающихся по освоению дисциплины.

Перечень практических работ, методика выполнения и критерии оценивания по темам дисциплины:

**Практическая работа № 1. Адсорбция и десорбция: процессы и уравнения кинетики, методы исследования. Растворение и выход из раствора на поверхность:**

Цель работы: экспериментально исследовать кинетику процесса адсорбции органического красителя на твердом адсорбенте, определить константы скорости адсорбции и построить изотерму адсорбции на основе полученных данных.

*Физико-химические основы процесса*

Адсорбция — это процесс самопроизвольного концентрирования вещества (адсорбата) из объемной фазы (газа или раствора) на поверхности раздела фаз (твердое тело-раствор). Обратный процесс — удаление адсорбированного вещества — называется десорбцией. В основе адсорбции лежит стремление системы к уменьшению поверхностной энергии. Кинетика адсорбции из растворов часто описывается моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядков, которые позволяют определить константы скорости процесса. Равновесное состояние между количеством адсорбированного вещества и его концентрацией в растворе при постоянной температуре описывается изотермой адсорбции, наиболее часто — уравнением Ленгмюра или Фрейндлиха. Процессы «растворение — выход на поверхность» динамически связаны с адсорбцией-десорбцией, составляя основу многих технологических процессов, таких как катализ, хроматография и очистка сточных вод.

*Экспериментальная методика и оборудование*

Методика основана на мониторинге изменения концентрации вещества в растворе при его контакте с адсорбентом. Используемое оборудование: спектрофотометр или фотоколориметр, аналитические весы, термостатируемый шейкер, центрифуга, мерные колбы и пипетки. Основные реактивы: модельный адсорбат (например, метиленовый синий или другой стабильный краситель), адсорбент (активированный уголь, оксид алюминия), дистиллированная вода.

*Характеристика анализируемых материалов / получаемых продуктов*

1. Адсорбат (метиленовый синий): Органический катионный краситель, хорошо растворимый в воде, обладающий характерным полосам поглощения в видимой области спектра.
2. Адсорбент (активированный уголь): Высокопористый материал с развитой удельной поверхностью, химически инертный, являющийся неспецифическим адсорбентом.
3. Адсорбционный комплекс: Поверхность адсорбента с удерживаемыми молекулами красителя.

*Ход работы*

*Подготовка к эксперименту*

Первоначально готовят исходный раствор красителя точно известной концентрации. Путем разбавления готовят серию стандартных растворов с различными концентрациями для построения градуировочного графика, отражающего зависимость оптической плотности раствора от концентрации красителя. Адсорбент взвешивают на аналитических весах, затем его подвергают термообработке для удаления следов влаги и возможных загрязнений с поверхности.

*Проведение адсорбционного эксперимента*

В конические колбы помещают одинаковые навески адсорбента и добавляют равные объемы раствора красителя начальной концентрации. Коллы герметично закрывают и помещают в термостатируемый шейкер, обеспечивающий постоянную температуру и скорость перемешивания. Через определенные промежутки времени (например, 2, 5, 10, 20, 30, 60 минут) из каждой коллы отбирают аликвоты суспензии. Отобранные пробы немедленно центрифугируют для отделения адсорбента от раствора. В полученной прозрачной жидкой фазе измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при длине волны, соответствующей максимуму поглощения красителя.

#### **Обработка результатов измерений**

По полученным значениям оптической плотности с использованием градуировочного графика определяют текущую концентрацию красителя в растворе в каждый момент времени. Рассчитывают величину адсорбции в каждый момент времени как разность между начальной и текущей концентрацией, отнесенную к массе адсорбента. Строят кинетические кривые зависимости величины адсорбции от времени. Проводят линеаризацию кинетических данных в координатах уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядков для определения наиболее адекватной модели и расчета констант скорости адсорбции. На основе данных по установившимся концентрациям строят изотерму адсорбции.

#### **Оформление отчета**

Отчет по практической работе должен содержать следующие разделы:

1. Титульный лист (название работы, ФИО студента, группа, дата).
2. Цель работы.
3. Теоретическая часть: Краткое описание явления адсорбции, основных моделей кинетики и равновесия.
4. Экспериментальная часть: Описание методики проведения опытов и использованных материалов.
5. Результаты и расчеты:
  - 1) Градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации красителя.
  - 2) Таблица с экспериментальными данными: время отбора пробы, оптическая плотность, текущая концентрация, величина адсорбции.
  - 3) Кинетические кривые адсорбции.
  - 4) Графики линеаризации в координатах уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядков с указанием полученных констант скорости и коэффициентов детерминации.
  - 5) График изотермы адсорбции.
6. Выводы: на основе проведенных расчетов формулируются выводы о скорости протекания процесса, адекватности кинетических моделей и характере адсорбционного равновесия. Обсуждаются факторы, влияющие на процесс адсорбции.

