

# **МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

*Методические указания к практическим занятиям  
для студентов бакалавриата направления 22.03.02*

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
2022**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
Санкт-Петербургский горный университет

Кафедра металлургии

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

*Методические указания к практическим занятиям  
для студентов бакалавриата направления 22.03.02*

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ  
2022

УДК 669.2.001 (073)

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ:**

Методические указания к практическим занятиям / Санкт-Петербургский горный университет. Сост.: *Р.В. Куртенков, Е.В. Сизякова*. СПб, 2022. 66 с.

В методических указаниях к практическим занятиям подробно рассмотрены расчеты равновесных составов физико-химических систем на примере пиро-, гидро- и электрохимических процессов, рассмотрены подходы и расчеты кинетики процессов, а также практическое применение планирования многофакторного экспериментального исследования с использованием матриц полного и дробного факторного эксперимента.

Предназначены для обучающихся по направлению 22.03.02 «Металлургия»

Научный редактор д-р техн. наук *В.Н. Бричкин*

Рецензент к.т.н. *Ю.А. Савинова* (ООО «Институт Гипроникель»)

© Санкт-Петербургский  
горный университет, 2022

# 1 РАСЧЕТ СТАНДАРТНЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПИРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

К числу типичных реакций, которые определяют основные физико-химические превращения в пиromеталлургических процессах, относятся:

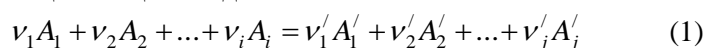
- реакции термического разложения карбонатов, сульфатов, некоторых оксидов, галогенидов и др.;

- окислительно-восстановительные и обменные реакции сульфидирования, галогенирования, карбидизирования, оксикарбидизирования и др., обеспечивающие выделения металлов в элементарном виде или переход их в форму соединений, удобных для последующей переработки;

- окислительно-восстановительные реакции выделения металлов в свободном состоянии с помощью углерода, водорода, углеводородных газов, других, более активных металлов.

Принципиальную возможность протекания реакции в желаемом направлении и степень превращения веществ можно оценить, исходя из расчетов изохорного потенциала  $\Delta F$  для реакций, протекающих при постоянном объеме и температуре или изобарного потенциала  $\Delta G$  – для реакций при постоянном давлении и температуре, что наиболее характерно для металлургических процессов.

Для реакции общего вида



значение изобарного потенциала можно выразить как

$$\Delta G_T = -RT \ln \left[ \frac{P_{A'_1}^{\nu'_1} P_{A'_2}^{\nu'_2} \dots P_{A'_j}^{\nu'_j}}{P_{A_1}^{\nu_1} P_{A_2}^{\nu_2} \dots P_{A_i}^{\nu_i}} \right]_{равн} + RT \ln \left[ \frac{P_{A'_1}^{\nu'_1} P_{A'_2}^{\nu'_2} \dots P_{A'_j}^{\nu'_j}}{P_{A_1}^{\nu_1} P_{A_2}^{\nu_2} \dots P_{A_i}^{\nu_i}} \right]_{исх} \quad (2)$$

где индексы «исх» и «равн» соответствуют исходному и равновесному состояниям системы.

Если все вещества, участвующие в реакции (1), находятся в стандартных состояниях, то есть конденсированные вещества в виде самостоятельных фаз, а каждое газообразное имеет парциальное давление 1 атм, то

$$\Delta G_T = \Delta G_T^0 = -RT \ln K_p \quad (3)$$

Необходимо отметить, что требование Международной системы единиц СИ выразить давление в паскалях вносит определенные осложнения в термодинамические расчеты. Действительно, все приводимые в справочниках стандартные термодинамические характеристики относятся к давлению 1 атмосфера и рассчитываемые по ним значения  $K_p$  также имеют размерность [атм<sup>n</sup>] где  $n$  – показатель степени, равный разности стехиометрических коэффициентов конечных и исходных газообразных реагентов. Таким образом, для получения парциальных давлений реагентов в паскалях рассчитанное по справочным данным, значение  $K_p$  необходимо умножить на  $(1,01325 \cdot 10^5)^n$ . В связи с этим при проведении расчетов удобнее использовать размерность [атм], а результаты расчетов переводить в размерность [Па].

Величина  $\Delta G_T^0$  – стандартный изобарный потенциал реакции – определяет ее термодинамическую вероятность: при  $\Delta G_T^0 < 0$  термодинамически возможно самопроизвольное протекание процесса, условие  $\Delta G_T^0 = 0$  соответствует состоянию термодинамического равновесия.

Знание стандартного изобарного потенциала реакции позволяет по уравнению (3) определять главную характеристику реакции – константу химического равновесия, рассчитать теоретический выход любого продукта, оценить оптимальные условия проведения процесса.

Расчет стандартного изобарного потенциала реакции обычно проводится на основе уравнения:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - \Delta S_T^0 \cdot T$$

с использованием приводимых в справочной литературе величин стандартных энтальпий образования  $\Delta H_{f,298}^0$ , стандартных энтропий  $S_{298}^0$ , энтальпий фазовых превращений  $\Delta H_{ф.л.}$  и теплоемкостей  $C_p$  веществ.

Если в интервале температур 298-Т реагирующие вещества претерпевают к фазовых превращений, то в общем случае выражения для расчетов  $\Delta H_T^0$  и  $\Delta S_T^0$  имеют вид

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{T_{\phi,n.1}} \Delta C_p' dT \pm \Delta H_{\phi,n.1} + \int_{T_{\phi,n.1}}^{T_{\phi,n.2}} \Delta C_p'' dT \pm \Delta H_{\phi,n.2} + \dots$$

$$\dots \pm \Delta H_{\phi,n.k} + \int_{T_{\phi,n.k}}^T \Delta C_p^{k/} dT \quad (5)$$

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T_{\phi,n.1}} \frac{\Delta C_p'}{T} dT \pm \frac{\Delta H_{\phi,n.1}}{T_{\phi,n.1}} + \int_{T_{\phi,n.1}}^{T_{\phi,n.2}} \frac{\Delta C_p''}{T} dT \pm \frac{\Delta H_{\phi,n.2}}{T_{\phi,n.2}} + \dots$$

$$\dots \pm \frac{\Delta H_{\phi,n.k}}{T_{\phi,n.k}} + \int_{T_{\phi,n.k}}^T \frac{\Delta C_p^{k/}}{T} dT \quad (6)$$

В приведенных уравнениях

$$\Delta H_{298}^0 = \left( \sum \nu \cdot \Delta H_{f,298}^0 \right)_{\text{кон}} - \left( \sum \nu \cdot \Delta H_{f,298}^0 \right)_{\text{исх}}; \quad (7)$$

$$\Delta S_{298}^0 = \left( \sum \nu \cdot S_{f,298}^0 \right)_{\text{кон}} - \left( \sum \nu \cdot S_{f,298}^0 \right)_{\text{исх}}; \quad (8)$$

$$\Delta C_p = \left( \sum \nu \cdot C_p \right)_{\text{кон}} - \left( \sum \nu \cdot C_p \right)_{\text{исх}} \quad (9)$$

Энтальпии фазовых превращений для продуктов реакции берутся со знаком, приводимым в справочной литературе. Для исходных веществ принимается противоположный знак.

Теплоемкости веществ в справочной литературе обычно приводятся в виде интерполяционных уравнений

$$C_p = a + bT + cT^{-2} \text{ или } C_p = a + bT + cT^2 \quad (10)$$

что позволяет, проведя интегрирование в общем виде, получить расчетные формулы для  $\Delta G_T^0$ . Формулы (5), (6) в случае нескольких фазовых превращений вызывают необходимость выполнения большого объема вычислений.

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{f,298}^0 + a(T_{\phi,n.1} - 298) + \frac{b}{2}(T_{\phi,n.1}^2 - 298^2) + c\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T_{\phi,n.1}}\right) + \Delta H_{\phi,n.1} + a'(T - T_{\phi,n.1}) + \frac{b'}{2}(T^2 - T_{\phi,n.1}^2) + c'\left(\frac{1}{T_{\phi,n.1}} - \frac{1}{T}\right) \quad (11)$$

$$S_T^0 = S_{298}^0 + a \ln \frac{T_{\phi,n.1}}{298} + b(T_{\phi,n.1} - 298) + \frac{c}{2}\left(\frac{1}{298^2} - \frac{1}{T_{\phi,n.1}^2}\right) + \frac{\Delta H_{\phi,n.1}}{T_{\phi,n.1}} + a' \ln \frac{T}{T_{\phi,n.1}} + b'(T - T_{\phi,n.1}) + \frac{c'}{2}\left(\frac{1}{T_{\phi,n.1}^2} - \frac{1}{T^2}\right) \quad (12)$$

При наличии нескольких фазовых переходов удобно производить расчет изменений энтальпий и энтропий путем разделения по точкам фазовых переходов всего температурного интервала на ряд участков, для которых справедливы уравнения

$$\Delta H_{T_2}^0 = \Delta H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (13)$$

$$S_{T_2}^0 = S_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT. \quad (14)$$

Для интервала от 298 К до точки первого фазового превращения расчетные формулы имеют вид

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{f,298}^0 + a(T - 298) + \frac{b}{2}(T^2 - 298^2) + c\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T}\right); \quad (15)$$

$$S_T^0 = S_{298}^0 + a \ln \frac{T}{298} + b(T - 298) + \frac{c}{2}\left(\frac{1}{298^2} - \frac{1}{T^2}\right). \quad (16)$$

Для интервала от точки первого фазового превращения до точки второго фазового превращения

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{\phi,n.1}^0 + a'(T - T_{\phi,n.1}) + \frac{b'}{2}(T^2 - T_{\phi,n.1}^2) + c'\left(\frac{1}{T_{\phi,n.1}} - \frac{1}{T}\right); \quad (17)$$

$$S_T^0 = S_{T_{\phi,n.1}}^0 + a' \ln \frac{T}{T_{\phi,n.1}} + b'(T - T_{\phi,n.1}) + \frac{c'}{2}\left(\frac{1}{T_{\phi,n.1}^2} - \frac{1}{T^2}\right). \quad (18)$$

и так далее

Расчитанные значения изменения изобарных потенциалов, участвующих в реакции веществ заносятся в таблицу, после чего удобно провести их суммирование согласно формулам типа (7-9) с учетом стехиометрических коэффициентов и принадлежности веществ к исходным или конечным. Результаты расчета могут быть оформлены графически в виде зависимости  $\Delta G_T^0 = f(T)$ .

По полученным значениям  $\Delta G_T^0$  согласно уравнению (3) рассчитываются значения  $K_p$ .

**Пример 1**

Определить давление диссоциации карбоната стронция и сульфида серебра при температурах 298, 400, 600 и далее через 200 К до температуры, при которой давление диссоциации равно 1 атм, считая, что конденсированные продукты существуют в виде самостоятельных фаз. Построить графики зависимостей изменения стандартных изобарных потенциалов реакций от температуры.

**Решение:**

Для рассматриваемых реакций



Газообразными продуктами являются углекислый газ или сера. Поскольку конденсированные продукты существуют в виде самостоятельных фаз, искомые давления диссоциации будут численно равны константам равновесия соответствующих реакций

$$K_{pa} = K_{p\text{CO}_2} \text{ и } K_{pb} = K_{p\text{S}_2}$$

Таким образом, решение задачи сводится к расчету изменения стандартных изобарных потенциалов реакций, связанных с константами равновесия уравнением  $\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p$ . Для расчета  $\Delta G_T^0$  необходимо прежде всего выписать из справочной литературы значения термодинамических функций участвующих в реакции веществ. Это удобно сделать в виде таблицы (пример заполнения смотри таблицу 1).



Таблица 1

## Справочные термодинамические характеристики веществ

Вещ- во	$\Delta H_{f,298}^0$ кДж/моль	$S_{298}^0$ Дж/моль· К	Коэффициенты урав- нения $C_p = a + bT + cT^2$ , Дж/К·моль			$T_{ф.л.}$ , К	$H_{ф.л.}$ , кДж/моль	Темпера- турный интервал, К
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$			
SrCO <sub>3</sub> тв. (α)	-1220,7	97,1	89,68	35,84	-14,22	1197	19,7	298-1197
SrCO <sub>3</sub> тв. (β)	–	–	142,4	–	–	разл.	–	1197- 1325
SrO кр.	-286	56,7	39,96	14,64	–	–	–	298-1273
CO <sub>2</sub> г.	-393,51	213,6	44,14	9,04	-8,53	–	–	298-2500
S <sub>2</sub> г.	-128,7	228,2	36,51	0,67	-3,77	–	–	298-3000

Следует обратить внимание, что для одного из рассматриваемых веществ – серы – во всем интервале температур принято газообразное состояние, хотя до температуры кипения 718 К сера существует как в твердом состоянии в виде двух модификаций  $\alpha$  – S (298-369 К) и  $\beta$  – S(369-392 К), так и в виде жидкости (392-718 К). Подобный прием часто используется в термодинамических расчетах для оценки реакций в широком интервале температур в том случае, если для гипотетических состояний имеются справочные данные.

При выполнении расчетов особое внимание необходимо обращать на температурные интервалы, в которых справочные данные для участвующих в реакции веществ достоверны. Предельная температура, для которой может быть проведен достоверный расчет характеристик реакции, определяется минимальным значением верхней границы температурных интервалов используемых справочных данных. Для реакции (а) предельная температура определяется границей температурного интервала теплоемкости оксида стронция (1270 К), для реакции (б) – сульфида серебра (850 К).

Расчет характеристик уравнений реакций (а, б) при различных температурах выполняется по формулам (11, 12, 15, 16). При расчете следует обратить внимание, что  $\Delta H_{f,298}^0$  обычно приводится в справочной литературе в размерности [кДж/моль], а коэффициенты  $a$ ,  $b$ ,  $c$  в [Дж/моль·К]. Так как удобнее получать величину  $\Delta H_T^0$  в [кДж/моль], то при расчете необходимо уменьшить порядок значе-

ний коэффициентов на три единицы, переводя их тем самым к размерности [кДж/моль·К]. Результаты вычислений удобно предоставлять в виде таблицы 2.

Таблица 2

Результаты расчета термодинамических характеристик реакции  $\text{SrCO}_3 \rightarrow \text{SrO} + \text{CO}_2$

Термодинамические параметры		Температура, К						
		298	400	600	800	1000	1200	1270
Sr CO <sub>3</sub>	$-\Delta H_T^0$ , кДж/моль	1220,7	1211,5	1191,2	1168,8	1144,8	1099,5	1089,5
	$S_T^0$ , Дж/моль·К	97,1	123,6	164,7	196,8	223,5	263,3	271,3
	$-\Delta G_T^0$ , кДж/моль	1249,6	1260,9	1290,0	1326,2	1368,3	1415,4	1434,2
Sr O	$-\Delta H_T^0$ , кДж/моль	592,4	587,6	577,4	566,8	555,8	544,5	540,6
	$S_T^0$ , Дж/моль·К	55,6	69,4	90,0	105,3	117,6	127,8	131,0
	$-\Delta G_T^0$ , кДж/моль	609,0	615,4	631,4	651,0	673,3	697,9	707,0
C O <sub>2</sub>	$-\Delta H_T^0$ , кДж/моль	393,8	389,7	380,7	370,9	360,7	350,0	346,2
	$S_T^0$ , Дж/моль·К	213,8	225,6	243,8	257,8	269,2	279,0	282,1
	$-\Delta G_T^0$ , кДж/моль	457,5	479,9	527,0	577,2	629,9	684,8	704,4
$\Delta G_T^0$ , кДж/моль		183,2	165,6	131,6	98,0	65,0	32,8	22,8
$-\ln K_p$		73,925	49,803	26,374	14,735	7,823	3,285	2,158
P <sub>CO<sub>2</sub></sub> , атм		$0,8 \cdot 10^{-32}$	$0,24 \cdot 10^{-21}$	$0,35 \cdot 10^{-11}$	$0,4 \cdot 10^{-6}$	$0,4 \cdot 10^{-3}$	0,038	0,115

Выполненный расчет (таблица 2) показывает, что в рассматриваемом интервале температур давление диссоциации не достигает 1 атмосферы. Однако экстраполяцией построенного графика зависимости  $\Delta G_T^0 = f(T)$  (рисунок 1) можно ориентировочно определить температуру, при которой P<sub>CO<sub>2</sub></sub>=1 атм. Расчет термодинамических

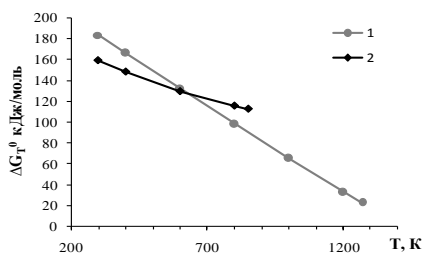


Рис.1. Температурная зависимость стандартного изобарного потенциала реакций:

характеристик для реакции (б) выполняется по аналогичной схеме, однако в том случае, когда стехиометрические коэффициенты отличны от единицы, для правильности выполнения расчетов необходимо предусмотреть введение значений стехиометрических коэффициентов при расчете. Результаты расчета для реакции (б) приведены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты расчета термодинамических характеристик реакции  $2\text{Ag}_2\text{S} \rightarrow 4\text{Ag} + \text{S}_2$

Термодинамические параметры		Температура, К				
		298	400	600	800	850
Ag <sub>2</sub> S	$\Delta H_T^0$ , кДж/моль	-31,8	-23,54	-4,01	19,94	26,62
	$S_T^0$ , Дж/моль·К	143,6	167,36	206,656	240,956	249,05
	$\Delta G_T^0$ , кДж/моль	-74,59	-90,48	-129,80	-175,90	-188,20
Ag	$\Delta H_T^0$ , кДж/моль	0	2,61	7,85	13,37	14,80
	$S_T^0$ , Дж/моль·К	42,70	50,20	60,83	68,76	70,50
	$\Delta G_T^0$ , кДж/моль	-12,72	-17,48	-28,65	-41,64	-45,12
S <sub>2</sub>	$\Delta H_T^0$ , кДж/моль	128,70	132,13	139,18	146,42	148,24
	$S_T^0$ , Дж/моль·К	228,20	238,07	252,35	262,76	264,98
	$\Delta G_T^0$ , кДж/моль	60,69	36,90	-12,23	-63,79	-76,99
$\Delta G_T^0$ , кДж/моль		158,98	147,93	132,60	121,60	119,00
P <sub>SO<sub>2</sub></sub> , атм		$1,30 \cdot 10^{-28}$	$4,86 \cdot 10^{-20}$	$2,86 \cdot 10^{-12}$	$1,15 \cdot 10^{-8}$	$4,87 \cdot 10^{-8}$

Результаты расчетов показывают, что в рассматриваемом интервале температур давления диссоциации сульфида серебра незначительны, что свидетельствует о его термической устойчивости.

