

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА

Л. М. Солдаткіна, О. В. Перлова

Планування та оптимізація хімічних досліджень

*Методичні вказівки до практичних занять
з навчальної дисципліни
«Комп'ютерне моделювання
і оптимізація хімічних досліджень»*

ОДЕСА
ОНУ
2022

УДК 66.011

Сол60

Рецензенти:

Р. Є. Хома – доктор хімічних наук, професор кафедри аналітичної та токсикологічної хімії ОНУ імені І. І. Мечникова;

В. В. Менчук – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізичної та колоїдної хімії ОНУ імені І. І. Мечникова.

Рекомендовано вченою радою
факультету хімії та фармацевції ОНУ імені І. І. Мечникова.
Протокол № 7 від 12.04.2022 р.

Солдаткіна Л. М.

Сол60 Планування та оптимізація хімічних досліджень : метод. вказівки до практичних занять з дисципліни «Комп'ютерне моделювання і оптимізація хімічних досліджень» / Л. М. Солдаткіна, О. В. Перлова – Одеса : Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2022. – 40 с.

Методичні вказівки до практичних занять містять плани проведення 3 практичних занять, підготовлені відповідно до програми навчальної дисципліни «Комп'ютерне моделювання і оптимізація хімічних досліджень». Наявність теоретичних відомостей для підготовки до занять, розрахункових завдань, рекомендацій щодо розрахунків, контрольних питань і тестових завдань дає змогу студентам засвоїти, закріпити і перевірити набуті знання.

Методичні вказівки призначені для аудиторної та самостійної роботи магістрів ЗВО денної та заочної форми навчання, які навчаються за спеціальністю 102 «Хімія»: ОПП «Хімія» і ОНП «Фармацевтична хімія».

УДК 66.011

ЗМІСТ

Передмова	4
Загальні вимоги до оформлення практичних робіт.....	5
Практичне заняття № 1	
<i>Планування хімічного експерименту.....</i>	6
Практичне заняття № 2	
<i>Застосування плану повного факторного експерименту першого порядку типу 2^k</i>	15
Практичне заняття № 3	
<i>Оптимізація хімічного експерименту.....</i>	31
Список літератури	39

ПЕРЕДМОВА

В наш час математичне моделювання хімічних процесів із застосуванням комп'ютерних технологій повністю довело свою актуальність і доцільність. З його допомогою можна підвищити якість керування та ефективність дослідницької роботи, зменшити витрати на хімічні реактиви, а також суттєво скоротити терміни виконання хімічних досліджень.

Навчальна програма дисципліни «Комп'ютерне моделювання і оптимізація хімічних досліджень» складена відповідно до ОНП «Фармацевтична хімія» і ОПП «Хімія» підготовки магістрів зі спеціальності 102 Хімія.

Предметом вивчення навчальної дисципліни є методи і засоби комп'ютерного моделювання в хімії.

Програма навчальної дисципліни складається з двох змістових модулів:

1. Моделювання, планування та оптимізація хімічних досліджень.
2. Комп'ютерне моделювання та прогнозування властивостей речовин на основі їх хімічної будови.

В методичних вказівках «Планування та оптимізація хімічних досліджень» запропоновано плани проведення трьох практичних занять до змістового модуля «Моделювання, планування та оптимізація хімічних досліджень». Наявність в методичних вказівках теоретичних відомостей для підготовки до практичних занять, розрахункових завдань, рекомендацій щодо розрахунків, контрольних питань і тестових завдань дає змогу студентам засвоїти, закріпити і перевірити набуті знання.

ЗАГАЛЬНІ ВИМОГИ ДО ОФОРМЛЕННЯ ПРАКТИЧНИХ РОБІТ

В методичних вказівках до практичних занять представлені 3 практичні роботи, в яких розглянута методика планування і оптимізації хімічних досліджень, приклади застосування планування хімічного експерименту.

Для виконання практичних робіт необхідно застосовувати персональний комп'ютер і пакет прикладних програм для обробки експериментальних даних. Кожна практична робота виконується із застосуванням електронних таблиць Excel, що дозволяє зменшити час на розрахунки і представити результати розрахунків у вигляді таблиць і графічних залежностей.