#### **Практическая работа № 2. Диффузия: механизмы и кинетика:**

Цель работы: экспериментально исследовать кинетику процесса объемной диффузии в металлической системе «медь-цинк» и определить коэффициент диффузии цинка в медь при заданной температуре.

#### **Физико-химические основы процесса**

Диффузия представляет собой процесс самопроизвольного выравнивания концентраций в пространстве за счет теплового движения атомов, ионов или молекул. В твердых телах основным механизмом является диффузия по вакансиям, когда атом перемещается в соседнее узловое положение кристаллической решетки, занимая позицию вакансии. Скорость диффузионных процессов подчиняется законам Фика. Первый закон Фика устанавливает пропорциональность потока вещества градиенту концентрации, где коэффициент пропорциональности является коэффициентом диффузии. Второй закон Фика описывает изменение концентрации диффузанта во времени и пространстве. Кинетика диффузии имеет решающее значение для понимания и управления такими процессами, как химико-термическая обработка, гомогенизация сплавов, спекание порошковых материалов и рост новых фаз.

#### *Экспериментальная методика и оборудование*

Методика основана на проведении диффузионного отжига биметаллической пары с последующим металлографическим анализом образующейся диффузионной зоны и измерением ее параметров. Используемое оборудование: лабораторная муфельная печь с точным контролем температуры, шлифовально-полировальный станок, металлографический микроскоп с окуляр-микрометром или программным обеспечением для анализа изображений, твердомер Виккерса. Основные материалы: пластина технически чистой меди и цинка.

#### *Характеристика анализируемых материалов / получаемых продуктов*

- 1) Медь (Cu): Металл с гранцентрированной кубической решеткой. Обладает высокой электропроводностью и теплопроводностью.
- 2) Цинк (Zn): Металл с гексагональной плотноупакованной решеткой. Имеет более низкую температуру плавления по сравнению с медью.
- 3) Диффузионная зона: Область между медью и цинком, в которой формируются интерметаллические фазы (например,  $\beta$ -фаза CuZn,  $\gamma$ -фаза Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>), обладающие отличными от исходных металлов свойствами — высокой твердостью и хрупкостью.

#### *Ход работы*

##### *Подготовка образцов и проведение диффузионного отжига*

Пластины меди и цинка тщательно обрабатывают для обеспечения плотного контакта поверхностей. Для этого их шлифуют абразивной бумагой с мелким зерном, обезжиривают органическим растворителем и высушивают. Подготовленные пластины плотно зажимают между собой с помощью специальной оснастки. Собранный пакет помещают в муфельную печь, предварительно разогретую до заданной температуры в интервале 350–400 °С. Отжиг проводят в течение точно установленного времени, достаточного для формирования измеримой диффузионной зоны, например, от 2 до 10 часов. По истечении заданного времени образец извлекают из печи и подвергают быстрому охлаждению в воде для фиксации высокотемпературного состояния.

##### *Металлографический анализ диффузионной зоны*

После отжига образец разрезают перпендикулярно плоскости контакта меди и цинка для исследования поперечного сечения. Полученный срез подвергают стандартной металлографической подготовке, включающей шлифовку, полировку и последующее травление специальным реактивом для контрастирования фаз в диффузионной зоне. Подготовленный образец исследуют под металлографическим микроскопом. Проводят измерение общей ширины диффузионной зоны, а также толщины отдельных образующихся интерметаллических фаз с помощью окуляр-микрометра или программного обеспечения

для анализа изображений. Для каждой фазы выполняют не менее пяти замеров в разных полях зрения с последующим усреднением.

#### *Обработка результатов измерений*

На основе полученных экспериментальных данных, а именно средней ширины диффузионной зоны и времени отжига, проводят расчет эффективного коэффициента диффузии. Расчет основывается на упрощенных решениях второго закона Фика для диффузии в полубесконечном теле, где квадрат ширины зоны пропорционален коэффициенту диффузии и времени. Строят график зависимости ширины диффузионной зоны от квадратного корня из времени отжига для серии экспериментов. По угловому коэффициенту полученной линейной зависимости уточняют расчетное значение коэффициента диффузии.

#### Оформление отчета

Отчет по практической работе должен содержать следующие разделы:

1. Титульный лист (название работы, ФИО студента, группа, дата).
2. Цель работы.
3. Теоретическая часть: Краткое описание механизмов диффузии в твердых телах, законов Фика и факторов, влияющих на коэффициент диффузии.
4. Экспериментальная часть: Описание методики подготовки образцов, режимов отжига и проведения металлографического анализа.
5. Результаты и расчеты:
  - 1) Таблица с результатами металлографических измерений ширины диффузионной зоны и интерметаллических фаз.
  - 2) Фотографии или зарисовки микроструктуры диффузионной зоны с обозначением фаз.
  - 3) Расчет эффективного коэффициента диффузии.
  - 4) График зависимости ширины диффузионной зоны от квадратного корня из времени.
6. Выводы: на основе проведенных исследований формулируются выводы о кинетике роста диффузионной зоны, рассчитывается величина коэффициента диффузии и обсуждается природа образующихся интерметаллических фаз.