**Пример 2.**

Рассчитать стандартный изобарный потенциал и давление  $SO_2$ , развиваемое при протекании в стандартных условиях реакции  $2Bi_2O_3 + Bi_2S_3 \rightarrow 6Bi + 3SO_2$  при температурах 298, 400, 600 и далее через 200 К. Построить график зависимости  $P(SO_2) = f(T)$  и по нему определить температуру, при которой может быть получен металл при внешнем давлении  $SO_2$ : 1, 10, 50 и 100 кПа.

**Решение:**

Расчет  $\Delta G_T^0$  производится методами, описанными в примере 1. Справочные значения термодинамических функций, участвующих в реакции и заносятся в таблицу 4

Таблица 4

Справочные термодинамические характеристики веществ

Вещество	$\Delta H_{f,298}^0$ кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К	Коэффициенты уравнения, $C_p = a + bT + cT^2$ Дж/моль·К			Т, К	$\Delta H_{ф.л.}$ кДж/моль	Температурный интервал
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$			
$Bi_2O_3$ тв. $\alpha$	- 571,1	150,8	103,58	33,49		978	58,9	298-978
$Bi_2O_3$ тв. $\beta$			148,54			1097	59,9	978-1097
$Bi_2S_3$ тв.	- 201,8	204,7	110,03	41,03		1040	78,3	298-1040
Bi тв.	0	56,7	18,8	22,61		544	10,9	298-544
Bi ж.			20,01	6,15	21,14			544-820
$SO_2$ г.	297,0	248,3	43,46	10,63	-5,95			298-1800

В данном случае доверительный интервал расчета ограничивается температурным интервалом уравнения теплоемкости для жидкого висмута. Расчеты термодинамических показателей выпол-

няется по формулам (11, 12, 15, 16) с учетом фазовых переходов. Константа равновесия рассчитывается из уравнения (3)

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT}$$

где  $\Delta G_T^0$  - стандартный изобарный потенциал, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К); T- температура процесса, К. Искомые численные значения давлений  $SO_2$  определяются из условия  $K_p = P_{SO_2}^3$

Таблица 5

**Результаты расчета термодинамических характеристик**

Термодинамические параметры	Температура процесса, К				
	298	400	600	800	820
$\Delta G_T^0$ , кДж/моль	280,4	222,4	61,6	-22,2	-85,0
$\sqrt[3]{K_p} = P_{SO_2}$ , атм	$4,4 \cdot 10^{-17}$	$2,09 \cdot 10^{-10}$	$1,63 \cdot 10^{-2}$	3,04	5,36

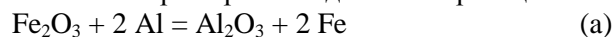
По результатам, выполненных расчетов строится график зависимости  $P_{SO_2} = f(T)$  (рисунок 2)

Согласно графической обработке выполненных расчетов искомые значения температур при которых может быть получен металл при внешнем давлении сернистого ангидрида 1, 10, 50, 100 кПа соответственно равны: 586; 647; 720; 752 К.

**Пример 3** Рассчитать стандартные изобарные потенциалы реакции восстановления  $Fe_2O_3$  алюминием и водородом при 298, 400 и далее через 200 К. Построить графики зависимости  $\Delta G_T^0 = f(T)$ . Для второй реакции определить соотношение компонентов в равновесной газовой фазе. Сделать вывод о возможности применения обоих восстановителей.

**Решение:**

Расчет термодинамических характеристик для представленных уравнений реакций производится методами описанными в примерах 1 и 2. Доверительный интервал расчета для обеих реакций:



ограничивается температурным интервалом значений теплоемкостей  $Fe_2O_3$ . Для  $H_2O$ , как и для  $S_2$  в примере 1, во всем интервале

температур принимаются значения для газообразного состояния. Соотношение  $H_2O$  и  $H_2$  в равновесной газовой фазе при каждой температуре рассчитывается в соответствии с выражением

$$K_p = \frac{P_{H_2O}^3 \cdot a_{Fe}^2}{P_{H_2}^3 \cdot a_{Fe_2O_3}},$$

откуда для стандартного состояния

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \sqrt[3]{K_p}$$

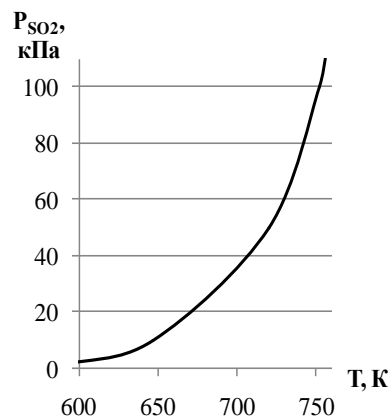


Рис. 2. Температурная зависимость давления  $SO_2$  развиваемого при протекании реакции в стандартных условиях

Результаты термодинамических расчетов сводится в таблицу 6.

Таблица 6

Результаты расчетов термодинамических характеристик реакций  $Fe_2O_3 + 2 Al = Al_2O_3 + 2 Fe$  и  $Fe_2O_3 + 3 H_2 = 2 Fe + 3 H_2O$

Температура, К	$\Delta G_T^0$ (а), кДж/моль	$\Delta G_T^0$ (б), кДж/моль	$K_p$ (б)	$P_{H_2O}/P_{H_2}$
298	-845,1	53,6	$4,03 \cdot 10^{-10}$	$7,38 \cdot 10^{-4}$
400	-840,9	39,8	$6,35 \cdot 10^{-6}$	$1,85 \cdot 10^{-2}$
600	-831,0	16,3	$3,81 \cdot 10^{-2}$	0,337
800	-819,5	-3,5	1,69	1,10

Температура, К	$\Delta G_T^0$ (а), кДж/моль	$\Delta G_T^0$ (б), кДж/моль	Кр (б)	$P_{H_2O}/P_{H_2}$
1000	-805,2	-22,7	15,34	2,48
1200	-787,8	-36,3	38,02	3,36
1400	-771,0	-51,7	84,91	4,40
1600	-754,1	-66,2	145	5,25
1750	-741,4	-76,9	197	5,82

Результаты выполненного расчета показываю, что восстановление  $Fe_2O_3$  алюминием весьма термодинамически вероятно во всем интервале температур, алюминий более сильный восстановитель, чем водород. Восстановление  $Fe_2O_3$  водородом становится термодинамически вероятно при температурах выше  $500^\circ C$

### Задачи для самостоятельной работы

1. Пользуясь справочными данными, определить в доверительном интервале температур для варианта А: при 298, 300 и далее через 200 К; для варианта Б: при 298, 400 и далее через 200 К стандартные изобарные потенциалы реакций термической диссоциации и давления диссоциации указанных ниже веществ, построить графики зависимости  $\Delta G_T^0 = f(T)$  и  $P = f(T)$ :

Вариант	1	2	3	4	5	6	7
Диссоциирующие вещества	$Ag_2CO_3$	$BaCO_3$	$CaCO_3$	$CdCO_3$	$FeCO_3$	$K_2CO_3$	$Li_2CO_3$
Вариант	8	9	10	11	12	13	14
Диссоциирующие вещества	$MgCO_3$	$MnCO_3$	$Na_2CO_3$	$PbCO_3$	$SrCO_3$	$ZnCO_3$	$Ag_2SO_4$
Вариант	15	16	17	18	19	20	21
Диссоциирующие вещества	$Al_2(SO_4)_3$	$BaSO_4$	$BeSO_4$	$CaSO_4$	$CdSO_4$	$CoSO_4$	$CuSO_4$
	$Al_2S_3$	$BaO$	$BeS$	$CaS$	$CdS$	$CoS$	$CuS$

2. Рассчитать в доверительном интервале температур стандартные изобарные потенциалы реакций типа:



б)  $Me'O + Me''S \rightarrow Me''O + Me'S$  при 298, 300 и далее через 200 К для указанных ниже веществ. Построить зависимости  $\Delta G_T^0 = f(T)$ . Для реакций типа (а) рассчитать  $P_{SO_2}$ , построить график зависимо-

сти  $P_{SO_2} = f(T)$  и определить по нему температуру, при которой возможно получение металла при внешнем давлении  $SO_2$ , равном 1, 10, 50, 100 кПа.

Вариант	1	2	3	4	5	6	7
Взаимодействующие вещества	Ag <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BeO	CaO	CdO	CoO	CuO
	Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	BeS	CaS	CdS	CoS	CuS
	FeS	FeS	FeS	FeS	FeS	FeS	FeS
Вариант	8	9	10	11	12	13	14
Взаимодействующие вещества	FeO	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	NiO	PbO	ZnO
	FeS	MgS	MnS	Na <sub>2</sub> S	NiS	PbS	ZnS
	NiS	FeS	FeS	FeS	FeS	FeS	FeS
Вариант	15	16	17	18	19	20	21
Взаимодействующие вещества	Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	BeS	CaS	CoS	CuS	MnS	Na <sub>2</sub> S
	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	BeSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	CoSO <sub>4</sub>	CuSO <sub>4</sub>	MnSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
	CuO	CuO	CuO	CuO	NiO	CuO	CuO

3. Рассчитать стандартные изобарные потенциалы реакций восстановления указанных ниже оксидов или сульфидов металлами и другими восстановителями. Построить графики зависимости  $\Delta G_T^0 = f(T)$ . В случае газообразных восстановителей рассчитать состав равновесных газовых фаз.

Вариант	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Восстанавливаемое вещество	Ag <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaO	BeO	CaO	CdO	CoO	CuO	FeO
Восстановитель	Ca	Ca	Ca	Ca	H <sub>2</sub>	Ca	Ca	Ca	Ca
	CO	CO	CO	CO	CO	CO	CO	CO	CO
Вариант	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Восстанавливаемое вещество	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	NiO	PbO	SrO	ZnO
Восстановитель	Ca	Ca	Ca	Ca	H <sub>2</sub>	Ca	Ca	Ca	Ca
	CO	CO	CO	CO	CO	CO	CO	CO	CO
Вариант	19	20	21	22	23	24	25	26	27
Восстанавливаемое вещество	Ag <sub>2</sub> S	CdS	CoS	CuS	FeS	NiS	PbS	Ag <sub>2</sub> S	NiS
Восстановитель	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Zn	Cu	Cu
	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Ni	Fe



## 2 РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В РАСТВОРАХ

В металлургической практике нередко приходится иметь дело с многокомпонентными растворами (расплавами) оксидов (шлаки), сульфидов (штейны), галогенидов (электролиты), иногда металлов. За счет взаимодействия между компонентами раствора термодинамические характеристики любого его компонента отличаются от термодинамических характеристик этого компонента при той же температуре, но в стандартном состоянии. Для расчета термодинамических характеристик реакций с участием компонентов растворов введено понятие термодинамической активности (далее просто активности) вещества в растворе.

Принято определение активности  $a_i$  как отношение давления насыщенного пара  $i$ -го компонента над раствором ( $p_i$ ) к давлению насыщенного пара этого компонента в стандартном состоянии ( $p_i^0$ ):

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^0}. \quad (19)$$

Это позволяет записать уравнение равновесия реакции (1) подставляя в соответствии с уравнением (19),  $p_i = a_i \cdot p_i^0$ , как

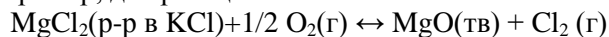
$$\begin{aligned} \Delta G_T &= -RT \ln \left[ \frac{p_{A_1}^{v_1'} p_{A_2}^{v_2'} \dots p_{A_j}^{v_j'}}{p_{A_1}^{v_1} p_{A_2}^{v_2} \dots p_{A_i}^{v_i}} \right] = \\ &= -RT \ln \left[ \frac{a_{A_1}^{v_1'} a_{A_2}^{v_2'} \dots a_{A_j}^{v_j'}}{a_{A_1}^{v_1} a_{A_2}^{v_2} \dots a_{A_i}^{v_i}} \right] - RT \ln K_p = 0, \end{aligned} \quad (20)$$

откуда

$$K_p = \frac{a_{A_1}^{v_1'} a_{A_2}^{v_2'} \dots a_{A_j}^{v_j'}}{a_{A_1}^{v_1} a_{A_2}^{v_2} \dots a_{A_i}^{v_i}}. \quad (21)$$

Уравнение (21), в котором, при постоянной температуре,  $K_p$  для любой реакции является строго определенной величиной, рассчитываемой по справочным данным, позволяет производить анализ изменений равновесных соотношений компонентов при изменении активности одного из них.

Например, для реакции



$$K_p = \frac{a_{\text{MgO}} \cdot a_{\text{Cl}_2}}{a_{\text{MgCl}_2} \cdot \sqrt{a_{\text{O}_2}}}$$

Для газообразных компонентов активности могут быть заменены парциальными давлениями над раствором. Активность MgO, существующего в виде самостоятельной твердой фазы, равна единице. Тогда

$$\frac{P_{\text{Cl}_2}}{\sqrt{P_{\text{O}_2}}} = K_p a_{\text{MgCl}_2},$$

и равновесный состав газовой фазы может быть рассчитан, если известна активность  $\text{MgCl}_2$  в растворе.

Активности могут быть определены следующими основными способами:

1. По данным о давлении насыщенного пара. В этом случае экспериментально определяются парциальные давления насыщенного пара компонента над раствором и в стандартном состоянии. Активность рассчитывается по уравнению (19).

2. По диаграмма плавкости. Для раствора, который при температуре ликвидуса ( $T$ ) находится в равновесии с индивидуальными кристаллами  $i$ -го компонента, справедливо уравнение

$$\left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_{nl}}{RT^2} - \frac{1}{RT^2} \int_T^{T_{nl}} (c_p^{\text{ж}} - c_p^{\text{тв}}) dT \quad (22)$$

где  $T_{nl}$ ,  $\Delta H_{nl}$  - соответственно температура и энтальпия плавления  $i$ -го компонента;  $c_p^{\text{ж}}$ ,  $c_p^{\text{тв}}$  - теплоемкости  $i$ -го компонента в жидком и твердом состоянии соответственно.

Интегрирование уравнения (22) при условии, что разность теплоемкостей не зависит от температуры, приводит к следующей зависимости

$$\ln a_i = \frac{\Delta H_{пл}}{R} \left( \frac{1}{T_{пл}} - \frac{1}{T} \right) - \frac{\Delta c_p}{R} \left( \ln \frac{T_{пл}}{T} - \frac{T_{пл} - T}{T} \right) \quad (23)$$

Активность компонента в растворе известного состава определяется при соответствующей этому составу температуре ликвидуса по справочным значениям  $T_{пл}$ ,  $\Delta H_{пл}$  и  $\Delta c_p$ , которая обычно рассчитывается при температуре плавления чистого компонента.

3. По данным изменения ЭДС гальванических цепей. Экспериментально измеряется ЭДС гальванических цепей, в которых токообразующим процессом является реакция образования компонента, активность которого подлежит определению. По результатам измерений ЭДС цепи, в которой электролитом является чистый компонент ( $E^0$ ), и ЭДС цепи, в которой электролитом является раствор этого компонента ( $E$ ), активность рассчитывается по уравнению

$$-(E - E^0)nF = RT \ln a, \quad (24)$$

где  $n$  – число эквивалентов, участвующих в процессе токообразования (равняется числу обменных электронов);  $F = 9,6482 \cdot 10^4$  Кл/моль – число Фарадея.

4. по данным исследования равновесия химической реакции. В этом случае экспериментально определяются равновесные характеристики химической реакции с участием компонента, находящегося в стандартном состоянии и в растворе, то есть решается задача, обратная поставленной выше.

### **Пример 1**

Определить содержание кислорода в равновесной газовой фазе при хлорировании закиси никеля в стандартных условиях и в расплаве  $\text{NiCl}_2 - \text{NaCl}$  при температуре ликвидуса последнего, используя полученные при исследовании диаграммы плавкости данные

$X_{\text{NiCl}_2}$ , мол. долей	0,686	0,640	0,609	0,576	0,528
$t_{\text{ликв}}$ , °C	814	769	704	638	534

и считая, что  $P_{\text{O}_2} + P_{\text{Cl}_2} = 1$  атм.