Звіт практичної роботи студент представляє у вигляді документа Microsoft Word **.doc** або **.docx**, який має містити таку структуру:

1. Дата виконання, назва практичної роботи, її мета і задачі.
2. Вихідні дані для розрахунків.
3. Порядок виконання роботи.
4. Результати розрахунків.
5. Висновок.
6. Відповіді на контрольні питання.

Разом зі звітом практичної роботи надається файл Excel з проведеними розрахунками в електронних таблицях.

Файли обов'язково підписують, вказавши прізвище студента і номер практичної роботи. Наприклад: Петренко_ПР_1.doc і Петренко_ПР_1.xls.

Практичні роботи мають бути підготовленими вчасно, враховуючи дедлайн надання робіт викладачеві на перевірку. При проведенні невірних розрахунків робота повертається студентові на доопрацювання.

ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 1

Тема: Планування хімічного експерименту

Мета: опанувати принцип побудови матриці планування хімічного експерименту

Основні поняття: матриця планування, фактори в безрозмірній системі координат, центр експерименту, інтервал варіювання фактору

Обладнання: ноутбук

Навчальний час: 4 години

ПЛАН

I. Основні питання теми

При плануванні хімічного експерименту із застосуванням повного факторного експерименту (ПФЕ) число всіх можливих дослідів розраховують за рівнянням

$$N = m^k \quad (1.1)$$

де k – число вхідних факторів, які впливають на експеримент, m – кількість рівнів, прийнятих кожним із вхідних факторів.

На практиці, як правило, зустрічаються такі плани ПФЕ:

- ✓ типу 2^k (запис означає два рівні варіювання k факторів) для побудови функції відклику першого порядку;
- ✓ типу 3^k (запис означає три рівні варіювання k факторів) для побудови регресійних моделей у вигляді полінома другої степені;
- ✓ дуже рідко реалізуються експерименти при $m > 3$ у зв'язку з різким збільшенням числа незалежних дослідів.

Матриця планування або план експерименту – це спеціальні таблиці, кожен стовець якої відповідає значенням (рівням) факторів, а кожен рядок – різним незалежним дослідом.

Кожен стовець матриці називають *вектор-стовпцем*, а кожен рядок – *вектор-рядком*. Останній стовець в матриці зазвичай містить значення *параметра оптимізації*, який він приймає при заданих значеннях фактору.

Приклад розширеної матриці планування для дослідження адсорбційного вилучення катіонного барвника на адсорбенті СК (адсорбент на основі стебел кукурудзи) представлено для експериментів типу 2^2 в табл. 1.1. Вхідними факторами обрано рН і температуру (T) розчину, а вихідним параметром – ступінь вилучення (α) катіонного барвника.

Таблиця 1.1

Розширена матриця планування для експерименту типу 2^2

№	Вхідні фактори						Параметр оптимізації (вихідний параметр)		
	Натуральні значення факторів		Фактори в кодованій системі координат						
	pH	T, K	x_0	x_1	x_2	$x_1 x_2$	$\alpha_1, \%$	$\alpha_2, \%$	$\alpha_{сер}, \%$
1	8	313	+1	+1	+1	+1	84	83	85
2	2	313	+1	-1	+1	-1	77	79	78
3	8	298	+1	+1	-1	-1	95	97	96
4	2	298	+1	-1	-1	+1	80	82	81

Для спрощення запису умов експерименту в матриці планування та обробки експериментальних даних проводять перетворення *натуральних значень факторів* (які відрізняються один від одного фізичною природою і одиницями вимірювання) в *кодовану форму*. Для цього натуральні значення рівнів факторів X замінюють на безрозмірні x . Так, наприклад, для дворівневого експерименту рівень із меншим значенням (нижній рівень) приймається таким, що дорівнює -1, а рівень із більшим значенням (верхній рівень) приймається таким, що дорівнює +1.

Кодування вхідних факторів виконують за допомогою рівняння

$$x_i = \frac{X_i - X_{i,0}}{\Delta X_i}, \quad (1.2)$$

де X_i – натуральне значення i -го фактору; $X_{i,o}$ – основний рівень фактору; $\Delta X_i = X_{max} - X_{min}$ – інтервал варіювання.