#### **Практическая работа № 3. Краевые задачи диффузионного массопереноса. Взаимное влияние различных стадий массопереноса:**

Цель работы: экспериментально исследовать процесс жидкофазной экстракции йода из водного раствора в органическую фазу как модель массопереноса с граничными условиями и определить лимитирующую стадию процесса.

#### Физико-химические основы процесса

Массоперенос между фазами является сложным многостадийным процессом. В случае экстракции йода ( $I_2$ ) из воды в органический растворитель (например, четыреххлористый углерод,  $CCl_4$ ) он включает: 1) диффузию  $I_2$  в объеме водной фазы к границе раздела; 2) переход через границу раздела фаз (собственно физико-химический акт растворения в другой фазе); 3) диффузию  $I_2$  от границы раздела в объем органической фазы. Согласно теории, скорость всего процесса лимитируется наиболее медленной стадией. Если эта стадия — объемная диффузия, то процесс подчиняется законам Фика, и его кинетику можно описать соответствующими диффузионными уравнениями с граничными

условиями, например условием постоянства концентрации на поверхности раздела (равновесная концентрация). Данная работа представляет собой классическую краевую задачу, где взаимное влияние стадий определяет общую кинетику.

#### Экспериментальная методика и оборудование

Методика основана на мониторинге изменения концентрации йода в одной из фаз во времени при контролируемых условиях перемешивания, что позволяет варьировать вклад диффузионных стадий. Используемое оборудование: спектрофотометр, термостатируемая ячейка с мешалкой, обеспечивающая постоянную площадь межфазной поверхности, делительные воронки, мерные колбы, пипетки. Основные реактивы: водный раствор йода ( $I_2$ ) точно известной концентрации, четыреххлористый углерод ( $CCl_4$ ), дистиллированная вода.

#### Характеристика анализируемых материалов / получаемых продуктов

- 1) Водная фаза: Раствор йода в воде имеет слабо-коричневую окраску. Концентрация йода невелика из-за его ограниченной растворимости в воде.
- 2) Органическая фаза ( $CCl_4$ ): Бесцветная жидкость, не смешивающаяся с водой. Йод чрезвычайно хорошо растворим в  $CCl_4$ , образуя интенсивно-фиолетовые растворы.
- 3) Система после экстракции: Две разделенные жидкости; водная фаза обесцвечивается, органическая — окрашивается в фиолетовый цвет.

#### Ход работы

##### Подготовка к эксперименту

Готовят исходный водный раствор йода строго определенной концентрации. Строят градуировочный график, устанавливающий зависимость оптической плотности водного раствора йода от его концентрации при определенной длине волны. Подбирают и устанавливают в термостате ячейку для экстракции, которая позволяет поддерживать постоянную площадь контакта между несмешивающимися фазами и обеспечивает контролируемую скорость перемешивания каждой фазы в отдельности.

##### Проведение экстракции и отбор проб

В ячейку для экстракции заливают точно отмеренные объемы водного раствора йода и чистого четыреххлористого углерода. Систему термостатируют при заданной температуре. Включают перемешивание на заранее выбранной постоянной скорости. Через определенные промежутки времени (например, 1, 3, 5, 10, 20, 30 минут) отбирают пробы из водной фазы, стараясь не захватывать органический растворитель. Отобранные пробы immediately анализируют на спектрофотометре, измеряя оптическую плотность и определяя текущую концентрацию йода в водной фазе по градуировочному графику.

#### Обработка результатов измерений

По полученным данным строят кинетическую кривую, отражающую зависимость концентрации йода в водной фазе от времени. Рассчитывают количество йода, перешедшего в органическую фазу к каждому моменту времени. Проводят кинетический анализ данных, пытаясь аппроксимировать их различными моделями. Если процесс лимитируется диффузией в водной фазе, кинетика может быть описана уравнением, аналогичным уравнению для реакции первого порядка. Строят графики в соответствующих координатах (например, логарифм концентрации от времени) и оценивают константу скорости массопереноса. Проводят серию опытов при разной скорости перемешивания. Если скорость процесса существенно возрастает с увеличением интенсивности перемешивания, это свидетельствует о том, что лимитирующей стадией является диффузия в пограничном слое.

#### Оформление отчета

Отчет по практической работе должен содержать следующие разделы:

1. Титульный лист (название работы, ФИО студента, группа, дата).
2. Цель работы.