### Решение

Искомое содержание кислорода в равновесной газовой фазе для реакции  $\text{NiO} + \text{Cl}_2 = \text{NiCl}_2 + 1/2\text{O}_2$  можно найти из уравнения

$$K_p = \frac{a_{\text{NiCl}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{a_{\text{NiO}} P_{\text{Cl}_2}}$$

В стандартных условиях  $a_{\text{NiCl}_2} = a_{\text{NiO}} = 1$  и при  $P_{\text{O}_2} + P_{\text{Cl}_2} = 1$  атм.:

$$x_{\text{O}_2}^0 = \frac{P_{\text{O}_2}}{P_{\text{O}_2} + P_{\text{Cl}_2}} = P_{\text{O}_2} = 1 + \frac{1}{2K_p^2} - \sqrt{\left(1 + \frac{1}{2K_p^2}\right)^2} - 1.$$

В расплаве ( $\text{NiCl}_2 - \text{NaCl}$ )  $a_{\text{NiO}} = 1$ ,  $a_{\text{NiCl}_2} \neq 1$ , тогда

$$x_{\text{O}_2}^0 = P_{\text{O}_2} = 1 + \frac{a_{\text{NiCl}_2}}{2K_p^2} - \sqrt{\left(1 + \frac{a_{\text{NiCl}_2}}{2K_p^2}\right)^2} - 1$$

Таким образом, решение задачи сводится к определению  $K_p$  и  $a_{\text{NiCl}_2}$ . Константа равновесия рассчитывается методами, описанными ранее.

Активность хлорида никеля определяется из соотношения (23) с использованием справочных данных:  $T_{\text{пл}} = 1303$  К,  $\Delta H_{\text{пл}} = 77,5$  кДж/моль,  $c_p^{\text{мс}} = a + bT_{\text{мс}} + cT_{\text{мс}}^{-2}$ ,  $a = 70,35$ ,  $b = 13,23 \cdot 10^{-3}$ ,  $c = 4,98 \cdot 10^5$ ,  $c_p^{\text{жс}} = 100,48$  Дж/(моль·К). Результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7

Результаты расчетов к примеру 1

$x_{\text{NiCl}_2}$ , мол. долей	T, К	$\Delta G_{\text{T, К}}^0$ , кДж/моль	$K_p$	$a_{\text{NiCl}_2}$	$x_{\text{O}_2}^0$	$x_{\text{O}_2}$
0,686	1087	-1,7	1,20	0,248	0,444	0,814
0,640	1042	-4,2	1,61	0,174	0,543	0,898
0,609	977	-7,9	2,64	0,099	0,686	0,963
0,576	911	-11,5	4,53	0,052	0,802	0,989
0,528	857	-14,5	7,60	0,028	0,877	0,996

Анализ результатов расчетов (таблица 7) свидетельствует о том, что в случае хлорирования закиси никеля в расплаве  $\text{NiCl}_2 - \text{NaCl}$  равновесные содержания кислорода в газовой фазе значительно выше, чем при хлорировании при стандартных условиях. Это со-

ответствует положению о том, что при переходе одного из продуктов реакции в раствор вероятность протекания реакции возрастает.

### Пример 2

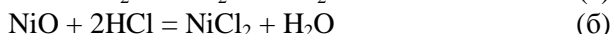
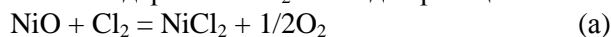
Определить равновесное содержание хлорирующего реагента в газовой фазе при хлорировании закиси никеля хлором и хлористым водородом при температуре 800 °С в стандартных условиях и в расплаве NiCl<sub>2</sub> – NaCl, используя данные электрохимических изменений в цепи Ni | NiCl<sub>2</sub> – NaCl | Cl<sub>2</sub> (С):

$x_{NiCl_2}$ , мол. долей	0,30	0,35	0,40
$E$ , В	0,833	0,808	0,783

и считая, что  $P_{O_2} + P_{Cl_2} = P_{H_2O} + P_{HCl} = 1$  атм.

### Решение:

Расчет равновесных содержаний Cl<sub>2</sub> и HCl для реакций:



может быть выполнен на основе уравнений:

$$K_{p_A} = \frac{a_{NiCl_2} P_{O_2}^{1/2}}{a_{NiO} P_{Cl_2}} \quad \text{и} \quad K_{p_B} = \frac{a_{NiCl_2} P_{H_2O}}{a_{NiO} P_{HCl}^2}.$$

В общем случае искомые величины, при условии  $P_{O_2} + P_{Cl_2} = P_{H_2O} + P_{HCl} = 1$  атм и  $a_{NiCl} = 1$ , будут определяться как

$$x_{Cl_2} = -\frac{a_{NiCl_2}}{2K_{p_A}^2} + \sqrt{\left(1 + \frac{a_{NiCl_2}^2}{2K_{p_A}^2}\right)^2} - 1,$$

$$x_{Cl_2} = -\frac{a_{NiCl_2}}{2K_{p_B}} + \sqrt{\left(1 + \frac{a_{NiCl_2}}{2K_{p_B}}\right)^2} - 1.$$

и решение задачи, как и в примере 1, сводится к определению  $K_p$  и  $a_{NiCl_2}$ . Расчет констант равновесия выполняется по методике указанной ранее. Расчетные значения констант равновесия для реакций (а) и (б) равны соответственно 1,316 и 0,279.

Активность хлорида никеля определяется из уравнения (24).

Для рассматриваемого случая токообразующей является реакция:



для которой  $n = 2$ , а по  $\Delta G_{1073}^0 = -142,7$  кДж/моль, рассчитанному вышеописанными методами

$$E_0 = -\frac{\Delta G_T^0}{nF} = \frac{145700}{2 \cdot 9,6485 \cdot 10^4} = 0,755B$$

где  $F$  – число Фарадея ( $9,6482 \cdot 10^4$  Кл/моль).

Приведенные в таблице 8 результаты вычислений свидетельствуют о том, что закись никеля в рассмотренных условиях может реально хлорироваться обоими хлорагентами, из которых в данных условиях более сильными является хлор, а переход продукта хлорирования в расплав повышает вероятность протекания реакции.

Таблица 8

Результаты расчета к примеру 2

$x_{NiCl_2}$	$a_{NiCl_2}$	$x_{Cl_2}^0$	$x_{Cl_2}$	$x_{HCl}^0$	$x_{HCl}$
0,30	0,185	0,524	0,313	0,814	0,548
0,35	0,318		0,214		0,640
0,40	0,546		0,338		0,729

### Задачи для самостоятельной работы

1. Определить содержание в равновесной газовой фазе газообразного продукта реакции хлорирования  $MeO$ : а) хлором; б) хлористым водородом; в стандартных условиях и в расплаве  $MeCl$ - $MeCl$  при температуре ликвидуса последнего, используя приведенные в таблице 9 результаты исследования диаграммы плавкости и считая, что газовая фаза состоит только из участвующих в реакции веществ при общем давлении 1 атм. Построить график зависимости

$$a_{MeCl_2} = f(x_{MeCl_2})|_{T_{ликв}}$$

Таблица 9

Результаты исследования диаграммы плавкости

№	Система	Температура ликвидуса системы ( $T_i$ , °C) при соответствующем содержании первично кристаллизующегося $MeCl_2$ ( $x_i$ , моль %)							
		$x_1$	$T_1$	$x_2$	$T_2$	$x_3$	$T_3$	$x_4$	$T_4$
1	$BaCl_2$ - $RbCl$	90	920	80	890	70	846	60	760
2	$BeCl_2$ - $NaCl$	95	399	85	388	75	353	65	314
3	$BeCl_2$ - $NaCl$	90	395	80	376	70	326	60	300
4	$CaCl_2$ - $NaCl$	90	719	80	676	70	620	60	552
5	$CaCl_2$ - $KCl$	95	753	90	728	85	698	80	664

Окончание таблицы 9

6	CoCl <sub>2</sub> -NaCl	98,5	712	93,6	680	82,7	630	71,8	548
7	CoCl <sub>2</sub> -NaCl	96,1	690	87,8	655	77,3	573	66,9	493
8	CoCl <sub>2</sub> -KCl	95	698	85	665	75	609	65	536
9	CoCl <sub>2</sub> -KCl	90	685	80	644	70	573	60	495
10	CoCl <sub>2</sub> -RbCl	95	704	85	662	75	601	65	528
11	CoCl <sub>2</sub> -RbCl	90	685	80	636	70	564	60	486
12	CoCl <sub>2</sub> -CsCl	95	720	90	696	85	674	80	648
13	MgCl <sub>2</sub> -NaCl	95	708	80	687	75	655	65	617
14	MgCl <sub>2</sub> -NaCl	90	700	80	673	70	634	60	594
15	MgCl <sub>2</sub> -KCl	90	683	85	652	80	621	75	580
16	MgCl <sub>2</sub> -RbCl	90	674	85	648	80	621	75	603
17	MgCl <sub>2</sub> -CsCl	95	693	90	674	85	647	80	617
18	FeCl <sub>2</sub> -NaCl	95	659	85	649	75	615	65	553
19	FeCl <sub>2</sub> -NaCl	90	653	80	642	70	584	60	518
20	FeCl <sub>2</sub> -KCl	95	661	85	620	75	573	65	494
21	FeCl <sub>2</sub> -KCl	90	638	80	598	70	545	60	439

2. Определить равновесное содержание хлорирующего реагента в газовой фазе при хлорировании: а) MeO хлором и хлористым водородом; б) MeO и Me хлористым водородом в стандартных условиях и в расплаве MeCl<sub>2</sub>-Me'Cl, используя приведенные в таблице 10 данные электрохимических измерений в цепи Me | MeCl<sub>2</sub>-Me'Cl | Cl<sub>2</sub> (С) при соответствующей температуре, и считая, что газовая фаза состоит только из участвующих в реакции веществ при общем давлении 1 атм.  $a_{MeCl_2} = f(x_{MeCl_2})$

Таблица 10

Данные электрохимических измерений в цепи  
Me | MeCl<sub>2</sub>-Me'Cl | Cl<sub>2</sub> (С)

№	Система	Т, К	Значения э.д.с., В (E <sub>i</sub> ) при содержании MeCl <sub>2</sub> (x <sub>i</sub> , моль %)							
			x <sub>1</sub>	E <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	E <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	E <sub>3</sub>	x <sub>4</sub>	E <sub>4</sub>
1	NiCl <sub>2</sub> -LiCl	973	0,1	1,088	2	0,963	10	0,883	25	0,822
2			0,3	1,043	5	0,920	15	0,857	30	0,806
3			0,7	1,007	7	0,902	20	0,838	35	0,784
4	NiCl <sub>2</sub> -LiCl	1073	0,1	1,078	2	0,940	10	0,853	25	0,780
5			0,3	1,028	5	0,895	15	0,823	30	0,763
6			0,7	0,988	7	0,876	20	0,800	35	0,741
7	NiCl <sub>2</sub> -NaCl	1073	0,1	1,132	0,7	1,092	5	0,993	10	0,947
8			0,3	1,172	2	1,043	7	0,972	15	0,912
9	NiCl <sub>2</sub> -NaCl	1173	0,1	1,172	2	1,020	10	0,914	25	0,822
10			0,3	1,117	5	0,965	15	0,878	30	0,797

Окончание таблицы 10

11			0,7	1,073	7	0,942	20	0,848	35	0,773
12	NiCl <sub>2</sub> - KCl	1073	0,1	1,301	2	1,162	10	1,060	25	0,957
13			0,3	1,250	5	1,108	15	1,023	30	0,923
14			0,7	1,212	7	1,087	20	0,989	35	0,882
15	NiCl <sub>2</sub> - KCl	1173	0,1	1,292	2	1,140	10	1,027	25	0,910
16			0,3	1,236	5	1,083	15	0,983	30	0,873
17			0,7	1,193	7	1,059	20	0,946	35	0,832
18	MnCl <sub>2</sub> - LiCl	973		3,304		3,237		3,200		3,184
19		1073	2,99	3,410	20	3,333	33,06	2,296	50,45	3,278
20		1173		3,517		3,439		3,393		3,373

### 3 РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Во многих случаях химические процессы, протекающие на поверхности твердой фазы, имеют электрохимическую природу.

Наблюдаемые гальванические микропары представлены катодными и анодными участками поверхности, замкнутыми между собой материалом твердой фазы – проводниками или полупроводниками электрического тока.

На катодных участках твердой фазы реализуется электрохимические процессы присоединения (ассимиляции) к катионам раствора или молекулам деполяризатора. В химическом отношении они сводятся к реакциям восстановления. На анодных участках идут реакции отдачи (десиммиляции) электронов от анионов раствора или материала твердой фазы и реализуются процессы окисления.

В простейшем случае роль катодов и анодов играют металлы. Наблюдаемые при этом явления характеризуются как процессы цементации. Металл  $Me_2$ , обладающий величиной потенциала  $\varphi_{Me_2}$  растворяясь цементирует металл  $Me_1$ , обладающий более высоким значением  $\varphi_{Me}$ . Количество образующихся продуктов реакций пропорционально количеству прошедшего электричества, а скорость реакции пропорциональна силе тока гальванической пары  $i$ .

Принципиальная возможность электрохимических процессов определяется величиной э.д.с., возникающего гальванического элемента  $E = \varphi_{Me_1} - \varphi_{Me_2}$  или в общем виде  $E = \varphi_k - \varphi_a$  где



$$\varphi_k = \varphi_k^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}, \quad (25)$$

$$\varphi_a = \varphi_a^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}. \quad (26)$$

$\varphi_k^0$  и  $\varphi_a^0$  - стандартные электрохимические потенциалы катодного и анодного участков;  $a_{ox}$  и  $a_{red}$  - активности окисленных и восстановленных форм реагентов соответственно.

Общую э.д.с. гальванического элемента  $E$  и электрохимические потенциалы отдельных электродов (систем)  $\varphi_k$  и  $\varphi_a$  часто называют окислительно-восстановительными потенциалами или редокс-потенциалами реакций и процессов.

Стандартные электродные потенциалы  $\varphi_k^0$  и  $\varphi_a^0$  могут быть рассчитаны по табличным термодинамическим данным. Это позволяет установить возможность, направление и условия электрохимических процессов, не прибегая к эксперименту. Так как максимальная полезная работа, проводимая гальваническим элементом (или отдельной электродной реакцией)  $A_{p,298}$ , отвечает приращению энергии Гиббса  $\Delta G_{298}^0$ , то основное расчетное соотношение имеет вид

$$A_{p,298}^0 = -\Delta G_{298}^0 = \frac{nF\varphi_{25}^0}{1000} = 96,485n\varphi_{25}^0 \quad (27)$$

где  $n$  – число электронов, участвующих в реакции;  $F$  – 96485 Кл – число Фарадея; 1000 – коэффициент перевода кулон-вольт в кДж.

Расчеты по уравнению (27) связаны с выбором определенной системы знаков. Для получения полярности  $\varphi_{25}^0$ , отвечающий европейской системе знаков, электродная реакция должна быть записана с участием электронов в левой части уравнения и получившийся знак числа электронов должен быть введен в коэффициент  $n$ .

В простейших случаях, например в процессах цементации, окисленными формами являются катионы раствора. Соответственно  $a_{ox}$  представляет собой активные концентрации реагирующих катионов. Восстановленными формами являются сами металлы. При монометалльных электродах  $a_{red} = 1$ . Поэтому

$$\varphi_k = \varphi_{Me_1}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me_1},$$

$$\varphi_a = \varphi_{Me_2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me_2},$$

что дает

$$E = \varphi_k - \varphi_a = \varphi_{Me_1}^0 - \varphi_{Me_2}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me_1}}{a_{Me_2}}.$$

В более сложных системах значения электродных потенциалов определяются активностями окисленных и восстановленных форм реагентов электролита и свойствами материала электродов. В электрохимическом отношении роль сопутствующих реагентов проявляется главным образом в явлениях деполяризации, облегчающих ассимиляцию электродов в катодных процессах и отдачу электронов на анодных участках. Катодные и анодные процессы весьма разнообразны, их возможные сочетания приводят к различным технологическим вариантам, поэтому целесообразно рассмотреть электродные реакции в отдельности.

Для определения константы равновесия электрохимических реакций ( $K_p$ ) необходимо предложить гальванический элемент, в котором протекает данная реакция. При равновесии в цепи ЭДС равна нулю, следовательно, потенциалы электродов, образующих гальванический элемент, равны. Поэтому, с учетом уравнения Нернста, можно записать

$$\frac{RT}{nF} = \ln K = \varphi_{пр}^0 - \varphi_{лев}^0$$

и затем решить это уравнение относительно  $K_p$ .

**Катодные деполяризаторы.** В химическом отношении все катодные деполяризаторы являются окислителями и в ходе катодных реакций изменяют свой состав до восстановленных форм. Они характеризуются более электроположительными значениями редокс-потенциала  $\varphi_k$ , способствующими продвижению общего электрохимического акта. Простейшие системы из катионов и атомов одного металла отвечают известным технологическим вариантам обычного электролиза, цементации, автоклавного восстановления металлов и др. В более сложных случаях окислителями являются

$\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  или другие компоненты раствора. Восстановление этих деполяризаторов может протекать непосредственно в растворе, и тогда необходимость в катодной поверхности определяется лишь особенностями анодного окисления. Но во всех этих случаях величина возникающего катодного потенциала определяется уравнением (25).