Відповідно до рівняння (1.2), значення незалежної змінної x_i в кодованій формі – це значення відхилення фактору від середнього, яке виражене в одиницях інтервалу варіювання в натуральній формі.

Центром експерименту називають точку з координатами $x_1 = 0$; $x_2 = 0$; $x_3 = 0$; ...; $x_k = 0$, що відповідає певному місцю на поверхні відгуку.

Середнє між максимальним і мінімальним рівнями фактору називають *основним (середнім, базовим або нульовим) рівнем фактору* ($X_{i,o}$)

$$X_{i,o} = \frac{X_{max} + X_{min}}{2} . \quad (1.3)$$

Різниця між верхнім і нульовим рівнями фактору (або між нульовим і нижнім) називається *інтервалом варіювання фактору* (ΔX_i)

$$\Delta X_i = \frac{X_{max} - X_{min}}{2} . \quad (1.4)$$

II. Контроль опорних знань

2.1. Вимоги до теоретичної готовності студентів щодо виконання практичних занять (вимоги до знань)

В результаті підготовки до заняття студент повинен знати:

- ✓ кодування факторів;
- ✓ основний рівень фактору;
- ✓ інтервал варіювання фактору;
- ✓ структуру матриці планування;

вміти:

- ✓ розраховувати число можливих дослідів при плануванні експерименту;
- ✓ проводити кодування факторів;

- ✓ будувати розширену матрицю.

2.2. Питання для перевірки базових знань за темою заняття

Питання для перевірки вхідних знань

1. Як розрахувати кількість дослідів при плануванні хімічного експерименту для ПФЕ?
2. Що таке кодування вхідних факторів і як його проводять?
3. Як розрахувати основний рівень вхідного фактору?
4. Що називають матрицею планування? Яка структура матриці?

Тести для перевірки вхідного рівня знань

(Виберіть одну або декілька вірних відповідей)

1. План експерименту – це ...

- А) матриця експерименту
- Б) спеціальні таблиці, кожен стовпець якої відповідає рівням факторів, а кожен рядок – різним незалежним дослідом
- В) алгоритм дії дослідника, записаний у вигляді складного плану
- Г) методика виконання досліджень

2. Розрахуйте кількість дослідів, яку потрібно реалізувати в ПФЕ на двох рівнях, якщо на екстракцію антоціанів з ягід чорниці етанолом впливає концентрація етанолу, час екстракції та температура, а вихідними параметрами обрано концентрацію антоціанів в екстракті та антиоксиданту активність екстракту.

- А) 6
- Б) 8
- В) 10
- Г) 12

3. Вкажіть, що зазвичай записують в останній стовпець матриці?

- А) вихідний параметр
- Б) параметр оптимізації
- В) вхідний параметр
- Г) вхідний фактор

4. Виберіть вірні координати центру експерименту на поверхні відгуку.

А) $x_1 = 0; x_2 = 0; x_3 = 0; \dots; x_k = 0$

Б) $x_1 = 1; x_2 = 1; x_3 = 1; \dots; x_k = 1$

В) $x_1 = 0; x_2 = 1; x_3 = 0; \dots; x_k = 1$

Г) $x_1 = 1; x_2 = 0; x_3 = 1; \dots; x_k = 0$

5. Що називають основним рівнем фактору?

А) середнє значення між максимальним і мінімальним рівнями фактору

Б) різницю між верхнім і нульовим рівнями фактору

В) різницю між нульовим і нижнім рівнями фактору

Г) відхилення фактору від середнього значення

III. Обговорення теоретичних питань

1. Підготовчий етап до планування хімічного експерименту.
2. Складання розширеної матриці для проведення хімічного експерименту.

IV. Практичні завдання

4.1. Завдання

Варіант 1

Побудувати матрицю планування адсорбційного вилучення антоціанів бузини з екстракту за допомогою бентоніту, розрахувати основні рівні вхідних факторів та інтервали варіювання факторів за даними, наведеними в табл. 1.2. Вихідним параметром обрати ступінь вилучення антоціанів (%).