3. Теоретическая часть: Описание стадий процесса массопереноса при экстракции, понятие о лимитирующей стадии и постановка краевой задачи диффузии.
4. Экспериментальная часть: Подробное описание установки, методики проведения экстракции и отбора проб.
5. Результаты и расчеты:
  - 1) Градуировочный график для водного раствора йода.
  - 2) Таблица с экспериментальными данными: время, оптическая плотность, концентрация йода в водной фазе, количество перенесенного йода.
  - 3) Кинетические кривые изменения концентрации при разных скоростях перемешивания.
  - 4) Графики в координатах линеаризации для различных кинетических моделей.
  - 5) Анализ влияния скорости перемешивания на константу скорости процесса.
6. Выводы: на основе кинетического анализа делается вывод о лимитирующей стадии массопереноса в исследованной системе. Обсуждается, как изменение гидродинамических условий (скорости перемешивания) влияет на вклад различных стадий и общую скорость процесса.

#### **Практическая работа № 4. Метод концентрационных импульсов и другие методы параметрической идентификации моделей:**

Цель работы: экспериментально определить гидродинамические и массообменные характеристики (кривую отклика, время пребывания, дисперсию) модельного проточного реактора с неподвижным слоем сорбента методом концентрационных импульсов.

##### **Физико-химические основы процесса**

При проектировании и оптимизации химико-технологических процессов, таких как адсорбция, катализ или хроматография, критически важным является адекватное математическое описание работы аппарата. Параметрическая идентификация моделей — это процесс определения численных значений параметров (коэффициентов) в выбранной математической модели на основе экспериментальных данных. Метод концентрационных импульсов (трассерный метод) является одним из наиболее эффективных способов исследования структуры потоков и кинетики в проточных системах. Он заключается в кратковременном вводе порции инертного трассера (вещества, не взаимодействующего с насадкой) или сорбируемого вещества на вход аппарата и регистрации изменения его концентрации на выходе (кривая отклика, или С-кривая). Анализ формы этой кривой позволяет определить такие ключевые параметры, как среднее время пребывания, дисперсия (характеризующая отклонение от идеального вытеснения), а в случае сорбируемого трассера — константы массопереноса.

##### **Экспериментальная методика и оборудование**

Методика основана на проведении трассерных экспериментов в проточной установке, оснащенной колонной с насадкой, и высокочастотном измерении концентрации трассера на выходе. Используемое оборудование: проточная установка, включающая питающую емкость, насос-дозатор, стеклянную хроматографическую колонну, заполненную сорбентом, источник трассера и проточный спектрофотометрический детектор, подключенный к системе сбора данных. Основные реактивы: инертный трассер (например, раствор хлорида натрия), сорбируемый трассер (например, водный раствор органического красителя), сорбент (ионит или оксид алюминия), дистиллированная вода.

##### **Характеристика анализируемых материалов / получаемых продуктов**

- 1) Инертный трассер (NaCl): Вещество, которое не сорбируется и не задерживается в слое насадки, служащее для изучения гидродинамики.
- 2) Сорбируемый трассер (органический краситель): Вещество, способное адсорбироваться на поверхности сорбента, что позволяет изучать кинетику массопереноса.

- 3) Сорбент: Зерненный материал с развитой поверхностью, формирующий неподвижный слой в колонне.
- 4) Кривая отклика: График зависимости нормированной концентрации трассера на выходе колонны от времени.

Ход работы

Подготовка установки и проведение эксперимента

Собирают проточную установку. Колонну заполняют выбранным сорбентом. Систему промывают дистиллированной водой до стабилизации сигнала детектора. Устанавливают постоянную скорость потока жидкости через колонну с помощью насоса-дозатора. Для исследования гидродинамики с помощью шприца или специального клапана вводят строго дозированный импульс раствора инертного трассера (NaCl) на вход колонны. Детектор, настроенный на измерение электропроводности, непрерывно регистрирует изменение концентрации соли на выходе. Система сбора данных фиксирует кривую отклика. После полного выхода инертного трассера и возврата сигнала к базовой линии проводят аналогичный эксперимент с импульсом раствора сорбируемого трассера (красителя), используя спектрофотометрический детектор, настроенный на соответствующую длину волны.

Математическая обработка данных

Полученные экспериментальные кривые отклика нормируют. Для кривой от инертного трассера рассчитывают момент первого порядка (среднее время пребывания) и момент второго порядка (дисперсию). Эти параметры характеризуют гидродинамический режим в колонне и степень отклонения от идеального вытеснения. Кривую отклика от сорбируемого трассера сравнивают с кривой от инертного трассера. Запаздывание и уширение кривой для сорбируемого вещества обусловлены процессами массопереноса — внешней и внутренней диффузией и собственно адсорбцией. Проводят аппроксимацию экспериментальных данных одной из математических моделей (например, моделью ячеек с перемешиванием или моделью дисперсии), подбирая значения искомых параметров (число ячеек, коэффициент продольной дисперсии, константу скорости массопереноса) методом наименьших квадратов до достижения наилучшего совпадения с экспериментом.

Сравнение и анализ моделей

Сравнивают адекватность различных моделей (например, диффузионной и ячеечной) описанию экспериментальных данных. Анализируют полученные численные значения параметров. Определяют, какой из процессов — внешняя диффузия, внутренняя диффузия или адсорбция — вносит наибольший вклад в общее сопротивление массопереносу.