Например, при окислении ионами трехвалентного железа  $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$  величина редокс-потенциала системы  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  характеризуется уравнением

$$\varphi_k = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} = 0,771 + 0,0002T \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (28)$$

где  $a_{\text{Fe}^{3+}}$  и  $a_{\text{Fe}^{2+}}$  - активности ферри- и ферросолей.

В кислых средах изменение кислотности раствора мало меняет активности и потому величина редокс-потенциала почти не зависит от величины рН. В слабокислых средах имеет место гидролиз феррисолей. Поэтому величина  $a_{\text{Fe}^{3+}}$  определяется растворимостью осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Так как, например, при 298,15 К произведение активностей  $S_a = a_{\text{Fe}^{3+}} a_{\text{OH}^-}^3 = 1 \cdot 10^{-37,4}$ , то

$$a_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{S_a}{a_{\text{OH}^-}^3} = \frac{S_a a_{\text{H}^+}^3}{K_\omega^3} = \frac{10^{-37,4} a_{\text{H}^+}^3}{10^{-13,9973}} = 10^{4,591} a_{\text{H}^+}^3$$

Подставляя это значение  $a_{\text{Fe}^{3+}}$  в уравнение (28), получим

$$\varphi_k = 1,043 - 0,178 \cdot pH - 0,0592 \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$$

В нейтральных средах гидролизуют соли закисного железа. Аналогично  $S_a = a_{\text{Fe}^{2+}} a_{\text{OH}^-}^2 = 1 \cdot 10^{-15,0}$

$$a_{\text{Fe}^{2+}} = \frac{S_a a_{\text{H}^+}^2}{K_\omega^2} = \frac{10^{-15,0} a_{\text{H}^+}^2}{10^{-13,9973}} = 10^{12,994} a_{\text{H}^+}^2,$$

$$\varphi = 0,273 - 0,0592 pH.$$

Из анализа рассмотренных равновесий следует, что деполяризация ионами трехвалентного железа быстро снижается при  $pH > 2$  (рисунок 3). В кислых растворах наблюдаемые величины редокс-

потенциалов также сравнительно невелики, но вместе с тем вполне достаточны для окисления многих цветных металлов и их сульфидов. Согласно уравнению (28), они увеличиваются при снижении концентрации ферроионов, чего практически можно достигнуть за счет интенсивной аэрации раствора.

Катодная деполяризация ионами двухвалентной меди  $\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$  во многом аналогична предыдущему случаю. Статический потенциал этой реакции определяется выражением

$$\varphi_k = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}} = 0,153 + 0,0002T \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^+}} \quad (29)$$

где  $a_{\text{Cu}^{2+}}$  и  $a_{\text{Cu}^+}$  - активности купри- и купросолей.

В сульфатных средах вследствие диспропорционирования зарядов в реакции  $2\text{Cu}^+ = \text{Cu}^0 + \text{Cu}^{2+}$  наблюдаемые концентрации купроионов очень малы, и статический редокс-потенциал достигает значений простого медного электрода ( $\varphi_{25}^0 = 0,337\text{В}$ ). Он еще более увеличивается при окислении купроионов кислородом или, например, при связывании купроионов во вторичные медные сульфиды или растворимые комплексные соединения. В противоположность этому образование гидратов меди делает потенциал менее благородным.

Катодная деполяризация молекулярным кислородом в кислых ( $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e = 2\text{H}_2\text{O}$ ) и щелочных ( $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$ ) средах характеризуется потенциалом ионизации молекулярного кислорода

$$\begin{aligned} \varphi &= 1,229 + \frac{RT}{4F} \ln a_{\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^4 = \\ &= 1,229 + 0,00005 \cdot T \cdot \lg P_{\text{O}_2} - 0,0002 \cdot T \cdot pH \end{aligned} \quad (30)$$

и при 298,15 К

$$\varphi_{25} = 1,229 + 0,0148 \lg P_{\text{O}_2} - 0,0590 pH$$

где  $P_{\text{O}_2}$  - давление кислорода, атм.

Как следует из представленных уравнений повышение давления кислорода на один порядок увеличивает равновесный потенциал восстановления на 0,00005 Т В (или на 0,0148 В при 25 °С), а

повышение кислотности среды на 0,0592 В/рН. Из этого следует, что изменение кислотности раствора является более эффективным средством, чем изменение давления кислорода.

Статический потенциал ионизации кислорода намного благороднее потенциалов систем  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  и  $Cu^{2+}/Cu^+$ . Это приводит к обманчивому представлению о кинетическом преимуществе реакций первого типа. В действительности, реакции восстановления кислорода протекают с огромной химической поляризацией, что намного смещает наблюдаемый динамический потенциал в электроотрицательную сторону. Он становится ниже потенциалов железа и меди уже при плотности тока около  $0,01 \text{ А} \cdot \text{м}^{-2}$ . Это обстоятельство предопределяет ступенчатый механизм всего окисления: сравнительно медленную стадию взаимодействия молекулярного кислорода в общем объеме раствора, с последующим более быстрым окислением, например сульфидов, промежуточными продуктами - катионами железа и меди.

Наиболее энергичным технологическим реагентом является газообразный хлор ( $\varphi^\circ=1,360 \text{ В}$ ). Гипотетически он способен окислять воду с выделением молекулярного кислорода.

**Анодные реакции.** Они заключаются в отдаче электронов от ионов (молекул) реагирующего материала и всегда имеют более низкие значения редокс-потенциала, обеспечивающие образование соответствующих гальванических пар. В химическом отношении все анодные реакции отвечают процессам окисления.

Простейшими примерами анодных процессов являются реакции ионизации металлических атомов. Они отвечают известным технологическим операциям химического растворения металлов в кислотах и щелочах, анодного растворения при электролитическом рафинировании металлов и др.

Более сложные анодные реакции наблюдаются при ионизации водорода, сернистого газа и окиси углерода - восстановителей, широко применяемых при автоклавном выделении металлов.

Согласно уравнению (26), окислительно-восстановительный потенциал реакции ионизации газообразного водорода ( $H_2-2e = 2H^+$ )

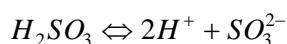
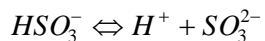
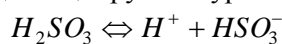
$$\varphi = 0,000 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{a_{H_2}} = -0,000 \text{ В} \lg P_{H_2} - 0,0002 \text{ В} \cdot \text{рН} \quad (31)$$

а при 298,15 К

$$\varphi = -0,0296 \lg P_{H_2} - 0,0592 pH$$

Желательному снижению редокс-потенциала водорода способствует повышение давления газа и величин рН среды. Изменение давления водорода на один порядок смещает потенциал водорода на 0,0296 В, а изменение кислотности среды на 0,0592 В/рН. Соответственно, изменение давления водорода менее эффективно, чем изменение кислотности среды.

Растворяясь в воде, сернистый газ образует слабую сернистую кислоту. Последняя диссоциирует по уравнениям



Со значением констант диссоциации  $K_1 = 1,3 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_2 = 5,0 \cdot 10^{-6}$  и  $K_{\text{общ}} = 6,5 \cdot 10^{-8}$  при 298,15 К. Сернистый газ окисляется по электрохимической реакции взаимодействия сульфит-ионов и воды согласно уравнению  $SO_3^{2-} + H_2O - 2e = SO_4^{2-} + 2H^+$ . Ей отвечает изменение энергии Гиббса -20,0 кДж/моль. Соответственно стандартный электрохимический потенциал этой реакции

$$\varphi^0 = -\frac{1000 \Delta G_{298}^0}{nF} = \frac{-1000 \cdot 20,0}{-2 \cdot 96485} = 0,104 \text{ В}.$$

В нестандартных условиях окисление сульфит-иона характеризуется значениями равновесного потенциала

$$\varphi = 0,104 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{SO_4^{2-}} \cdot a_{H^+}^2}{a_{SO_3^{2-}}^2 \cdot a_{H_2O}}$$

где  $a_{SO_3^{2-}} = \frac{K_{\text{общ}} a_{H_2SO_3}}{a_{H^+}^2}$ .

Так как в кислых средах доля диссоциированных молекул  $H_2SO_3$  раствора сравнительно невелика, то активность сернистой кислоты можно считать пря пропорциональной давлению сернистого газа. Поэтому, при 298,15 К

$$a_{SO_3^{2-}} = \frac{6,5 \cdot 10^{-8} P_{SO_2}}{a_{H^+}};$$

$$\begin{aligned} \varphi &= 0,104 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{a_{SO_4^{2-}} a_{H^+}^4}{6,5 \cdot 10^{-8} P_{SO_2}} = \\ &= 0,388 + 0,0296 \lg a_{SO_4^{2-}} - 0,0296 \lg P_{SO_2} - 0,1184 pH \end{aligned}$$

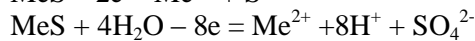
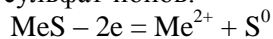
В щелочных средах сульфит соли практически полностью диссоциированы и потому  $a_{SO_4^{2-}} \approx P_{SO_2}$

Соответственно

$$\begin{aligned} \varphi &= 0,104 + \frac{0,0592}{2} \lg \frac{a_{SO_4^{2-}} a_{H^+}^4}{P_{SO_2}} = \\ &= 0,104 + 0,0296 \lg a_{SO_4^{2-}} - 0,0296 \lg P_{SO_2} - 0,0592 pH \end{aligned}$$

Как следует из полученных данных, сернистый газ является сравнительно слабым восстановителем. Его реакционная способность усиливается с увеличением давления  $SO_2$  и ростом pH, причем, как и в предыдущих случаях, изменение pH сказывается более эффективно, чем изменение давления.

В кислых и нейтральных средах электрохимическое окисление сульфидов протекает по реакциям с образованием элементарной серы и сульфат-ионов:



Значения родокс-потенциалов этих реакций

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{Me^{2+}} = \varphi^0 + 0,00017 \lg a_{Me^{2+}} \quad (32)$$

$$\varphi_{25} = \varphi^0 + 0,0296 \lg a_{Me^{2+}} \text{ и}$$

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{8F} \ln a_{Me^{2+}} a_{H^+}^2 a_{SO_4^{2-}} = \varphi^0 + 0,00007 \lg a_{Me^{2+}} a_{H^+}^8 a_{SO_4^{2-}} \quad (33)$$

$$\varphi_{25} = \varphi^0 + 0,0074 \lg a_{Me^{2+}} + 0,074 \lg a_{SO_4^{2-}} - 0,0592 pH$$

могут быть определены экспериментально или рассчитаны по термодинамическим данным.

Расчетный способ заключается в вычисления энергии Гиббса реакций, стандартного электрохимического потенциала по уравнению (27) и определении наблюдаемого редокс- потенциала по уравнению (25) и (26).

В обоих технологических вариантах термодинамическая способность сульфидов к окислению возрастает в ряду Cu-Pb-Cd-Zn-Ni-Co-Fe-Mn. Из уравнений (32) и (33) также следует, что редокс-потенциалы окисления сульфидов до элементарной серы не зависят от значений pH среды. Потенциалы окисления сульфидов до сульфат-ионов энергично снижаются с уменьшением кислотности. Относительному продвижению реакции окисления до сульфат-ионов способствует повышение температуры, а продвижению реакции окисления до элементарной серы - повышение концентрации сульфат ионов.

Селективное растворение сульфидов при окислении до элементарной серы более вероятно, чем при окислении до сульфат-ионов. Эти и другие выводы облегчают выбор оптимальных технологических режимов.

**Пример 1.**

Раствор сульфата меди с начальной концентрацией 1 моль/л, обрабатывают водородом при 450 К и давлении водорода 1 МПа. При этом медь восстанавливается до металлического состояния. Найти предельное (равновесное) содержание меди в конечном растворе.

**Решение.**

Процесс протекает по общему уравнению  $Cu^{+}+H_2 = Cu^0+2H^{+}$  со стадиями на катоде  $Cu^{2+}+2e = Cu^0$  и на аноде  $H_2 - 2e = 2H^{+}$ . Так как остаточное содержание меди в растворе незначительно, то содержание регенерированной серной кислоты, в растворе, соотносительно со стехиометрией, принимаем равным 1 моль/л.

Активность серной кислоты при 298,15 К 0,132

$$a_{H_2SO_4} = 0,132, \text{ а при } 450 \text{ К } a_{H_2SO_4} = \frac{0,132 \cdot 0,7723}{0,5098} = 0,200 \text{ в соответствии с температурным изменением коэффициента } A \text{ в уравнении Дебая – Гюккеля.}$$

в соответствии с температурным изменением коэффициента  $A$  в уравнении Дебая – Гюккеля.



Редокс-потенциал катодной и анодной стадий по уравнению (25) и (31) соответственно

$$\varphi_k = 0,337 + \frac{0,0002 \cdot 450}{2} \lg \frac{a_{CuSO_4}}{1} = 0,337 + 0,045 \lg a_{CuSO_4}$$

$$\varphi_a = -0,0001 \cdot 450 \cdot \lg 9,87 + 0,0002450 \lg 0,200 = -0,108 \text{ В,}$$

где  $9,87 \text{ атм} = 1 \text{ МПа}$ ,  $-\lg 0,200 = pH = 0,70$ .

В конечном (равновесном) состоянии  $\varphi_k = \varphi_a$  и

$0,337 + 0,045 \lg a_{CuSO_4} = -0,108$  откуда  $a_{CuSO_4} = 10^{-9,89}$ . Коэффициент активности сульфата меди в конечном растворе

$$m = \frac{10^{-9,89}}{0,07} = 10^{-8,74} \text{ моль/л}$$

### Пример 2

Никелевый концентрат флотации фанштейна, состоящий из  $Ni_3S_2$ , выщелачивают раствором, содержащим 0,1 моль/л кислоты и 0,01 моль/л сульфата железа. Давление кислорода 1 МПа. Оценить окислительную способность реагентов при 298,15 К.

### Решение

Определяем характеристики катодных процессов. В кислых растворах ферроионы окисляются кислородом сравнительно медленно. Принимаем соотношение концентраций  $[Fe^{3+}]:[Fe^{2+}] = 1$ . По уравнению (25) редокс-потенциал железной системы

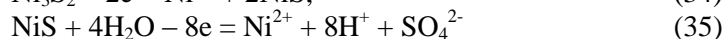
$$\varphi_k = 0,71 + 0,0002 \cdot 298,15 \cdot \lg \frac{\gamma_{Fe^{3+}} \cdot 0,005}{\gamma_{Fe^{2+}} \cdot 0,005} = 0,771 \text{ В,}$$

где  $\gamma_{Fe^{3+}} / \gamma_{Fe^{2+}} \approx 1$ .

Заданной кислотности отвечает активность  $a_{H_2SO_4} = 0,0265$  и  $pH = 1,58$ .

По уравнению (30) катодный потенциал кислорода равен  $\varphi_k = 1,229 + 0,00005 \cdot 298,15 \cdot \lg 9,87 - 0,0002 \cdot 298,15 \cdot 1,58 = 1,15 \text{ В}$ , где  $9,87 = 1 \text{ МПа}$ .

Растворение хизлевудита протекает по стадиям:



Используя табличные значения констант термодинамических величин, находим изменение энергии Гиббса реакции (62)

$$\Delta G_{298} = -45,1 + 2(-79,5) + 197,1 = -7,0 \text{ кДж}$$

и по уравнению (27) ее стандартный электрохимический потенциал

$$\varphi^0 = -\frac{\Delta G_{298}^0}{96,485 \cdot n} = -\frac{-7,0}{-96,485 \cdot 2} = -0,036 \text{ В.}$$

По уравнению (26)  $\varphi_a = -0,036 + 0,0296 \lg a_{Ni^{2+}}$ . Л.А. Синев показал, что в данном случае активность никеля в растворе определяется растворимостью миллерита. Так как  $a_{Ni^{2+}} a_{S^{2-}} = S_a = 10^{-21,03}$ , а  $a_{S^{2-}} a_{H^+}^2 / a_{H_2S} = a_{S^{2-}} a_{H^+}^2 / P_{H_2S} = 10^{-19,91}$ , то

$$a_{Ni^{2+}} = \frac{10^{-21,03}}{a_{S^{2-}}} = \frac{10^{-21,03} a_{H^+}^2}{10^{-19,91} \cdot P_{H_2S}} = \frac{10^{-1,12} a_{H^+}^2}{P_{H_2S}}$$

и

$$\varphi_a = -0,036 + 0,0296 \cdot \lg \frac{10^{-1,12} \cdot a_{H^+}^2}{P_{H_2S}} \approx -0,0296 \lg P_{H_2S} - 0,0592 pH$$

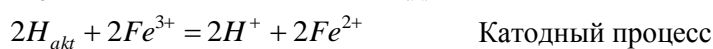
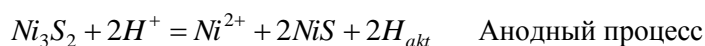
Следовательно, при  $P_{H_2S} = 1$  атм хизлевудит выполняет функции своеобразного водородного электрода.