Таблиця 1.2

Значення вхідних факторів

Фактор	Позначення	Низький рівень	Високий рівень
Час, хв	τ	30	120
Температура, °C	t	20	50
Концентрація антоціанів, мг/л	C	50	200
Маса адсорбенту, г/л	m	2,0	5,0

Варіант 2

Побудувати матрицю планування адсорбційного вилучення антоціанів чорноплідної горобини з екстракту за допомогою бентоніту, розрахувати основні рівні вхідних факторів та інтервали варіювання факторів за даними, наведеними в табл. 1.3. Вихідним параметром обрати величину адсорбції антоціанів (мг/г).

Таблиця 1.3

Значення вхідних факторів

Фактор	Позначення	Низький рівень	Високий рівень
Час, хв	τ	30	120
Температура, °C	t	20	50
Концентрація антоціанів, мг/л	C	50	160
Маса адсорбенту, г/л	m	2,0	3,5

4.2. Рекомендації щодо виконання завдань

Алгоритм виконання практичного завдання:

1. Відкрити файл Excel і проводити всі розрахунки в електронних таблицях файлу Excel.
2. Розрахувати за рівнянням (1.1) число необхідних дослідів.
3. Побудувати матрицю планування експерименту для кількості дослідів, розрахованих в п. 2, вказавши натуральні та кодовані значення вхідних факторів.
4. Розрахувати основні рівні вхідних факторів за рівнянням (1.3).
5. Розрахувати інтервали варіювання вхідних факторів за рівнянням (1.4).
6. Розрахунки, отримані в п. 4 і 5, узагальнити у вигляді табл. 1.4.

Таблиця 1.4

Значення вхідних факторів, їх рівнів та інтервалів варіювання

Фактор	Низький рівень	Високий рівень	Основний рівень	Інтервал варіювання
τ , хв	30	120		
t °C	20	50		
C , мг/л	50	160		
m , г/л	2,0	3,5		

4.3. Матеріали контролю для заключного етапу заняття

Задача 1

Досліджено екстракційне вилучення антоціанів з рослинної сировини за допомогою підкисленого хлоридною кислотою етанолу при різній тривалості екстракції. Розрахуйте основні рівні вхідних факторів та інтервали варіювання вхідних факторів, використовуючи дані в табл. 1.5.

Таблиця 1.5

Вхідні фактори

Фактор	Низький рівень	Високий рівень
V (етанолу) , см ³	400	500
V (HCl) , см ³	25	75
τ , Г	4	6

Задача 2

При дослідженні процесу пом'якшення води вапняно-содовим методом отримані такі дані. Розрахуйте основні рівні вхідних факторів та інтервали варіювання вхідних факторів, використовуючи дані в табл. 1.6.

Таблиця 1.6

Вхідні фактори

Фактор	Низький рівень	Високий рівень
m (Ca(OH) ₂), Г	20	30
m (Na ₂ CO ₃), Г	25	75
τ , хв	30	60
t °С	10	30

Тестові завдання для закріплення знань

(Виберіть одну або декілька вірних відповідей)

1. Вкажіть, кому з вчених належить цитата: "Модель – пошук кінцевого в нескінченному".

- А) Менделєєв
- Б) Морковніков
- В) Лавуазьє
- Г) Вант-Гофф

2. Виберіть основні етапи математичного моделювання.

- А) модель – алгоритм-програма
- Б) модель – програма-алгоритм
- В) модель – гіпотеза-комп'ютерний експеримент
- Г) комп'ютерний експеримент – модель-програма

3. Вкажіть, як називається метод дослідження, який базується на активному і цілеспрямованому втручанні дослідника у процес наукового пізнання реальних процесів, явищ та предметів шляхом створення певних умов.

- А) моделювання
- Б) планування
- В) експеримент
- Г) лабораторний синтез

4. Вкажіть види експериментів за кількістю факторів:

- А) пасивні та активні
- Б) безфакторні та мультифакторні
- В) якісні та кількісні
- Г) реальні та комп'ютерні

5. Виберіть, що є результатом проведення дослідів:

- А) параметр оптимізації
- Б) критерій моделювання
- В) інформаційний звіт
- Г) вхідний параметр

6. Вкажіть, як називають особливий вид діяльності дослідника, який він здійснює з метою пізнання певних властивостей об'єктів або систем та закономірностей, які їх пов'язують між собою.