Оформление отчета

Отчет по практической работе должен содержать следующие разделы:

- 1) Титульный лист (название работы, ФИО студента, группа, дата).
- 2) Цель работы.
- 3) Теоретическая часть: Описание метода концентрационных импульсов, основных моделей структуры потоков (идеальное вытеснение, идеальное смешение, модель дисперсии, ячеечная модель) и их параметров.
- 4) Экспериментальная часть: Описание установки, используемых материалов и методики проведения трассерных экспериментов.
- 5) Результаты и расчеты:
  - 1) Графики экспериментальных кривых отклика для инертного и сорбируемого трассеров.
  - 2) Таблица с результатами расчетов моментов кривых отклика (время пребывания, дисперсия).

- 3) Результаты аппроксимации экспериментальных данных различными математическими моделями (графики и таблицы с найденными параметрами).
- 4) Сравнение адекватности моделей по критерию наименьших квадратов.
- б) Выводы: формулируются выводы о гидродинамическом режиме в колонне, лимитирующей стадии массопереноса и пригодности тех или иных моделей для описания работы проточного реактора с неподвижным слоем. Обсуждаются преимущества и ограничения метода концентрационных импульсов.

**Практическая работа № 5. Гидриды металлов, основные понятия, типы химической связи. Кинетика поглощения и выделения водорода гидридами металлов:** Цель работы: экспериментально исследовать кинетику процесса гидрирования интерметаллического соединения  $\text{LaNi}_5$  и определить основные параметры поглощения водорода.

Физико-химические основы процесса

Гидриды металлов — это соединения металлов с водородом, в которых связь может иметь ионный, металлический или ковалентный характер. Интерметаллические соединения, такие как  $\text{LaNi}_5$ , образуют гидриды внедрения, где атомы водорода занимают междоузлия в кристаллической решетке. Связь в таких гидридах — металлическая с некоторой долей ионности. Процесс гидрирования описывается уравнением:  $\text{LaNi}_5 + x\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{LaNi}_5\text{H}_{2x}$ . Это обратимый процесс, зависящий от давления и температуры. Кинетика поглощения водорода определяется рядом последовательных стадий: хемосорбция молекулы  $\text{H}_2$  на поверхности, диссоциация на атомы, диффузия атомов водорода в объем материала. Лимитирующей стадией часто является диссоциация молекул водорода на поверхности или диффузия в объеме. Изучение кинетики позволяет определить константы скорости, энергию активации процесса и пригодность материала для применения в водородной энергетике.

Экспериментальная методика и оборудование

Методика основана на измерении изменения давления водорода в замкнутой системе известного объема при постоянной температуре в результате его поглощения образцом. Используемое оборудование: установка для изучения сорбции водорода, включающая реактор из нержавеющей стали, размещенный в термостате, манометр высокого давления высокой точности, систему вакуумирования, баллон с водородом высокой чистоты, систему сбора данных. Основные материалы: интерметаллид  $\text{LaNi}_5$  в виде порошка, водород газообразный.

Характеристика анализируемых материалов / получаемых продуктов

- 1) Интерметаллид  $\text{LaNi}_5$ : Металлический порошок серого цвета с высокой способностью к обратимым реакциям с водородом.
- 2) Водород ( $\text{H}_2$ ): Газ, молекулы которого диссоциируют на поверхности интерметаллида.
- 3) Гидрид  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$ : Твердый раствор водорода в интерметаллиде, сохраняющий металлический блеск, но увеличивающийся в объеме.

Ход работы

Подготовка установки и активация образца

Образец порошка  $\text{LaNi}_5$  помещают в реактор установки. Систему герметично закрывают и вакуумируют для удаления следов воздуха и адсорбированных газов. Проводят активацию образца, заключающуюся в нескольких циклах «нагрев-вакуумирование» или в проведении нескольких предварительных циклов гидрирования-дегидрирования для очистки поверхности и увеличения скорости последующего поглощения водорода. После активации реактор термостатируют при заданной температуре (например, 30 °С).

Проведение эксперимента по поглощению водорода

В замкнутую систему, включающую реактор с образцом и калиброванный объем, вводят водород до достижения начального давления, превышающего равновесное давление гидрирования для  $\text{LaNi}_5$  при данной температуре. Систему изолируют, и начинается процесс поглощения водорода образцом. Манометр с высокой частотой фиксирует падение давления в системе во времени. Измерения проводят до установления постоянного давления, что свидетельствует о достижении равновесия. Эксперимент повторяют при других начальных давлениях или других температурах для изучения их влияния на кинетику.