Редокс-потенциал реакции (35) рассчитываем по уравнению (33), используя константы стандартных электрохимических потенциалов

$$\begin{aligned} \varphi_a &= -0,310 + 0,000025 \cdot 298,15 \lg a_{Ni^{2+}} a_{H^+}^8 a_{SO_4^{2-}} = \\ &= 0,310 + 0,0074 \lg a_{Ni^{2+}} a_{SO_4^{2-}} - 0,0592 \cdot 1,58 = \\ &= 0,216 + 0,0074 \lg a_{Ni^{2+}} a_{SO_4^{2-}} = 0,216 + 0,0148 \lg \gamma \pm m_{NiSO_4} \end{aligned}$$

где  $pH = 1,58$  – показатель кислотности раствора

Результаты расчета (рис. 17) показывают, что развитие реакции (34) более предпочтительно, чем реакции (35) и что оптимальные условия окисления хизлевуда ферри-ионами отвечают значениям pH начала гидратообразования, т.е. pH около 2. Так как хизлевудит выполняет функции водородного электрода; то вероятный механизм окисления- следующий:



### Задачи для самостоятельной работы

1. Рассчитайте стандартный потенциал электродной реакции:  
 $Cu^{2+} + e = Cu^+$  из величин стандартных потенциалов  
 $\varphi_{Cu^{2+}/Cu}^0 = 0,337B$  и  $\varphi_{Cu^+/Cu}^0 = 0,521B$ .

2. Рассчитайте стандартный потенциал электродной реакции  
 $Sn^{4+} + 4e = Sn$  из величин стандартных потенциалов  
 $\varphi_{Sn^{4+},Sn^{2+}/Pt}^0 = 0,150B$  и  $\varphi_{Sn^{2+}/Sn}^0 = 0,140B$ .

3. Рассчитайте стандартный потенциал  $\varphi_{Ti^{2+}/Ti}^0$  по величинам стандартных потенциалов  $\varphi_{Ti^{3+}/Ti}^0 = -1,208B$  и  $\varphi_{Ti^{3+},Ti^{2+}/Pt}^0 = -0,369B$ .

4. Рассчитать константу равновесия реакции  
 $Sn^{2+} + 2Fe^{3+} = Sn^{4+} + 2Fe^{2+}$   
 при 25 °C, если  $\varphi_{Sn^{2+},Sn^{4+}/Pt}^0 = 0,150B$  и  $\varphi_{Fe^{2+},Fe^{3+}/Pt}^0 = 0,771B$ .

5. Рассчитать константу равновесия реакции  
 $H_3AsO_4 + 2I^- + 2H^+ = HAsO_2 + I_2 + 2H_2O$   
 при 25 °C. В какой среде можно применять эту реакцию для количественного определения арсенатов?

6. Рассчитайте энтальпию реакции  $Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$ , протекающей в элементе Даниэля - Якоби, и максимальную полезную работу, совершаемую при 25 °C, если ЭДС элемента при температурах 273,15 и 276,15 К соответственно равна 1,0960 и 1,0961 В. В первом приближении принять, что энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры.

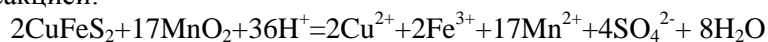
7. Зависимость ЭДС от температуры для элемента, в котором протекает реакция  $Zn + Hg_2SO_4 = ZnSO_4 + 2Hg$ , выражается уравнением:

$$E = 1,4328 - 1,19 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 288,15) - 7 \cdot 10^{-6} \cdot (T - 288,15)^2, \text{ В.}$$

Запишите схему элемента, уравнения электродных процессов и уравнение Нернста для ЭДС цепи. Рассчитайте  $\Delta_r G$ ,  $\Delta_r S$  и  $\Delta_r H$  при

303,15 К. Какое количество теплоты выделится (или поглотится) при обратимом и изотермическом протекании реакции в элементе?

8. Халькопиритный концентрат выщелачивают, применяя в качестве окислителя пиролюзит. Технологический процесс описывается реакцией:



Дать анализ электрохимического механизма выщелачивания и предложить оптимальные условия операции. Расчеты выполнить применительно к  $T = 298,15 \text{ К}$ .

#### 4 ФОРМАЛЬНОЕ КИНЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Большинство кинетических процессов относится к разряду гетерогенных, то есть протекающих на границе раздела фаз. Поэтому их кинетическое описание, в отличие от гомогенных реакций, должно включать площадь поверхности раздела фаз. Обычно для аналитического описания зависимости степени протекания гетерогенной реакции от продолжительности реагирования используется дифференциальное уравнение

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(T)S(\alpha)c^n, \quad (36)$$

где  $\alpha$  – степень реагирования, выражаемая обычно в долях единиц;  $\tau$  – время;  $k$  – константа скорости реакции;  $T$  – температура;  $S(\alpha)$  – площадь поверхности раздела фаз, на которой протекает взаимодействие;  $c$  – концентрация реагента, изменяющаяся во времени;  $n$  – порядок реакции по реагенту.

Зависимость  $S(\alpha)$  обычно настолько сложна, что уравнение (36) не удастся решить в явном виде относительно  $\alpha$ . Поэтому для аналитического описания кинетики гетерогенных процессов используются не требующие знания зависимости  $S(\alpha)$  полуэмпирические методы, из которых наиболее часто используется уравнение Ерофеева-Колмогорова

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n} \quad (37)$$

*Пример.*

С использованием уравнения Ерофеева-Колмогорова составить кинетическое описание процесса хлорирования  $\text{La}_2\text{O}_3$  смесью  $\text{Cl}_2 + \text{CO}$  по экспериментальным данным

Температура процесса, °С	Значения $\alpha$ при различной температуре			
	5 мин	10 мин	30 мин	50 мин
350	0,53	0,58	0,66	0,697
400	0,66	0,72	0,808	0,84
500	0,84	0,89	0,945	0,962

Определить величину энергии активации реакции и вероятный режим ее протекания.

**Решение.**

Константы  $k$  в уравнении Ерофеева-Колмогорова удобно определять как коэффициенты уравнения прямой линии, получаемого после двукратного логарифмирования уравнения (37):

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = n \ln \tau + \ln k. \quad (38)$$

Значения  $n$  и  $\ln k$  могут быть найдены как методом наименьших квадратов, так из графика  $\ln[-\ln(1-\alpha)] = f(\ln \tau)$ . Последний вариант наименее точен, но наиболее прост: на графике зависимости  $\ln[-\ln(1-\alpha)] = f(\ln \tau)$  (рисунок 3) величине  $\ln k$  соответствует значение  $\ln[-\ln(1-\alpha)]$  при  $\ln \tau$ , то есть отрезок, отсекаемый продолжением прямой на оси ординат. Значение  $n$  определяется как тангенс угла наклона прямой с учетом масштабов по осям.

В рассматриваемом случае значение  $n$  для всех температур одинаково (прямые параллельны):  $n = 0,21$ . Значение  $k$  для температур 350, 400, 500 °С равны соответственно 0,538; 0,787; 1,221.

Значение кажущейся энергии активации процесса ( $E$ ) также может быть определено из графика зависимости  $\ln k = f(1/T)$  в соответствии с уравнением:

$$k = k_0 \cdot e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}, \quad (39)$$

которое после логарифмирования имеет вид:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}. \quad (40)$$

Таким образом, величина  $-E/R$  определяется как тангенс угла наклона прямой (рисунок 4) с учетом масштабов по осям. Для рассматриваемого случая  $-E/R = -2500$ , откуда  $E = 20,8$  кДж/моль. Значение  $k_0$  может быть найдено из уравнения (40).

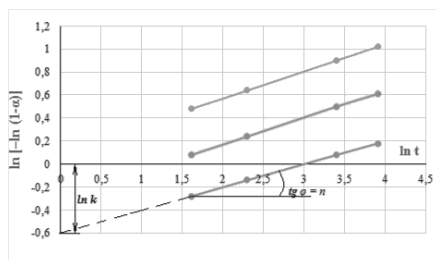


Рис. 3. Вспомогательный график для определения констант  $k$  и  $n$  в уравнении Ерофеева-Колмогорова

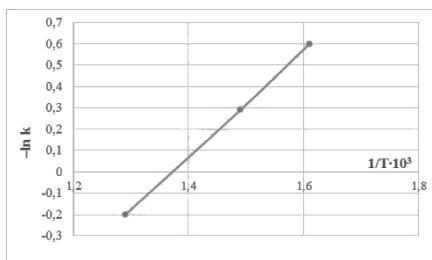


Рис. 4. Вспомогательный график для определения кажущейся энергии активации

В соответствии принятыми представлениями о соотношении режима протекания процесса и значения кажущейся энергии активации: при  $E < 40$  кДж/моль – диффузионный  $E > 80$  кДж/моль – кинетический режим; рассматриваемый процесс протекает в диффузионном режиме.

Кинетическое описание процесса будет иметь вид:

$$\alpha = 1 - \exp\left[-31 \exp\left(-\frac{2500}{T}\right) t^{0,21}\right]$$

#### **Задачи для самостоятельной работы**

С использованием уравнения Ерофеева-Колмогорова составить кинетическое описание процесса по приведенным экспериментальным данным. Построить график  $\alpha = f(T)$ , нанеся на него экспериментальные точки и кривые, рассчитанные по полученному кинетическому описанию. Сделать вывод о соответствии полученного кинетического описания экспериментальным данным. По значению кажущейся энергии активации определить вероятный режим протекания процесса. И дать рекомендации по его интенсификации.

1. Выщелачивание халькозина ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) в аммиачном водном растворе

Температура процесса, °С	Значения $\alpha$ при различной температуре			
	10 мин	20 мин	30 мин	45 мин
50	0,11	0,24	0,35	0,5
75	0,15	0,3	0,44	0,61
100	0,27	0,51	0,68	0,84

## 2. Окисление сульфида никеля ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) кислородом воздуха

Температура процесса, °С	Значения $\alpha$ при различной температуре			
	10 мин	20 мин	40 мин	60 мин
760	0,06	0,089	0,12	0,15
800	0,177	0,245	0,345	0,4
830	0,57	0,71	0,84	0,9

## 3. Восстановление оксида цинка (II) оксидом углерода

Температура процесса, °С	Значения $\alpha$ при различной температуре			
	2 мин	4 мин	6 мин	8 мин
780	0,05	0,099	0,14	0,18
840	0,12	0,24	0,34	0,44
920	0,22	0,42	0,56	0,67

## 4. Взаимодействие гидро-алюмосиликата натрия с углекислым кальцием

Температура процесса, °С	Значения $\alpha$ при различной температуре			
	30 мин	60 мин	90 мин	120 мин
900	0,28	0,36	0,42	0,459
1000	0,42	0,51	0,57	0,61
1100	0,63	0,73	0,79	0,83

## 5. Выщелачивание хизлевудита ( $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) в аммиачном водном растворе

Температура процесса, °С	Значения $\alpha$ при различной температуре			
	15 мин	30 мин	45 мин	60 мин
50	0,34	0,49	0,59	0,66
75	0,4	0,56	0,66	0,73
100	0,51	0,68	0,78	0,84

## 5 МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАБОТКА ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

Теория планирования эксперимента формулирует приемы и способы оптимальной организации исследовательской работы. Овладение основами теории эксперимента и практическими приемами

ее использования повышает эффективность работы исследователя, позволяет с наименьшими затратами решать многие практически важные исследовательские задачи: построение по опытным данным математической модели объектов, оптимизацию процессов, проверку различных предположений.

Принятие проектных решений в любой отрасли промышленности и оценка их качества в основном осуществляются на основании данных эксперимента.

Экспериментом называют целенаправленное воздействие на объект исследования с целью получения о нем достоверной информации.

Планирование эксперимента – это средство построения математических моделей различных процессов с целью повышения эффективности экспериментальных исследований: сокращения времени и средств на проведение эксперимента, повышения достоверности результатов исследования.

Основой теории планирования эксперимента является математическая статистика, так как результаты эксперимента могут рассматриваться как случайные величины или случайные процессы.

### **5.1 ПОЛНЫЙ ФАКТОРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ. ПЛАНИРОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА**

Основной целью проведения современного эксперимента является разработка математической модели, адекватно описывающей процесс и позволяющей осуществлять управление производством.

При планировании эксперимента исследователь должен:

- обеспечить высокую надежность и четкость интерпретации результатов экспериментальных исследований;
- составить четкую и последовательную логическую схему построения всего процесса исследования;
- максимально формализовать процесс разработки модели и сопоставления экспериментальных данных различных опытов одного и того же объекта исследований с целью широкого применения электронно-вычислительных средств.

Всем требованиям отвечают **статистические методы планирования эксперимента**. Статистические методы планирования активного эксперимента являются одним из эмпирических способов



получения математического описания статистики сложных объектов исследования, то есть уравнения связи отклика объекта и независимых управляемых входных переменных (факторов). При этом математическое описание представляется в виде полинома

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=j}^k b_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \dots, \quad (41)$$

где  $Y$  – функция отклика;

$X_1, X_2, \dots, X_k$  – факторы исследуемого процесса.

*Первый этап исследования* – составление **плана эксперимента**, который определяет расположение экспериментальных точек в  $k$ -мерном факторном пространстве, иначе говоря, условия для всех опытов, которые необходимо провести. Обычно план эксперимента задается в виде **матрицы планирования**, каждая строка которой определяет условия опыта, а каждый столбец – значения контролируемых и управляемых параметров в исследуемом процессе, то есть значения факторов, соответствующих условию опыта. В последний столбец матрицы заносят значения функции отклика, полученные экспериментальным путем в каждом опыте, проведенным в соответствии с условиями, указанными в строках матрицы планирования эксперимента.

Первый шаг – *выбор центра плана*, то есть точки, соответствующей начальному значению всех используемых в эксперименте факторов ( $x_{10}, x_{20}, \dots, x_{k0}$ ), в окрестностях которой в дальнейшем ставится серия планируемых опытов. Начальным значениям факторов будет соответствовать начальное значение функции отклика  $y_0$ . Центр плана обычно выбирается на основе априорных сведений о процессе. Если же их нет, то обычно в качестве центра плана принимается центр исследуемой области.

Второй шаг – *задание интервала варьирования*. Значения факторов в каждом опыте, в случае применения матрицы планирования эксперимента, отличается от начального их значения  $x_{i0}$  на величину интервала  $\Delta x$ . Одним из важнейших предварительных условий успешного проведения эксперимента с целью разработки математической модели, адекватной исследуемому процессу, является выбор оптимальной величины  $\Delta x$ . Обычно интервал варьирования

выбирают в пределах 0,05 ... 0,3 от диапазона варьирования исследуемого фактора.

Третий шаг – для удобства обработки результатов опытов, проводится *преобразование значений управляемых переменных* (учитываемых в эксперименте факторов  $x_i$ ) *к безразмерным величинам*

$$x_{i0} = \frac{(x_i - x_{i0})}{\Delta x_i} \quad (42)$$

где  $x_{i0}$  – базовое или начальное значение  $i$ -го фактора в центре плана;  $\Delta x_i$  – значение интервала варьирования по  $i$ -му фактору;  $x_i$  – текущее значение  $i$ -го фактора.

**Пример** Пусть базовое значение температуры подложки – одного из факторов исследуемого процесса получения резистивных пленок рения равно  $x_{10}=300\text{C}$ . При этом шаг варьирования по этому фактору  $\Delta x_1=500\text{C}$ . Варьирование значений фактора относительно его базового значения проводится на двух уровнях (рисунок 4).

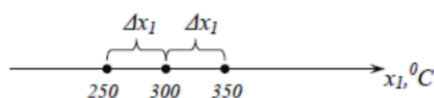


Рис. 4. Результаты пошагового варьирования фактора

Переходя от абсолютных значений рассматриваемого фактора к безразмерным его значениям, получим для верхнего уровня рассматриваемого фактора  $x_{10} = (x_1 - x_{10})/\Delta x_1 = (350-300)/50 = +1$ , для нижнего –  $x_{10} = (250-300)/50 = -1$ .

Таким образом, в безразмерной системе координат верхний уровень фактора при проведении эксперимента равен +1, а нижний –1. Координаты центра плана равны нулю и совпадают с началом координат. При составлении матрицы планирования эксперимента верхний и нижний уровни переменных для упрощения записи можно заменять символами (+) и (-).

*Второй этап исследования.* Разработку модели процесса следует проводить по принципу «от простого – к более сложному». В соответствии с этим принципом, планирование эксперимента начинают с предположения, что имитируемая модель исследуемого процесса является линейной и в соответствии с (41) имеет вид полинома 1-го порядка

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=j}^k b_{ij} X_i X_j. \quad (43)$$

Если после обработки и анализа результатов эксперимента выяснится, что сделанное предположение о линейности модели является ошибочным, то переходят к планированию эксперимента из предположения, что эта модель может быть представлена полиномом 2-го порядка и так далее до тех пор, пока не будет разработана адекватная исследуемому процессу математическая модель.

Начнем рассмотрение наиболее распространенных статистических методов планирования экспериментов с полного факторного эксперимента.

**Полным факторным экспериментом** (ПФЭ) называется эксперимент, реализующий все возможные неповторяющиеся комбинации уровней  $n$  независимых управляемых факторов, каждый из которых варьируют на двух уровнях. В этом случае учитывается влияние на функцию отклика исследуемого процесса не только каждого рассматриваемого в эксперименте фактора в отдельности, но и их взаимодействий. Первоначально рассмотрим случай воздействия на функцию отклика  $Y$  двух факторов  $X_1$  и  $X_2$ . В соответствии с принципом «от простого к более сложному» предположим, что модель исследуемого процесса является линейной и в соответствии с (43) имеет вид

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2, \quad (44)$$

где  $b_0$  – значение функции отклика  $Y$  в центре плана;  $b_1, b_2$  – характеризуют степень влияния факторов  $X_1, X_2$  на функцию отклика  $Y$  (чем он больше по сравнению с другими коэффициентами, тем более весомый вклад в изменение функции отклика вносит данный фактор);  $b_{12}$  – характеризует весомость влияния взаимодействия 1-го и 2-го факторов на функцию отклика исследуемого процесса.