- А) експеримент
- Б) спостереження
- В) наукове планування
- Г) наукове відкриття

Питання для самостійної позааудиторної роботи

1. Що таке експеримент? Чим екстремальний експеримент відрізняється від інтерполяційного?

2. Що розуміють під плануванням експерименту? Назвіть основні вимоги при плануванні експерименту.
3. Що таке параметр оптимізації? Які основні вимоги при виборі параметрів оптимізації?
4. Що таке фактор? Чим однофакторний експеримент відрізняється від багатфакторного? Які вимоги висуваються при виборі факторів?
5. Які моделі називають експериментально-статистичними?
6. В якій формі представляють математичні моделі в хімії?
7. Що називають матрицею планування? Охарактеризуйте її структуру.
8. Що таке кодовані фактори і як їх визначають?
9. Як розрахувати кодовані фактори?
10. Обґрунтуйте необхідність для сучасних хіміків знань і навичок в галузі математичного моделювання.

V. Підведення підсумків

Список літератури до практичного заняття 1

1. Солтис М. М. Математичне моделювання у хімії та хімічній технології / М. М Солтис., В. П. Закордонський – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2011. – 328 с.
2. Неділько С. А. Математичні методи в хімії / С. А. Неділько – К.: Либідь, 2005. – 256 с.
3. Булах І. Є. Комп'ютерне моделювання у фармації: навч. посіб. / І. Є. Булах, Л. П. Войтенко, І. П. Кривенко – К.: ВСВ «Медицина», 2017. – 208 с.
4. Методичні вказівки до лабораторних занять з дисципліни «Методи досліджень хіміко-технологічних систем і процесів» для студентів V курсу денної та заочної форми навчання за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (спеціалізація: Хімічні технології харчових добавок і косметичних засобів) // Укл. Ніколенко М. В., Манзюк М. В., Авдієнко Т. М. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2017. – 24 с.

ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 2

Тема: Застосування плану повного факторного експерименту першого порядку типу 2^k

Мета: розробити математичну модель і отримати регресійне рівняння повного факторного експерименту першого порядку типу 2^k

Основні поняття: відтворюваність експерименту, критерій Кохрена, критерій Фішера, регресійне рівняння, адекватність моделі

Обладнання: ноутбук

Навчальний час: 4 години

ПЛАН

I. Основні питання теми

Повним факторним експериментом (ПФЕ) називають експеримент, в якому використовуються всі можливі комбінації всіх рівнів факторів.

Основні переваги метода ПФЕ:

- можна отримати якісну і кількісну інформацію про вплив кожного з вхідних факторів на перебіг процесу;
- можна розрахувати значення функції відгуку при заданих вхідних факторах;
- можна одержати математичне рівняння і застосувати його для подальшої оптимізації процесу.

Математичні моделі процесів, які одержують за допомогою повного факторного експерименту, називають математично-статичними.

Метод повного факторного експерименту дозволяє отримати систему рівнянь, яка пов'язує функцію відгуку з впливаючими факторами. У найпростішому випадку це може бути одне рівняння, яке показує зв'язок між параметром оптимізації та вхідними факторами

$$y = f(x_1, x_2 \dots x_k) . \quad (2.1)$$

При плануванні експерименту слід враховувати, що математичних моделей існує багато, а експериментатору важливо обрати модель, яка була б простою і передбачувала подальший напрямок дослідів з необхідною точністю.

Після проведення експерименту необхідно впевнитися у відтворюваності дослідів (результати дослідів, які проводяться в однакових умовах повинні мати близькі значення). Для цього проводять декілька серій паралельних дослідів і розраховують середньоарифметичне значення функції відгуку (Y_j^*)

$$Y_j^* = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^k Y_{j,i}, \quad (2.2)$$

де j – номер серії; n – число паралельних дослідів, проведених при однакових умовах; $Y_{j,i}$ – поточне значення параметра оптимізації i -го дослідів j -ї серії.