#### Обработка результатов измерений

На основе данных о падении давления во времени и известного объема системы рассчитывают количество поглощенного водорода в каждый момент времени. Строят кинетические кривые зависимости степени превращения от времени. Проводят кинетический анализ полученных данных. Если лимитирующей стадией является диффузия водорода в объеме частицы, кинетику можно описать моделями, учитывающими диффузию в сфере (порошковая частица). Если лимитирует диссоциация на поверхности, применяют другие кинетические уравнения. Проводят линеаризацию данных в координатах соответствующих моделей и определяют константы скорости процесса. Строят изотермы поглощения (количество поглощенного  $\text{H}_2$  в зависимости от давления при постоянной температуре) на основе равновесных данных.

#### Оформление отчета

Отчет по практической работе должен содержать следующие разделы:

- 1) Титульный лист (название работы, ФИО студента, группа, дата).
- 2) Цель работы.
- 3) Теоретическая часть: Основные понятия о гидридах металлов, типах химической связи в них, механизме и стадиях процесса гидрирования интерметаллидов.
- 4) Экспериментальная часть: Описание установки, методики активации образца и проведения измерений.
- 5) Результаты и расчеты:
  - 1) Таблица с экспериментальными данными: время, давление, количество поглощенного водорода.
  - 2) Кинетические кривые поглощения водорода при разных температурах или начальных давлениях.
  - 3) Графики линеаризации кинетических данных в координатах различных моделей.
  - 4) Изотермы поглощения водорода.
  - 5) Таблица с рассчитанными константами скорости и другими кинетическими параметрами.
- 6) Выводы: на основе кинетического анализа формулируются выводы о лимитирующей стадии процесса гидрирования, определяются константы скорости, оценивается влияние температуры на кинетику. Обсуждается пригодность исследованного материала для практического применения в качестве аккумулятора водорода.

**Таблица 4.1. Критерии оценивания практических работ**

| Критерий оценивания                | Результат |
|------------------------------------|-----------|
| Задания выполнены в полном объеме. | 6         |
| Представлен письменный ответ       |           |

|                                                                                                                           |   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| Выявлены знания компетентности в рамках задания.                                                                          |   |
| Задания выполнены частично.<br>Представлен письменный ответ<br>Выявлены частичные знания компетентности в рамках задания. | 4 |
| Задания не выполнены.<br>Не представлен письменный ответ<br>Знания компетентности в рамках задания не выявлены.           | 0 |

**Таблица 4.2. Критерии оценивания заданий из вариативной части**

| №                                 | Вид работ                                                       | Min | Max |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----|-----|
| 2.1                               | Реферат по дисциплине «Массоперенос в твердых телах»            | 1   | 5   |
| 2.2                               | Участие в НИРС                                                  | 10  | 25  |
| 2.3                               | Участник клуба МиФ                                              | 1   | 10  |
| 2.4                               | Участие в олимпиаде (физика, математика)                        | 5   | 10  |
| 2.4.1                             | участие                                                         | 5   | 5   |
| 2.4.2                             | призер                                                          | 10  | 10  |
| 2.5                               | Публикация в индексируемом журнале (совместно с преподавателем) | 10  | 10  |
| 2.6                               | Акселерационная программа/ проект Росмолодежи                   | 20  | 40  |
| 2.6.1                             | участие                                                         | 20  | 20  |
| 2.6.2                             | грант                                                           | 40  | 40  |
|                                   | Промежуточная аттестация по дисциплине                          | 0   | 30  |
| Итого баллов по вариативной части |                                                                 | 40  | 60  |
| Итого баллов по дисциплине        |                                                                 |     | 100 |

### **Образцы тестовых заданий текущего контроля**

ПК-1; ПК-2

- Какой закон описывает стационарный диффузионный поток в твердом теле при постоянном градиенте концентрации?
  - Закон Генри
  - Первый закон Фика
  - Закон Рауля
  - Второй закон Фика
- Что такое коэффициент диффузии в контексте массопереноса в твердых телах?
  - Скорость растворения вещества
  - Мера подвижности атомов или молекул в кристаллической решетке
  - Коэффициент теплопроводности
  - Давление насыщенного пара
- В каком механизме массопереноса в твердых телах атомы перемещаются по вакансиям в кристаллической решетке?
  - Межузельная диффузия
  - Вакансионная диффузия
  - Граничная диффузия
  - Поверхностная диффузия