Все возможные комбинации для двух факторов ( $k=2$ ), варьируемых на двух уровнях, будут исчерпаны, **если мы поставим четыре опыта. Опытные точки расположатся в вершинах квадрата**, центр которого совпадает с центром плана (рисунок 5). Каждому из этих четырех опытов будет соответствовать свое значение функции отклика в зависимости от четырех различных сочетаний двух значений варьируемых в данном эксперименте факторов. Построим

матрицу планирования ПФЭ для рассматриваемого случая и с учетом предполагаемой модели (44) исследуемого процесса.

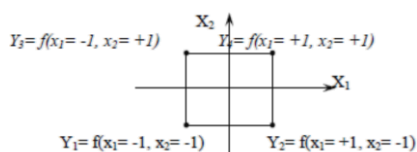


Рис.5. Расположение экспериментальных точек для двух независимых факторов, варьируемых на двух уровнях

Первый столбец матрицы представляет собой нумерацию опытов. Нумерация факторов осуществляется произвольно и в каждом конкретном случае определяется самим исследователем.

Во втором столбце приводятся значения фиктивной переменной  $x_0 = +1$ , соответствующей коэффициенту  $b_0$ .

В последующих столбцах приводятся безразмерные символы, соответствующие верхнему и нижнему уровням варьирования факторов и их взаимодействий.

При построении матрицы планирования ПФЭ существует следующее правило: *первая строка матрицы в столбцах, соответствующих рассматриваемым в эксперименте факторам, заполняется безразмерным символом, соответствующим нижнему уровню значений фактора в эксперименте, то есть символом (-); продолжение заполнения столбца, соответствующего первому по порядку фактору, проводится последовательным чередованием противоположных знаков (безразмерных значений уровней варьирования фактора); все последующие столбцы, соответствующие другим пронумерованным по порядку факторам, заполняются с частотой смены знака вдвое меньшей, чем для предыдущего столбца.*

Заполнение столбцов, учитывающих взаимодействие факторов, производится как результат перемножения знаков соответствующих факторов в каждой строке.

В последний столбец матрицы заносятся экспериментальные значения функции отклика, полученные в результате проведения каждого опыта. Матрица планирования для двух факторов приведена в таблице 11, ее называют матрицей планирования ПФЭ типа  $2^2$  (два фактора варьируются на двух уровнях).

Матрица планирования ПФЭ типа  $2^2$ 

Номер опыта	$x_{06}$	$x_{16}$	$x_{26}$	$x_{16}x_{26}$	$Y_\xi$
1	+	-	-	+	$Y_1$
2	+	+	-	-	$Y_2$
3	+	-	+	-	$Y_3$
4	+	+	+	+	$Y_4$

Если в эксперименте используются три фактора, а предполагаемая математическая модель линейна, то она соответствует виду

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3. \quad (45)$$

При варьировании каждым из трех факторов ( $k=3$ ) на двух уровнях число опытов  $N$  будет составлять  $N=2^3=8$ . В этом случае опытные точки располагаются в вершинах куба, центр которого находится в начале координат  $(0,0,0)$  (рисунок 6). Матрица планирования ПФЭ составляется по описанным ранее правилам, и будет иметь следующий вид (таблица 12).

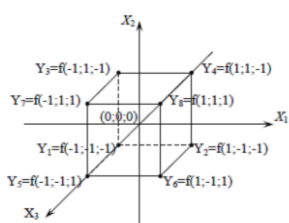


Рис.6. Расположение экспериментальных точек в плане, соответствующем полиному 1-го порядка для трех независимых переменных

Таблица 12

Матрица планирования ПФЭ типа  $2^3$ 

Номер опыта	$X_{06}$	$X_{16}$	$X_{26}$	$X_{36}$	$X_{16}X_{26}$	$X_{16}X_{36}$	$X_{26}X_{36}$	$X_{16}X_{26}X_{36}$	$Y_\xi$
1	+	-	-	-	+	+	+	-	$Y_1$
2	+	+	-	-	-	-	+	+	$Y_2$
3	+	-	+	-	-	+	-	+	$Y_3$
4	+	+	+	-	+	-	-	-	$Y_4$

Окончание таблицы 12

Номер опыта	$X_{06}$	$X_{16}$	$X_{26}$	$X_{36}$	$X_{16}X_{26}$	$X_{16}X_{36}$	$X_{26}X_{36}$	$X_{16}X_{26}X_{36}$	$Y_\xi$
5	+	-	-	+	+	-	-	+	$Y_5$
6	+	+	-	+	-	+	-	-	$Y_6$

7	+	-	+	+	-	-	+	-	Y7
8	+	+	+	+	+	+	+	+	Y8

Руководствуясь приведенным ранее правилом можно построить матрицу и для большего числа рассматриваемых в эксперименте факторов, число опытов в которой равно

$$N = 2^k, \quad (46)$$

где  $k$  – число учитываемых в эксперименте факторов.

Но выражение (46) справедливо только для линейной модели, соответствующей полиному 1-го порядка (43), когда варьирование по каждому фактору достаточно проводить на двух уровнях.

При статистическом методе планирования эксперимента существует правило – **число уровней варьирования, учитываемых в эксперименте факторов, должно быть, по крайней мере, на единицу больше порядка полинома, для построения которого планируется эксперимент.** Планирование эксперимента началось с предположения, что математическая модель исследуемого процесса соответствует полиному 1-го порядка, поэтому достаточно проводить варьирование каждого из  $k$  факторов на двух уровнях, а необходимое число проводимых опытов можно определить с помощью выражения (46).

Если анализ результатов эксперимента показывает, что линейная модель, соответствующая полиному первого порядка (43) не адекватна исследуемому процессу, то переходят к планированию и проведению следующего эксперимента исходя уже из предположения, что математическая модель соответствует полиному следующего порядка и так далее. Но при планировании эксперимента, основанного на математической модели, например, соответствующей полиному второго порядка

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=j}^k b_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=j}^k b_{ijj} X_i^2 X_j^2 \quad (47)$$

Необходимо обеспечить варьирование по каждому из факторов уже на трех уровнях. Тогда необходимое число опытов, которое нужно провести в эксперименте, должно быть не менее  $N=3^k$ , для полинома третьего порядка  $N=4^k$  и так далее.

*Достоинства* многофакторного планирования ПФЭ:

1 – Опытные точки находятся в оптимальном положении, то есть математическое описание исследуемого процесса оказывается более точным, чем при проведении опытов в точках, расположенных каким-либо другим образом.

2 – Планирование и проведение ПФЭ сравнительно просто, что объясняет его широкое применение на практике.

3 – Все факторы и соответственно коэффициенты полинома оцениваются независимо друг от друга, что обеспечивается независимостью и ортогональностью столбцов матрицы планирования.

#### **Проведение эксперимента**

Проведение эксперимента должно обеспечить сведение к минимуму влияния случайных параметров исследуемого процесса на функцию отклика.

С целью уменьшения их влияния на конечный результат эксперимента, необходимо придерживаться следующих требований:

– предусмотреть проведение нескольких параллельных опытов при одних и тех же условиях, предусмотренных соответствующей строкой матрицы планирования (номером опыта);

– необходимо рандомизировать неконтролируемые параметры процесса, то есть обеспечить их взаимную компенсацию.

Для выполнения первого требования должно быть предусмотрено проведение не менее двух параллельных опытов ( $n = 2$ ), а для более высокой достоверности результатов их число увеличивают. В этом случае результаты  $n$  параллельных опытов для каждой строки матрицы планирования усредняют и при анализе результатов эксперимента используют именно усредненное значение функции отклика, соответствующие условиям опыта и подсчитываемое по следующей формуле:

$$\bar{Y}_{\xi} = \frac{\sum_{i=1}^n Y_{\xi i}}{n} \quad (48)$$

где  $\xi = 1, n$  – номер опыта по порядку, установленному первым столбцом матрицы;  $i$  – номер параллельного опыта в ее строке;  $y_{\xi i}$  – значение функции отклика, соответствующее  $i$ -му параллельному опыту в  $\xi$ -м номере опыта;  $n$  – число параллельных опытов.

Для выполнения второго требования порядок реализации условий опыта, предусмотренный первым столбцом матрицы, должен быть рандомизирован. Для этого перед непосредственной реализацией плана эксперимента для каждой из  $n$  серий опытов обычно с помощью таблицы случайных чисел определяется последовательность опытов на исследуемом объекте.

### Обработка и анализ результатов эксперимента

Обработка и анализ результатов ПФЭ предусматривает следующий порядок их проведения:

1. Оцениваются дисперсии среднего арифметического в каждой строке матрицы по формуле

$$S_{\zeta}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_{\zeta i} - \bar{Y}_{\zeta})^2}{(n-1)} \quad (49)$$

2. Проверяются однородности дисперсий. Так как даже одна грубая ошибка может исказить результаты исследования, проведенного при небольшом числе экспериментов, то необходим контроль воспроизводимости результатов исследования, который осуществляется с помощью критерия Кохрена. Подсчитывают параметр

$$G = \frac{\max_{\zeta} S_{\zeta}^2}{\sum_{\zeta=1}^N S_{\zeta}^2} \quad (50)$$

то есть вычисляют отношение максимального значения изменчивости (максимального значения дисперсии, определенного по (49)) среди  $N$  опытов к сумме изменчивостей во всех  $N$  опытах. Найденное по (1.10) наибольшее экспериментальное значение  $G$  сравнивают с критическим (табличным) его значением  $G_{кр}$ .

Критическое значение  $G_{кр}$  представляет собой максимально возможное значение параметра  $G$ , при котором гипотеза о воспроизводимости эксперимента еще может считаться справедливой. В этом случае максимальная изменчивость функции отклика, полученная в результате проведения  $n$  параллельных опытов, не отличается от ожидаемой среди  $N$  опытов. Задаваясь определенным значением коэффициента риска  $\beta$ , значение  $G_{кр}$  определяют в столбце таблицы



А3 приложения А, соответствующем числу параллельных опытов (n) и строке, соответствующей числу номеров опытов (N).

Если  $G \leq G_{кр}$ , то «подозрительное» максимальное значение изменчивости не является «инородным», а представляет собой результат случайного рассеяния исследуемой функции отклика, то есть эксперименты воспроизводимы и их результаты можно использовать для оценки коэффициентов регрессии.

Если  $G > G_{кр}$ , то эксперименты не воспроизводимы, то есть неконтролируемые и неуправляемые факторы создают на выходе слишком большой уровень «шума». Необходимо проверить следующую точку (имеющую второе по величине значение  $S_{\xi_2}$ ) и так далее, то есть нужно выявить все точки, в которых эксперимент невоспроизводим. При этом можно увеличить число параллельных опытов.

3. Создается математическая модель объекта с проверкой статистической значимости коэффициентов полинома. После выполнения ПФЭ осуществляют независимую оценку коэффициентов полинома по следующей формуле:

$$b_i = \frac{\left( \sum_{\zeta=1}^N X_{i\zeta} \bar{Y}_{\zeta} \right)}{N} \quad (51)$$

где  $X_{i\zeta}$  принимает значения +1 или -1 в соответствии с матрицей планирования.

В числителе (51) фактически стоит сумма средних значений выходного параметра по всем опытам с учетом уровня независимой переменной  $X_i$  в  $\zeta$ -м опыте. По формуле (51) можно найти также коэффициенты  $b_{ij}$  при произведениях факторов  $X_i X_j$  ( $i \neq j$ ). Значения этих коэффициентов показывают уровень влияния эффекта взаимодействия факторов  $X_i$  и  $X_j$ .

После вычисления коэффициентов оценивается их значимость для определения степени влияния различных факторов на выходной параметр (функцию отклика). Основой оценки значимости является сопоставление абсолютного значения, например, коэффициента  $b_i$  и дисперсии ошибки его определения  $S^2\{b_i\}$ . В этом случае с помощью t-критерия (критерия Стьюдента) проверяется гипотеза о незначимости рассматриваемого коэффициента, то есть гипотеза о

том, что  $b_i=0$  (проверка нуль-гипотезы). Значение параметра определяется по формуле:

$$t_i = \frac{|b_i|}{\sqrt{S^2\{b\}}} \quad (52)$$

При ортогональном планировании эксперимента дисперсии ошибок определения каждого из коэффициентов равны между собой

$$S^2\{b\} = \frac{S^2\{Y\}}{nN} \quad (53)$$

Дисперсия воспроизводимости  $S^2\{Y\}$  оценивается по формуле

$$S^2\{Y\} = \frac{\sum_{\zeta=1}^N S_{\zeta}^2}{N} \quad (54)$$

*Коэффициент  $b$  признается значимым, если  $t$  для числа степеней свободы  $v=N(n-1)$  больше или равен  $t_{кр}$  ( $t \geq t_{кр}$ ), найденному по таблице А1 приложения А для заданного значения коэффициента риска  $\beta$ . В случае  $t < t_{кр}$ , коэффициент признается незначимым.*

Статистическая незначимость коэффициента  $b_i$  может быть вызвана следующими обстоятельствами:

– уровень базового режима по данной переменной  $X_{0i}$  (или по произведению переменных) близок к точке частного экстремума:

$$b_i \approx \frac{\partial Y(X_0)}{\partial X_i} = 0;$$

– интервал варьирования  $\Delta X_i$  переменной выбран слишком малым;

– данный фактор (взаимодействие факторов) не оказывает влияния на значение выходного параметра.

Так как применение ортогональных планов дает возможность оценивать значения всех коэффициентов независимо друг от друга, тогда если один или несколько коэффициентов окажутся незначимыми, то они могут быть отброшены без пересчета остальных. Отбросив незначимые коэффициенты, получим уточненную имитационную модель в виде полинома, представляющую зависимость выходного параметра от технологических факторов.

4. Проверяется адекватность. Математическая модель должна достаточно верно качественно и количественно описывать свойства исследуемого явления, то есть она должна быть адекватна. Это значит, что в некоторой подобласти, в которую входят и координаты выполненных опытов, предсказанное с помощью модели значение отклика не должно отличаться от фактического более чем на некоторую заранее заданную величину. Для проверки адекватности достаточно оценить отклонение предсказанного имитационной моделью значения выходного параметра  $Y_{\zeta t}$  от результатов эксперимента  $\bar{Y}_{\zeta}$  в точке  $X_{\zeta}$  факторного пространства. Оцениваем дисперсию адекватности по формуле

$$S_{ad}^2 = \frac{\left[ \sum_{\zeta=1}^N (\bar{Y}_{\zeta} - Y_{\zeta t})^2 \right]}{(N - d)} \quad (55)$$

где  $d$  – число членов аппроксимирующего полинома.

Если не превышает дисперсии опыта  $S^2\{Y\}$  ( $S_{ad}^2 \leq S^2\{Y\}$ ), то полученная математическая модель адекватно представляет результаты эксперимента; если  $S_{ad}^2 > S^2\{Y\}$ , то проверка гипотезы об адекватности проводится с помощью F-критерия (критерия Фишера) при  $v_{ad}=N-d$  и  $v=N(n-1)$ .

$$F = \frac{S_{ad}^2}{S^2\{Y\}} \quad (56)$$

если  $F \leq F_{кр}$ , то модель признается адекватной.

Очевидно, что такая проверка возможна, если  $v_{ad} > 0$ , так как при  $N=d$  не остается степеней свободы для проверки нуль-гипотезы об адекватности. В этом случае можно провести косвенную проверку адекватности, поставив ряд экспериментов в центре плана. Различие между средним значением выходной величины, полученной в этих экспериментах, и свободным членом линейного уравнения может дать представление об адекватности модели. Если это различие незначимо, то можно предположить, что модель адекватна.

При отрицательном результате проверки адекватности (модель недостаточно верно описывает процесс) необходимо либо пе-

реходить к уравнению связи более высокого порядка, так как, по-видимому, эксперимент ставился в области, близкой к экстремальной, либо, если это возможно, проводить эксперимент с меньшим интервалом варьирования  $\Delta X_i$ . Уменьшение интервала варьирования приводит к увеличению отношения помех к полезному сигналу, что обуславливает необходимость увеличения числа параллельных опытов для выделения сигнала на фоне шума, а также к уменьшению абсолютных значений коэффициентов  $b_i$ , величины которых зависят от интервала варьирования и при чрезмерном его уменьшении могут стать статистически незначимыми.

Если полученная модель адекватна, то возможны следующие ситуации:

– *Все линейные коэффициенты значимы.* Полученную модель можно использовать для управления процессом и оптимизации его путем движения по направлению к экстремуму.

– *Один из коэффициентов резко выделяется по абсолютной величине.* В этом случае движение по градиенту функции вырождается в обычный однофакторный эксперимент. Поэтому следует повторить эксперимент, уменьшив интервал варьирования этого фактора или увеличив его для других факторов.

– *Некоторые из линейных коэффициентов незначимы.* Ими можно пренебречь, если соответствующие факторы действительно не оказывают влияния на выходной параметр (например, если незначимым оказался включенный в исследование из осторожности фактор, который и по априорным сведениям не должен оказывать существенного влияния на функцию отклика). Если в этом уверенности нет, то необходимо поставить новую серию опытов, расширив интервалы варьирования у соответствующих факторов.