Для кожної серії паралельних дослідів розраховують величину, яку називають *оцінкою дисперсії відтворюваності* S_j^2

$$S_j^2 = \frac{1}{n-1} \sum (Y_{j,i} - Y_j^*)^2. \quad (2.3)$$

Серед усіх значень дисперсії відтворюваності знаходять найбільшу величину і розраховують *критерій Кохрена* $G_{розр}$, як відношення найбільшої величини дисперсії до суми всіх розрахованих дисперсій

$$G_{розр} = \frac{S_j^2(max)}{\sum_{j=1}^n S_j^2}. \quad (2.4)$$

Отримане значення $G_{розр}$ порівнюють з табличним значенням $G_{табл}$, для знаходження якого потрібно знати число дослідів N (кількість незалежних дослідів) та число ступенів свободи $f = n - 1$ (n – число паралельних дослідів) та довірчу імовірність P (найчастіше застосовують $P=0,95$). У разі, якщо $G_{розр} < G_{табл}$, дисперсію вважають *однорідною*, в протилежному випадку – *неоднорідною*.

У випадках, коли забезпечити відтворюваність дослідів неможливо, математичні методи планування не використовуються.

На першому етапі планування експерименту найпростішим є дворівневий експеримент типу 2^k , оскільки він дозволяє максимально формалізувати процедуру планування та спростити її.

У методі ПФЕ математичний опис об'єкта здійснюють за допомогою полінома n -степені, тобто відрізка ряду Тейлора, на який розкладається невідома функція. Рівняння полінома першої степені має такий вигляд

$$y = b_o + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ij} x_i x_j, \quad (2.5)$$

де b_o – вільний член; b_i – коефіцієнти регресії, які враховують вплив вхідних факторів; b_{ij} – коефіцієнти регресії, які враховують подвійну взаємодію вхідних факторів.

Для виключення впливу систематичних помилок, спричинених зовнішніми умовами (наприклад, зміною температури, тиску тощо) рекомендується застосовувати *рандомізацію*, тобто випадкову послідовність експериментів під час постановки хімічних дослідів, запланованих матрицею.

Плануючи експеримент, на першому етапі доцільно отримати лінійну модель. Для ПФЕ типу 2^2 , 2^3 і 2^4 , відповідно, можна записати такі рівняння регресії у формі лінійних поліномів без врахування квадратичних ефектів

$$y = b_o + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 \quad (2.6)$$

$$y = b_o + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{23} x_2 x_3 + b_{31} x_3 x_1 + b_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (2.7)$$

$$y = b_o + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_{12} x_1 x_2 + b_{23} x_2 x_3 + b_{31} x_3 x_1 + b_{14} x_1 x_4 + b_{24} x_2 x_4 + b_{34} x_3 x_4 + b_{123} x_1 x_2 x_3 + b_{124} x_1 x_2 x_4 + b_{134} x_1 x_3 x_4 + b_{234} x_2 x_3 x_4 + b_{1234} x_1 x_2 x_3 x_4 \quad (2.8)$$

В регресійних рівняннях (2.6-2.8) коефіцієнти взаємодії b_{12} , b_{23} , b_{12} , b_{31} , b_{14} , b_{24} , b_{34} , b_{12} враховують ефект подвійної взаємодії факторів, b_{123} , b_{124} , b_{234} – потрійної і b_{1234} – четверної. Ефекти взаємодії характеризують взаємозв'язок факторів у процесі.

Коефіцієнти регресії розраховують незалежно один від одного за допомогою рівнянь

$$b_o = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N y_j, \quad (2.9)$$

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N x_{ji} y_j, \quad (2.10)$$

$$b_{lm} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N x_{jl} x_{jm} y_j \quad (\text{де } l \neq m) \quad (2.11)$$

$$b_{lmp} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N x_{jl} x_{jm} y_{jp} y_j \quad (\text{де } l \neq m \neq p) \quad (2.12)$$

$$b_{lmpq} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N x_{jl} x_{jm} y_{jp} y_{jq} y_j \quad (\text{де } l \neq m \neq p \neq q) \quad (2.13)$$

Для розрахунку коефіцієнтів в рівняннях (2.9-2.13) залишають кодовані значення вхідних факторів, тобто одиничні вектори беруть з розширених матриць планування.