4. Какой параметр определяет растворимость примеси в твердом растворе по закону Генри?  
а) Температура плавления  
б) Парциальное давление газа  
в) Коэффициент распределения  
г) Модуль упругости
5. Что характеризует второй закон Фика для нестационарной диффузии в твердом теле?  
а) Линейную зависимость потока от градиента концентрации  
б) Изменение концентрации во времени и пространстве  
в) Равновесие между твердой и жидкой фазами  
г) Эффект Холла-Пачинского
6. В каком случае массоперенос в твердых телах происходит преимущественно по границам зерен?  
а) При высоких температурах в монокристаллах  
б) В поликристаллических материалах с малым размером зерен  
в) В аморфных полимерах  
г) При атмосферном давлении в газах
7. Какой эффект наблюдается при диффузии углерода в стали, приводя к образованию карбидов?  
а) Эффект Киркендала  
б) Диффузионное старение  
в) Эффект Фрая  
г) Мартенситное превращение
8. Что такое активационная энергия диффузии в твердых телах?  
а) Энергия, необходимая для преодоления барьера между узлами решетки  
б) Энтальпия растворения  
в) Теплота фазового перехода  
г) Энергия связи в молекуле
9. Какой метод используется для измерения коэффициента диффузии в тонких пленках твердых тел?  
а) Спектроскопия ЯМР  
б) Метод радиоактивных изотопов  
в) Калориметрия  
г) Рентгеновская дифракция
10. В каком твердом материале массоперенос часто описывается моделью случайных блужданий?  
а) В ионных кристаллах  
б) В металлах с ГЦК-решеткой  
в) В полимерах с сетчатой структурой  
г) В керамических композитах
11. Что такое предел растворимости в твердом растворе внедрения?  
а) Максимальная концентрация примеси, при которой сохраняется кристаллическая структура  
б) Минимальная температура плавления

- в) Коэффициент диффузии при 0 К  
 г) Давление, при котором происходит сублимация
12. Какой фактор наиболее сильно влияет на скорость диффузии в твердых телах при повышении температуры?  
 а) Увеличение энтропии  
б) Экспоненциальное увеличение коэффициента диффузии по закону Аррениуса  
 в) Снижение вязкости  
 г) Изменение плотности
13. Что описывает уравнение Дарси для массопереноса в пористых твердых телах?  
 а) Диффузию в вакууме  
б) Фильтрацию флюидов через поры  
 в) Теплоперенос в изоляторах  
 г) Электропроводность
14. В каком случае массоперенос в твердых телах может быть описан как поверхностная диффузия?  
 а) В объеме монокристалла  
б) На границах раздела фаз  
 в) В жидкой фазе  
 г) В газовой среде
15. Какой параметр используется для оценки кинетики массопереноса в твердых телах при отжиге?  
 а) Коэффициент Пуассона  
б) Время релаксации диффузии  
 в) Модуль Юнга  
 г) Удельная теплоемкость

**Таблица 4.3. Критерии оценивания тестирования**

| Критерий                                             | Баллы |
|------------------------------------------------------|-------|
| Зачтено, более 40 % или равно 40% ответов правильных | 10    |
| Не зачтено, менее 40 % ответов правильных            | 0     |
| Итого                                                | 0-10  |

#### **Примерная тематика рефератов**

1. Технологические исследования процесса массопереноса – диффузии
2. Культурная диффузия в глобальной информационной среде
3. Основные механизмы массопереноса в твердых телах: обзор и сравнение.
4. Диффузия в металлах и сплавах: факторы влияния и практические примеры.
5. Массоперенос в полупроводниковых материалах: роль примесей и дефектов.
6. Влияние температуры на процессы массопереноса в твердых телах.
7. Экспериментальные методы исследования диффузии в кристаллических структурах.
8. Математическое моделирование массопереноса: уравнения и численные методы.
9. Применение массопереноса в материаловедении: от теории к практике.
10. Диффузия в керамических материалах: особенности и приложения.
11. Массоперенос в ионных кристаллах: механизмы ионной проводимости.

12. Роль дефектов кристаллической решетки в массопереносе.
13. Массоперенос при фазовых превращениях в твердых телах.
14. Влияние давления на диффузию и массоперенос в материалах.
15. Массоперенос в композитных и наноструктурированных материалах.

**Таблица 4.4 Критерии оценивания реферата**

| Критерий оценивания                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | Результат |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Содержание реферата соответствует заявленной в названии тематике; реферат оформлен в соответствии с общими требованиями написания и техническими требованиями оформления реферата; реферат имеет чёткую композицию и структуру; в тексте реферата отсутствуют логические нарушения в представлении материала; корректно оформлены и в полном объёме представлены список использованной литературы и ссылки на использованную литературу в тексте реферата; реферат представляет собой самостоятельное исследование, представлен качественный анализ найденного материала, отсутствуют факты плагиата.                                                                                          | 5 баллов  |
| Содержание реферата соответствует заявленной в названии тематике; реферат оформлен в соответствии с общими требованиями написания реферата, но есть погрешности в техническом оформлении; реферат имеет чёткую композицию и структуру; в тексте реферата отсутствуют логические нарушения в представлении материала; в полном объёме представлены список использованной литературы, но есть ошибки в оформлении; реферат представляет собой самостоятельное исследование, представлен качественный анализ найденного материала, отсутствуют факты плагиата.                                                                                                                                    | 4 балла   |
| Содержание реферата соответствует заявленной в названии тематике; в целом реферат оформлен в соответствии с общими требованиями написания реферата, но есть погрешности в техническом оформлении; в целом реферат имеет чёткую композицию и структуру, но в тексте реферата есть логические нарушения в представлении материала; в полном объёме представлен список использованной литературы, но есть ошибки в оформлении; некорректно оформлены или не в полном объёме представлены ссылки на использованную литературу в тексте реферата; в целом реферат представляет собой самостоятельное исследование, представлен анализ найденного материала, отсутствуют факты плагиата.             | 3 балла   |
| Содержание реферата соответствует заявленной в названии тематике; в реферате отмечены нарушения общих требований написания реферата; есть погрешности в техническом оформлении; в целом реферат имеет чёткую композицию и структуру, но в тексте реферата есть логические нарушения в представлении материала; в полном объёме представлен список использованной литературы, но есть ошибки в оформлении; некорректно оформлены или не в полном объёме представлены ссылки на использованную литературу в тексте реферата; в целом реферат представляет собой достаточно самостоятельное исследование, представлен анализ найденного материала, присутствуют единичные случаи фактов плагиата. | 2 балла   |