– *Некоторые или все линейные коэффициенты незначимы, но значимы коэффициенты взаимодействия  $b_{ij}$ .* Такое положение может возникнуть из-за неудачного выбора интервалов варьирования, поэтому надо поставить новую серию опытов, увеличив интервалы варьирования у соответствующих факторов. Причиной подобной ситуации может быть и то, что эксперимент ставился в области, в которой линейное приближение является неудачной моделью по-

верхности отклика. В этом случае переходят к нахождению математической модели более высокого порядка.

**Пример** Требуется исследовать процесс получения резистивных пленок рения с целью его оптимизации. В качестве критерия оптимизации берется температурный коэффициент сопротивления (ТКС). Задача исследования – определить условия получения резистивных пленок с минимальным ТКС.

**Решение** Из анализа технологического процесса и результатов предварительных опытов установлено, что на ТКС пленок рения оказывают влияние следующие факторы:

- температура испарения рения – фактор  $X_1$ ;
- температура подложки, на которую производится осаждение рения – фактор  $X_2$ ;
- температура термообработки изготовленных резистивных пленок рения – фактор  $X_3$ .

С учетом предварительных опытов выбираем:

- центр плана  $X_{10}=2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $X_{20}=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $X_{30}=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- шаг варьирования по всем трем факторам  $\Delta X_1=\Delta X_2=\Delta X_3=50\text{ }^{\circ}\text{C}$
- абсолютные значения верхнего уровня факторов, учитываемых в данном эксперименте ( $x_i=+1$ ):  $X_{10}=2550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $X_{20}=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $X_{30}=450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- абсолютные значения нижнего уровня факторов, учитываемых в данном эксперименте ( $x_i=-1$ ):  $X_{10}=2450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $X_{20}=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $X_{30}=350\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Первоначально предположим, что искомая модель исследуемого процесса является линейной и может быть представлена полиномом 1-го порядка вида (43). В этом случае достаточно варьирования каждого из трех факторов ( $k=3$ ) на двух уровнях и минимальное число опытов  $N=2^3=8$ .

С целью ускорения проводимого эксперимента, принимаем решение о проведении двух параллельных опытов ( $n=2$ ) для одних и тех же условий, представленных в каждой строке (значения верхней и нижней уровней факторов), соответствующих номеру опыта, указанному в первом столбце матрицы. С учетом проведения парал-

тельных опытов, их число увеличивается до  $N'=N \cdot n$  и в данном случае составит 16.

План эксперимента представим в виде таблицы 1.3, основные отличия которой от таблицы 1.2:

- во 2-м столбце матрицы указан порядок проведения опытов, который определен с помощью таблицы случайных для рандомизации неконтролируемых параметров исследуемого процесса;
- все экспериментально полученные значения функции отклика первого и повторного опытов заносятся в столбцы 11, 12;
- их средние значения подсчитываются по (47) и заносятся в 13-й столбец;
- в 14-й столбец вносятся значения выборочных дисперсий экспериментальных значений функции отклика  $Y_{\xi j}$  около их среднего значения  $\bar{Y}_{\xi}$ , которые определяются по следующей формуле

$$S_{\xi}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{Y}_{\xi} - Y_{\xi i})^2}{(n-1)}$$

где  $n$  – количество значений  $Y_{\xi i}$ , полученных в результате проведения  $n$  параллельных опытов;  $\xi=1, N$ .

Порядок обработки и анализа результатов эксперимента следующий:

1. Дисперсии опытных значений функции отклика (ТКС резистивных пленок рения) около их средних значений в каждой строке матрицы рассчитаны по формуле (48) и приведены в 14-м столбце таблицы 13. Наибольшее ее значение (0,08) соответствует условиям проведения эксперимента, установленным 1-, 3- и 6-м номерами опыта.

2. Для проверки воспроизводимости эксперимента подсчитаем по формуле (49) значение критерия Кохрена

$$G = \frac{0,08}{0,3} = 0,266$$

Критическое его значение, для  $\beta=0,10$  при  $n=2$  (определяет  $G_{кр}$  по столбцу) и  $N=8$  (по строке), равно  $G_{кр}=0,57$ .

$G < G_{кр}$ , следовательно эксперимент воспроизводим.

Таблица 13

Матрица планирования и результаты экспериментов при исследовании резистивных пленок рения

№ опыта	Порядок проведения опыта		$X_{06}$	$X_{16}$	$X_{26}$	$X_{36}$	$X_{16}X_{26}$	$X_{16}X_{36}$	$X_{26}X_{36}$	$X_{16}X_{26}X_{36}$	$Y_{\xi 1}$	$Y_{\xi 2}$	$\bar{Y}_{\xi}$	$S_{\xi}^2$
1	3	9	+	-	-	-	+	+	+	-	2,4	2,8	2,6	0,08
2	4	8	+	+	-	-	-	-	+	+	2,4	2,2	2,3	0,02
3	1	7	+	-	+	-	-	+	-	+	2,0	2,4	2,2	0,08
4	8	2	+	+	+	-	+	-	-	-	2,2	2,4	2,3	0,02
5	7	4	+	-	-	+	+	-	-	+	2,2	2,2	2,2	0
6	6	5	+	+	-	+	-	+	-	-	2,1	1,7	1,9	0,08
7	2	8	+	-	+	+	-	-	+	-	2,1	1,9	2,0	0,02
8	5	1	+	+	+	+	+	+	+	+	1,7	1,7	1,7	0

3. По формуле (51) подсчитываем значение каждого коэффициента предполагаемой имитационной модели в виде полинома (43), на основании которой был спланирован и проведен эксперимент

$$b_0 = \frac{(2,6 + 2,3 + 2,2 + 2,3 + 2,2 + 1,9 + 2,0 + 1,7)}{8} = 2,15$$

$$b_1 = \frac{(-2,6 + 2,3 - 2,2 + 2,3 - 2,2 + 1,9 - 2,0 + 1,7)}{8} = -0,1$$

$$b_2 = \frac{(-2,6 - 2,3 + 2,2 + 2,3 - 2,2 - 1,9 + 2,0 + 1,7)}{8} = -0,1$$

$$b_3 = \frac{(-2,6 - 2,3 - 2,2 - 2,3 + 2,2 + 1,9 + 2,0 + 1,7)}{8} = -0,2$$

$$b_{12} = \frac{(2,6 - 2,3 - 2,2 + 2,3 + 2,2 - 1,9 - 2,0 + 1,7)}{8} = 0,05$$

$$b_{13} = \frac{(2,6 - 2,3 + 2,2 - 2,3 - 2,2 + 1,9 - 2,0 + 1,7)}{8} = -0,05$$

$$b_{23} = \frac{(2,6 + 2,3 - 2,2 - 2,3 - 2,2 - 1,9 + 2,0 + 1,7)}{8} = 0$$

$$b_{123} = \frac{(-2,6 + 2,3 + 2,2 - 2,3 + 2,2 - 1,9 - 2,0 + 1,7)}{8} = -0,05$$

После вычисления коэффициентов предполагаемой модели исследуемого процесса, оцениваем их значимость с помощью критерия Стьюдента, предварительно рассчитав значение  $t$ -параметра по формуле (51) для каждого коэффициента и соответствующей ему дисперсии ошибки определения этого коэффициента. Учитывая ортогональность матрицы планирования ПФЭ, приведенной в таблице 13, дисперсия ошибок каждого из коэффициентов будет одной и той же, определяемой по формуле (53). Для вычисления дисперсии ошибки, предварительно нужно определить дисперсию воспроизводимости эксперимента (среднее значение всех оставшихся после проверки на воспроизводимость эксперимента дисперсий функции отклика в параллельных опытах – 14-й столбец таблицы 13) по формуле (54):

$$S^2\{Y\} = \frac{0,3}{8} = 0,038$$

Тогда дисперсия ошибок определения коэффициентов полинома будет равна:

$$S^2\{b\} = \frac{0,038}{2 \cdot 8} = 0,002$$

Теперь по формуле (51) подсчитываем  $t$ -параметр для каждого коэффициента полинома:

$$t_0 = \frac{2,15}{0,045} = 47,78; \quad t_1 = \frac{0,1}{0,045} = 2,22; \quad t_2 = \frac{0,1}{0,045} = 2,22;$$

$$t_3 = \frac{0,2}{0,045} = 4,44; \quad t_{12} = \frac{0,05}{0,045} = 1,11; \quad t_{13} = \frac{0,05}{0,045} = 1,11;$$

$$t_{23} = \frac{0}{0,045} = 0; \quad t_{123} = \frac{0,05}{0,045} = 1,11.$$

Определим критичное значение  $t$ -параметра по таблице (справочные величины) для  $v=N(n-1)=8$  и  $\beta=0,10$ ;  $t_{кр}=1,86$ .

Из сравнения найденного значения  $t_{кр}$  соответствующими значениями  $t$ -параметров, можно утверждать с уверенностью в нашей правоте в 9 случаях из 10, что коэффициенты  $b_{12}$ ,  $b_{13}$ ,  $b_{23}$  и  $b_{123}$  являются незначимыми. В этом случае эффектом взаимодействия учитываемых в эксперименте факторов можно пренебречь и уточ-



ненная имитационная модель, описывающая исследуемый процесс, примет вид

$$Y = 2,15 - 0,1X_1 - 0,1X_2 - 0,2X_3. \quad (56)$$

Анализируя данную математическую модель можно сделать вывод, что самое большое влияние на функцию отклика оказывает третий фактор (температура термообработки готовых резистивных пленок рения), в то время, как влияние двух других факторов в два раза меньше.

4. После уточнения имитационной модели необходимо проверить ее на адекватность исследуемому процессу. Учитывая, что аппроксимирующий полином (56) содержит четыре члена ( $d=4$ ), дисперсия адекватности, в соответствии с (54), будет иметь следующий вид:

$$S_{ad}^2 = \frac{\left[ \sum (\bar{Y}_\xi - Y_{\xi t})^2 \right]}{(8 - 4)}$$

Но для расчета дисперсии адекватности первоначально необходимо определить теоретические значения функции отклика  $Y_{\xi t}$  для каждого условия проведения опыта, соответствующего конкретному его номеру ( $\xi$ ). Теоретические значения функции отклика определяются из полученной в результате эксперимента математической модели (56) подстановкой безразмерных значений соответствующих факторов  $X_i$  для каждого номера опыта.

Так, для условий эксперимента, соответствующих первому опыту, как видно из таблицы 13, значения факторов будут:

$$X_1 = -1; X_2 = -1; X_3 = -1.$$

Тогда теоретическое значение функции отклика для этих условий проведения опыта в соответствии с (56) будет равно

$$Y_{1t} = 2,15 + 0,1 + 0,1 + 0,2 = 2,55.$$

Аналогично для последующих номеров опытов получаем следующие значения:

$$Y_{2t} = 2,15 - 0,1 + 0,1 + 0,2 = 2,35;$$

$$Y_{3t} = 2,15 + 0,1 - 0,1 + 0,2 = 2,35;$$

$$Y_{4t} = 2,15 - 0,1 - 0,1 + 0,2 = 2,15;$$

$$Y_{5t} = 2,15 + 0,1 + 0,1 - 0,2 = 2,15;$$

$$Y_{6t} = 2,15 - 0,1 + 0,1 - 0,2 = 1,95;$$

$$Y_{7t} = 2,15 + 0,1 - 0,1 - 0,2 = 1,95;$$

$$Y_{8t} = 2,15 - 0,1 - 0,1 - 0,2 = 1,75.$$

Сравнивая теоретические значения  $Y_{\xi}$  функции отклика с ее экспериментальными средними значениями, приведенными в 13-м столбце таблицы 13, можно подсчитать дисперсию адекватности

$$S_{ao}^2 = \frac{\left[ (2,4 - 2,55)^2 + (2,3 - 2,35)^2 + (2,2 - 2,35)^2 + (2,3 - 2,15)^2 + (2,2 - 2,15)^2 + (1,9 - 1,95)^2 + (2,0 - 1,95)^2 + (1,7 - 1,75)^2 \right]}{(8 - 4)} = 0,015$$

Таким образом, дисперсия адекватности  $S_{ao}^2$  меньше дисперсии воспроизводимости эксперимента  $S^2\{Y\}$ , следовательно, математическая модель (5б) адекватна исследуемому процессу и может быть использована для его оптимизации путем шагового движения к экстремуму. Если  $S_{ao}^2 > S^2\{Y\}$ , то следовало бы воспользоваться  $F$ -критерием.

### Задачи для самостоятельной работы

Вариант 1				
$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$
3,004	3,031	3,035	3,039	3,001
5,193	5,152	5,177	5,209	5,151
3,927	3,950	3,936	3,898	3,897
7,141	7,009	7,111	7,138	7,097
4,684	4,697	4,688	4,730	4,729
9,135	9,123	9,166	9,134	9,117
6,371	6,403	6,343	6,339	6,337
14,67	14,68	14,69	14,66	14,67
Вариант 3				
$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$
2,124	2,150	2,139	2,140	2,157
3,382	3,394	3,368	3,374	3,372
2,705	2,652	2,655	2,674	2,713
4,307	4,242	4,276	4,317	4,255
3,107	3,089	3,096	3,119	3,137
5,081	5,148	5,123	5,092	5,073
3,948	3,901	3,914	3,951	3,919
6,873	6,920	6,932	6,858	6,869

Вариант 2				
$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$
3,651	3,605	3,653	3,592	3,627
6,547	6,514	6,535	6,562	6,581
4,761	4,793	4,816	4,792	4,801
9,515	9,566	9,534	9,552	9,528
5,828	5,847	5,842	5,905	5,886
13,04	13,08	13,05	13,09	13,06
8,364	8,371	8,338	8,365	8,366
25,57	25,56	25,61	25,57	25,53
Вариант 4				
$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$
2,588	2,597	2,542	2,537	2,539
4,191	4,165	4,152	4,129	4,138
3,201	3,231	3,202	3,199	3,248
5,509	5,453	5,448	5,511	5,445
3,793	3,830	3,850	3,789	3,852
6,718	6,752	6,760	6,709	6,743
4,963	4,966	5,001	4,952	5,007
9,738	9,753	9,702	9,746	9,737

<i>Вариант 5</i>				
$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$
3,072	3,028	3,080	3,049	3,069
5,193	5,159	5,163	5,220	5,168
3,932	3,955	3,893	3,915	3,939
7,094	7,126	7,149	7,102	7,158
4,740	4,704	4,668	4,698	4,724
9,163	9,167	9,160	9,133	9,191
6,336	6,396	6,369	6,405	6,357
14,67	14,66	14,72	14,72	14,74
<i>Вариант 7</i>				
$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$
4,307	4,284	4,284	4,316	4,286
8,387	8,396	8,430	8,389	8,404
5,832	5,873	5,856	5,843	5,862
13,32	13,30	13,33	13,34	13,31
7,379	7,415	7,415	7,368	7,368
20,25	20,27	20,30	20,27	20,26
11,22	11,23	11,27	11,23	11,27
66,59	66,60	66,58	66,59	66,56

<i>Вариант 6</i>				
$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$
4,292	4,285	4,333	4,304	4,277
8,385	8,390	8,404	8,421	8,390
5,881	5,886	5,847	5,900	5,909
13,34	13,33	13,35	13,34	13,35
7,389	7,368	7,439	7,419	7,442
20,25	20,27	20,27	20,25	20,31
11,28	11,27	11,29	11,25	11,25
66,57	66,61	66,56	66,58	66,62
<i>Вариант 8</i>				
$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$
3,583	3,605	3,623	3,623	3,587
6,555	6,564	6,523	6,559	6,511
4,795	4,790	4,776	4,798	4,744
9,504	9,530	9,524	9,557	9,530
5,855	5,839	5,827	5,881	5,863
13,04	13,01	13,04	13,06	13,03
8,328	8,301	8,303	8,319	8,310
25,58	25,54	25,57	25,56	25,55

## 5.2. ДРОБНЫЙ ФАКТОРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

При большом числе учитываемых в эксперименте факторов ПФЭ становится громоздким и занимает очень большое время для своего проведения, так как число опытов с ростом учитываемых в эксперименте факторов увеличивается по экспоненте. Но при этом уменьшаются ошибки при определении коэффициентов полинома, так как для оценки каждого из них используются все опыты.

Число опытов можно сократить, если априорно известно, что на процесс не оказывают влияния те или иные взаимодействия. В этом случае можно использовать **дробный факторный эксперимент** (ДФЭ). Дробным факторным экспериментом называется эксперимент, реализующий часть (дробную реплику) полного факторного эксперимента.

Предположим, что необходимо получить математическое описание процесса при трех учитываемых факторах  $X_1$ ,  $X_2$ , и  $X_3$ , оказывающих влияние на функцию отклика  $Y$ .

При использовании ПФЭ для определения коэффициентов полинома 1-го порядка необходимо провести восемь ( $2^3$ ) опытов в соответствии с матрицей планирования, приведенной в таблице 12.

Число номеров опытов должно быть не менее числа коэффициентов полинома, в соответствии с которым планируется эксперимент. В данном случае предполагаемая математическая модель, описывающая исследуемый процесс, имеет вид полинома (45), содержащего восемь коэффициентов от  $b_0$  до  $b_{123}$ . Однако, если взаимодействие между факторами  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$  отсутствует, можно воспользоваться матрицей планирования ПФЭ для двух факторов  $X_1$  и  $X_2$ , приведенной в таблице 11, заменив в ней обозначение  $X_{16}X_{26}$  на  $X_{36}$ , соответствующее безразмерному значению фактора  $X_3$  на верхнем и нижнем его уровнях. Чередование знаков в этом столбце остается неизменным после замены символов в матрице планирования. Эксперимент в данном случае будет ставиться уже с включением третьего фактора, изменяющегося согласно столбцу  $X_{16}X_{26}$  ПФЭ (таблица 11), а предполагаемая математическая модель будет иметь вид полинома 1-го порядка, не учитывающего взаимодействия факторов, то есть

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 \quad (57)$$

Такой сокращенный план содержит половину опытов от требуемого их числа  $2^k$  согласно плану ПФЭ (в данном случае четыре опыта вместо восьми) и называется **полурепликой** от ПФЭ типа  $2^k$ . Условное обозначение такого плана: ДФЭ типа  $2^{k-L}$ , где  $k$  – число учитываемых в эксперименте факторов;  $L$  – число взаимодействий, замененных факторами, учитываемых в эксперименте.

Для рассматриваемого случая трех факторов  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  матрица планирования ДФЭ типа  $2^{3-1}$  ( $X_{36} = X_{16}X_{26}$ ) будет иметь вид (таблица 13):

Таблица 13

Матрица планирования ДФЭ типа  $2^{3-1}$  ( $X_{36} = X_{16}X_{26}$ )

Номер опыта	$X_{06}$	$X_{16}$	$X_{26}$	$X_{36}$	$Y_\xi$
1	+	-	-	+	$Y_1$
2	+	+	-	-	$Y_2$
3	+	-	+	-	$Y_3$
4	+	+	+	+	$Y_4$

Приведенное планирование эксперимента дает возможность при обработке и анализе его результатов оценить в полиноме (444) свободный член  $b_0$  и коэффициенты  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ . Однако при этом предполагается, что коэффициенты  $b_{12}$ ,  $b_{13}$ ,  $b_{23}$ ,  $b_{123}$  в полиноме (45) равны

нулю. Поэтому составление такой матрицы планирования эксперимента возможно лишь в том случае, если полностью отсутствует или пренебрежительно мало влияние на функцию отклика эффектов взаимодействия факторов исследуемого процесса. Только в этом случае математическая модель, представленная полиномом, в котором отсутствуют члены, учитывающие эти взаимодействия (так как соответствующие им коэффициенты равны нулю), может быть адекватна исследуемому процессу.

При использовании матрицы планирования ДФЭ мы получаем совместную оценку нескольких эффектов: факторов и их взаимодействий:

$$X_{1\bar{0}}=X_{2\bar{0}}X_{3\bar{0}}, X_{2\bar{0}}=X_{1\bar{0}}X_{3\bar{0}}, X_{3\bar{0}}=X_{1\bar{0}}X_{2\bar{0}} \quad (58)$$

Поэтому подсчитываемые значения линейных коэффициентов  $b_1, b_2, b_3$  полинома по экспериментальным значениям функции отклика будут включать также значения коэффициентов, учитывающих эффект влияния взаимодействия факторов на функцию отклика. В результате коэффициенты полином (57) будут иметь следующий вид:

$$b'_1 = b_1 + b_{23}; \quad b'_2 = b_2 + b_{13}; \quad b'_3 = b_3 + b_{12} \quad (59)$$

где  $b_1, b_2, b_3$ — действительные значения линейных коэффициентов полинома;

$b'_1, b'_2, b'_3$ — полученные их значения при наличии эффекта влияния взаимодействия факторов на функцию отклика.

Для получения математической модели вида (57), адекватной исследуемому процессу, необходимо быть уверенным в отсутствии влияния взаимодействия факторов на экспериментальное значение функции отклика. Только при этом условии подсчитанные коэффициенты  $b'_i$  будут искомыми значениями линейных коэффициентов  $b_i$ . Если это условие не выполняется, то найденные значения линейных коэффициентов  $b'_i$  будут отличаться от действительного значения  $b_i$  на величину коэффициента  $b_{ij}$ , учитывающего эффект влияния парного взаимодействия двух других факторов (59).

Эти эффекты не могут быть отдельно оценены при планировании, состоящем только из одной полуреплики ПФЭ. Раздельную оценку для линейных коэффициентов  $b_i$  и коэффициентов  $b_{ij}$  можно провести, если поставить дополнительно еще четыре опыта в соот-

ветствии с матрицей планирования ДФЭ типа  $2^{3-1}$ , приравнивая  $X_{3\bar{0}} = -X_{1\bar{0}}X_{2\bar{0}}$ , тогда матрица будет иметь вид (таблица 14):

Таблица 14

Матрица планирования ДФЭ типа  $2^{3-1}$  ( $X_{3\bar{0}} = -X_{1\bar{0}}X_{2\bar{0}}$ )

Номер опыта	$X_{0\bar{0}}$	$X_{1\bar{0}}$	$X_{2\bar{0}}$	$X_{3\bar{0}}$	$Y_{\xi}$
1	+	-	-	-	$Y_1$
2	+	+	-	+	$Y_2$
3	+	-	+	+	$Y_3$
4	+	+	+	-	$Y_4$

Подсчитанные коэффициенты  $b'_i$  линейных членов полинома (57) будут включать реальные значения коэффициентов  $b_{12}$ ,  $b_{13}$ ,  $b_{23}$ , но в отличии от (59) совместная оценка коэффициентов будет происходить с обратным знаком:

$$\begin{aligned} b_1'' &= b_1 - b_{23}, \\ b_2'' &= b_2 - b_{13}, \\ b_3'' &= b_3 - b_{12}. \end{aligned} \quad (60)$$

Изменение знака объясняется тем, что для матрицы ДФЭ  $2^{3-1}$  взаимозависимость значений факторов имеет вид

$$X_{1\bar{0}} = -X_{2\bar{0}}X_{3\bar{0}}, \quad X_{2\bar{0}} = -X_{1\bar{0}}X_{3\bar{0}}, \quad X_{3\bar{0}} = -X_{1\bar{0}}X_{2\bar{0}} \quad (61)$$

Теперь после постановки уже восьми опытов в соответствии с приведенными планами можно записать отдельные оценки

$$\begin{aligned} b_1 &= (b'_1 + b_1'')/2; & b_2 &= (b'_2 + b_2'')/2; & b_3 &= (b'_3 + b_3'')/2; \\ b_{23} &= (b'_1 - b_1'')/2; & b_{13} &= (b'_2 - b_2'')/2; & b_{12} &= (b'_3 - b_3'')/2 \end{aligned} \quad (62)$$

Таким образом, для получения отдельных оценок  $b_i$  и  $b_{ij}$  необходимо было провести восемь опытов, то есть пришлось объединить две полуреплики от ПФЭ типа  $2^3$ . Поэтому практически всегда имеет смысл начинать исследования с ДФЭ. Если в дальнейшем появятся сомнения в том, что какие-либо взаимодействия, ранее не включенные в план эксперимента, могут влиять на выходной параметр, то всегда имеется возможность расширить матрицу планирования до ДФЭ меньшей дробности или ПФЭ и найти отдельную оценку интересующих эффектов.

В случае применения матриц планирования ДФЭ для исследования процессов, содержащих более трех факторов, нужно стремиться к тому, чтобы максимальное число линейных факторов ока-

залось не смешанным с парными взаимодействиями. Чем более высокие уровни взаимодействия будут заменены факторами из числа рассматриваемых в эксперименте, тем более высоким уровнем разрешающей способности для отдельной оценки коэффициентов полинома будет обладать матрица ДФЭ.

Для формализации процедуры определения разрешающей способности дробной реплики, представленной в виде матрицы планирования ДФЭ при фиксированных  $k$  и  $l$ , вводятся понятия **генерирующего соотношения (ГС)** и **определяющего контраста (ОК)**.

В примере с тремя факторами  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$  генерирующими соотношениями являются  $X_{3\bar{0}}=X_{1\bar{0}}X_{2\bar{0}}$  и  $X_{3\bar{1}}=-X_{1\bar{0}}X_{2\bar{0}}$ , каждое из которых характеризует соответствующую полуреплику от ПФЭ типа  $2^3$ .

Выражения ОК получаются умножением левой и правой частей приведенных ГС на их левую часть, то есть на  $X_{3\bar{0}}$ . При этом получаются элементы столбца матрицы планирования ДФЭ, соответствующие свободному члену  $b_0$  полинома, которые всегда равны единице, так как  $X_{i\bar{0}}^2 = 1$ :

$$I = X_{1\bar{0}}X_{2\bar{0}}X_{3\bar{0}}; \quad I = -X_{1\bar{0}}X_{2\bar{0}}X_{3\bar{1}}$$

Определяющие контрасты позволяют определить всю систему совместных оценок факторов и взаимодействий, не изучая матрицы планирования. Для этого последовательно умножают обе части ОК на соответствующие эффекты и получают всю картину совместных оценок данной матрицы ДФЭ.

Имея систему совместных оценок, можно формализовать процедуру построения плана ДФЭ, обеспечивающего высокую разрешающую способность при определении коэффициентов полинома.

Чтобы получить высокую разрешающую способность, стремятся таким образом построить план ДФЭ, чтобы линейные факторы были смешаны с взаимодействиями самого высокого порядка (они чаще бывают равными нулю) или с теми взаимодействиями, о которых априорно известно, что они не оказывают влияния на процесс. Оценить разрешающую способность помогает ГС, чем больше символов входит в ГС, тем обычно выше разрешающая способность.

По мере возрастания числа учитываемых в исследуемом процессе факторов можно применять реплики большей степени

дробности (1/4, 1/8 и т.д.). При этом с ростом числа независимых переменных (учитываемых факторов) растет разрешающая способность дробных реплик, так как для линейной имитационной модели, соответственно возрастает порядок взаимодействия факторов и количество членов полинома, учитывающих эти взаимодействия, а следовательно, увеличивается точность оценки коэффициентов при линейных членах, смешанных с взаимодействиями высокого порядка. Число опытов, проводимых в соответствии с матрицей дробной реплики для раздельной оценки коэффициентов полинома, должно быть не менее числа коэффициентов в предполагаемой имитационной модели, включая коэффициент  $b_0$ .

Реализация плана ДФЭ ничем не отличается от реализации плана ПФЭ. Обработку и анализ результатов дробного факторного эксперимента проводят в полном соответствии с методикой, изложенной для ПФЭ.

### **Пример**

Если в эксперименте рассматриваются четыре фактора ( $k=4$ ), то в предполагаемой линейной имитационной математической модели, соответствующей полиному первого порядка, имеем

$$\begin{aligned}
 Y = & b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + \\
 & + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 + b_{123}X_1X_2X_3 + \\
 & + b_{124}X_1X_2X_4 + b_{234}X_2X_3X_4 + b_{134}X_1X_3X_4 + b_{1234}X_1X_2X_3X_4.
 \end{aligned} \tag{63}$$

При планировании ПФЭ типа  $2^4$ , необходимо было бы провести минимум 16 опытов для определения 16-ти коэффициентов, входящих в полином (62).

Полуреплика от этого плана ПФЭ будет включать 8 опытов, а соответствующую матрицу ДФЭ типа  $2^{4-1}$  можно построить на базе матрицы планирования ПФЭ типа  $2^3$ , заменив одно из взаимодействий, приведенных в таблице 1.2, на четвертый фактор.

Рассмотрим в качестве генерирующих соотношений одно, из числа низкого порядка, например  $X_4 = X_1X_2$ , а другое – из числа самого высокого порядка, в данном случае  $X_4 = X_1X_2X_3$ .

На основании выбранных ГС найдем соответствующие ОК:  $I = X_1X_2X_4$ ;  $I = X_1X_2X_3X_4$ . С помощью найденных ОК составим две системы совместных оценок:

$$\begin{aligned}
 X_1 &= X_2X_4, & X_1 &= X_2X_3X_4,
 \end{aligned}$$



$$\begin{array}{ll}
X_2 = X_1 X_4, & X_2 = X_1 X_3 X_4, \\
X_3 = X_1 X_2 X_3 X_4, & X_3 = X_1 X_2 X_4, \\
X_4 = X_1 X_2, & X_4 = X_1 X_2 X_3, \\
X_1 X_3 = X_2 X_3 X_4, & X_1 X_2 = X_3 X_4, \\
X_2 X_3 = X_1 X_3 X_4, & X_1 X_3 = X_2 X_4, \\
X_3 X_4 = X_1 X_2 X_3, & X_2 X_3 = X_1 X_4.
\end{array}$$

Приведенные оценки двух полуреplik от ПФЭ  $2^4$  получены для двух выбранных ГС, когда взаимодействия факторов приравниваются к независимой переменной (в данном случае, к четвертому линейному фактору  $X_4$ ). При ГС  $X_4 = X_1 X_2$  (левая колонка системы совместных оценок), член, учитывающий парное взаимодействие факторов  $X_1$  и  $X_2$  ( $b_{12} X_1 X_2$ ) будет заменен в уравнении (45), а следовательно, и в матрице (таблица 12), на член, учитывающий влияние четвертого фактора  $X_4$  на функцию отклика, что соответствует плану ДФЭ  $2^{4-1}$  и имитационной математической модели вида

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_4 X_4 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{123} X_1 X_2 X_3 \quad (64)$$

Для ГС  $X_4 = X_1 X_2 X_3$  план ДФЭ  $2^{4-1}$  будет соответствовать модели вида

$$Y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_4 X_4 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 \quad (65)$$

В обоих случаях потребуется провести 8 опытов для определения 8 коэффициентов, входящих в уравнения (64) и (65). Однако разрешающая способность дробной реплики ГС  $X_4 = X_1 X_2 X_3$  для раздельной оценки коэффициентов  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ,  $b_4$  при линейных членах полинома будет выше потому, что все линейные факторы не смешаны с парными взаимодействиями, в то время, как для ГС  $X_4 = X_1 X_2$  три из четырех линейных факторов смешаны с парными взаимодействиями.

## ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

В таблице приведены результаты проведения дробного факторного эксперимента. Провести обработку и анализ результатов ДФЭ по рассмотренной методике.

<i>Вариант 1</i>				
$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$
2,132	2,114	2,160	2,146	2,120
3,373	3,324	3,377	3,327	3,385
3,978	3,928	3,905	3,948	3,904
6,898	6,908	6,887	6,940	6,904

<i>Вариант 2</i>				
$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$
2,567	2,587	2,585	2,527	2,583
4,148	4,183	4,155	4,144	4,169
4,998	4,949	4,950	4,947	4,968
9,758	9,689	9,701	9,711	9,686

<i>Вариант 3</i>				
$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$
2,164	2,165	2,145	2,150	2,163
3,347	3,338	3,322	3,318	3,358
3,950	3,932	3,908	3,935	3,901
6,855	6,870	6,875	6,872	6,907

<i>Вариант 4</i>				
$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$
2,788	2,823	2,815	2,777	2,773
4,491	4,467	4,492	4,473	4,460
3,485	3,510	3,515	3,524	3,475
5,883	5,879	5,863	5,870	5,877

<i>Вариант 5</i>				
$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$
3,054	3,032	3,024	3,046	3,019
5,147	5,170	5,178	5,190	5,177
3,926	3,895	3,937	3,931	3,915
7,117	7,121	7,101	7,130	7,091

<i>Вариант 6</i>				
$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$
2,549	2,537	2,563	2,564	2,569
4,118	4,164	4,155	4,126	4,151
3,236	3,220	3,202	3,212	3,207
5,445	5,485	5,449	5,472	5,455

<i>Вариант 7</i>				
$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$
4,307	4,284	4,284	4,316	4,286
8,387	8,396	8,430	8,389	8,404
5,832	5,873	5,856	5,843	5,862
13,32	13,30	13,32	13,34	13,31

<i>Вариант 8</i>				
$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$
3,583	3,605	3,623	3,623	3,587
6,555	6,564	6,523	6,559	6,511
4,795	4,790	4,776	4,798	4,744
9,504	9,530	9,524	9,55	9,53

<i>Вариант 9</i>				
$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$
3,072	3,028	3,080	3,049	3,069
5,193	5,159	5,163	5,220	5,168
3,932	3,955	3,893	3,915	3,939
7,094	7,126	7,149	7,102	7,158

<i>Вариант 10</i>				
$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y_4$	$Y_5$
4,292	4,285	4,333	4,304	4,277
8,385	8,390	8,404	8,421	8,390
5,881	5,886	5,847	5,900	5,909
13,34	13,33	13,35	13,34	13,35

## СОДЕРЖАНИЕ

1	Расчет стандартных термодинамических характеристик пирометаллургических процессов .....	3
2	Расчет термодинамических характеристик металлургических процессов, протекающих в растворах .....	16
3	Расчет характеристик электрохимических процессов .....	23
4	Формальное кинетическое описание металлургических процессов .....	35
5	Математическое планирование эксперимента и обработка полученных данных .....	38
5.1	Полный факторный эксперимент. Планирование эксперимента	39
5.2	Дробный факторный эксперимент .....	58
	Задачи для самостоятельной работы .....	65

**МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

*Методические указания к практическим занятиям  
для студентов бакалавриата направления 22.03.02*

Сост. *Р.В. Куртенков, Е.В. Сизякова*

Печатается с оригинал-макета, подготовленного кафедрой  
металлургии

Ответственный за выпуск *Р.В. Куртенков*

Лицензия ИД № 06517 от 09.01.2002

Подписано к печати 25.05.2022. Формат 60×84/16.  
Усл. печ. л. 3,8. Усл.кр.-отт. 3,8. Уч.-изд.л. 3,5. Тираж 50 экз. Заказ 310.

Санкт-Петербургский горный университет  
РИЦ Санкт-Петербургского горного университета  
Адрес университета и РИЦ: 199106 Санкт-Петербург, 21-я линия, 2