## **5. Содержание оценочных средств промежуточной аттестации. Критерии оценивания**

Форма промежуточной аттестации по дисциплине – зачет.

Форма проведения зачета: устный ответ на два вопроса в билете.

Перечень вопросов и критерии оценивания ответов на вопросы в билете по темам дисциплины.

Перечень вопросов для подготовки к зачету:

Компетенции: ПК-1

1. Адсорбированное состояние, физическая адсорбция и хемосорбция, физические причины адсорбции, положение адсорбата на поверхности.
2. Уравнения Фика, математика диффузии. «Нормальные» величины предэкспоненциального множителя коэффициента диффузии.
3. Адсорбция как процесс переноса из газовой фазы на поверхность твердого тела, десорбция, как обратный процесс. Взаимодействие молекул, атомов и ионов с поверхностью твердого тела.
4. Метод концентрационных импульсов.
5. Механизмы растворения, растворы внедрения и замещения.
6. Влияние скорости адсорбции на проникновение водорода, определение коэффициента прилипания из экспериментов по проникновению.
7. Типы диффузионного массопереноса, движущие силы диффузии.
8. Случай «быстрой» диффузии в моделях выделения водорода из гидридов металлов, вырожденные задачи.
9. Диффузия в дефектных средах. Граничные задачи.
10. Общая краевая задача выделения водорода из гидридов металлов, уравнение типа Стефана.
11. Интегральный массоперенос, параллельные и последовательные процессы, понятие лимитирующего процесса.
12. Равновесие раствор-адсорбент, изостеры сегрегации, определение теплоты сегрегации.

Компетенции: ПК-2

1. Понятие о гидридах металлов, фаза раствора и гидрида, равновесие фаз, фазовая диаграмма, изотермы сорбции и десорбции.
2. Термодесорбционная спектроскопия, эксперимент, математика адсорбции и десорбции, методы определения кинетики и энергетики адсорбционно-десорбционных процессов
3. Процессы на границе раздела фаз раствора и гидрида, уравнение типа Стефана для движущейся границы, общая краевая задача.
4. Физические представления о процессах и явлениях, сопровождающих диффузию, типы ловушек и каналов переноса
5. Метод проницаемости: эксперимент и определение коэффициента диффузии в классическом диффузанте.
6. Изменение параметров решетки при внедрении диффузанта. Влияние диффузанта на массоперенос.
7. Методы исследования адсорбции.
8. Факторы, влияющие на кинетику выделения водорода из гидридов металлов.
9. «Нормальные» величины предэкспоненциальных множителей констант скоростей адсорбции и десорбции по теории переходного состояния.
10. Вырожденные задачи для выделения водорода из гидридов металлов.
11. Механизмы диффузии в металлах, полупроводниках и диэлектриках. Природа активационных барьеров для диффузионных перескоков, взаимодействие диффузанта с электронной подсистемой и упругая релаксация решетки.
12. Термодесорбционная спектроскопия, эксперимент, математика адсорбции и

десорбции, методы определения кинетики и энергетики адсорбционно-десорбционных процессов.

**Таблица 5. Критерии оценивания промежуточной аттестации в форме зачета**

| Критерий оценивания                                                                                                                                                                                                                                                                       | Баллы     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Обучающийся ответил на два вопроса в билете.<br>Продemonстрировал знания по формируемым компетенциям в полном объеме (приводились доводы и объяснения). Знания освоения компетенций выявлены.                                                                                             | 30 баллов |
| Обучающийся ответил на один вопрос в билете.<br>Продemonстрировал знания по формируемым компетенциям частично. Постиг смысл изучаемого материала (может высказать вербально, четко и ясно, или конструировать новый смысл, новую позицию). Знания освоения компетенций выявлены частично. | 15 баллов |
| Обучающийся не ответил на вопросы в билете.<br>Не может согласовать свою позицию или действия относительно обсуждаемой тематики. Знания освоения компетенций не выявлены.                                                                                                                 | 0         |