Величини коефіцієнтів у рівнянні регресії характеризують вплив кожного фактору на функцію відгуку y . Перевірку значущих коефіцієнтів регресії необхідно провести для спрощення рівняння регресії, виключаючи з нього незначущі коефіцієнти. Якщо будь-який коефіцієнт незначимий, він відкидається без перерахунку інших коефіцієнтів.

Значущість кожного коефіцієнта регресії окремо можна перевірити двома способами:

1. Перший спосіб заснований на розрахунку похибок коефіцієнтів та побудови довірчого інтервалу. Для ПФЕ для всіх коефіцієнтів рівняння регресії визначаються з однаковою точністю, а довірчі інтервали всіх коефіцієнтів рівні. Розрахунок помилок коефіцієнтів проводять за допомогою рівняння

$$s_b = \frac{S(y)}{\sqrt{N}}, \quad (2.14)$$

де $S(y)$ дорівнює кореню квадратному оцінки дисперсії відтворюваності (див. рівняння 2.3); N – кількість незалежних дослідів.

Величину довірчого інтервалу розраховують за рівнянням

$$\Delta b = \pm t_f \cdot s_b, \quad (2.15)$$

де t_f – табличне значення коефіцієнта Стюдента при числі ступенів свободи $f = \sum_{j=1}^N (n - 1)$ при відповідному рівні значущості (як правило рівень значущості дорівнює 0,05).

Коефіцієнт регресії значущий, якщо виконується умова $|b| \geq \Delta b$, інакше – незначущий.

2. Другий спосіб заснований на порівнянні табличного значення коефіцієнта Стюдента ($t_f^{\text{табл}}$) з розрахунковим значенням ($t_f^{\text{розр}}$).

Розрахункове значення коефіцієнта Стюдента визначають за рівнянням

$$t_f^{\text{розр}} = \frac{|b|}{s_b}. \quad (2.16)$$

Коефіцієнт регресії є значущим, якщо виконується умова, що $t_f^{\text{розр}} \geq t_f^{\text{табл}}$, інакше – незначущим і під час роботи з математичною моделлю його можна виключити з рівняння регресії.

Слід зауважити, що за результатами ПФЕ всі коефіцієнти визначаються з однаковою похибкою.

У разі, коли лише частина коефіцієнтів регресії значущі, а частина незначущі, слід проаналізувати причини незначущості коефіцієнтів, які можуть бути обумовлені, наприклад:

- невдалим вибором інтервалів варіювання;
- значною похибкою досліду;
- вибраним великим кроком варіювання незалежної змінної;
- включенням у матрицю планування чинників, які не впливають на параметр оптимізації тощо.

Спрощене рівняння є регресійним рівнянням, у якому записані лише значущі коефіцієнти регресії, а незначущі коефіцієнти регресії не враховуються.

Для перевірки гіпотези адекватності отриманого рівняння регресії застосовують критерій Фішера (F-критерій), розрахунок якого проводять за рівнянням

$$F_p = \frac{s_{\text{адекв}}^2}{s_i^2}. \quad (2.17)$$

де $s_{\text{адекв}}$ – дисперсія адекватності; s_i – дисперсія паралельних дослідів, розрахована за рівнянням

$$s_i^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_{iu} - \bar{y}_i)^2, \quad (2.18)$$

де n – число паралельних дослідів; $\bar{y}_i$ – середні значення величини y , отримані при паралельних дослідах; y_{iu} – значення величин y , отримані при постановці кожного з паралельних дослідів.

Дисперсію адекватності розраховують за рівнянням

$$s_{\text{адекв}}^2 = \frac{n \sum_{i=1}^N (\bar{y}_i - \tilde{y}_i)^2}{N-L}, \quad (2.19)$$

де L – число коефіцієнтів у регресійному рівнянні, які залишилися після перевірки їхньої значущості, враховуючи вільний член; N – кількість дослідів в матриці; $\bar{y}_i$ – середнє значення функції відгуку паралельних дослідів; $\tilde{y}_i$ – значення функції відгуку, розраховане за регресійним рівнянням в i -му досліді.

Табличне значення критерію Фішера ($F_{\text{табл}}$) знаходять, попередньо розрахувавши числа ступенів свободи: $f_1=N-L$ і $f_2=N(n-1)$ при рівні значущості 0,05.

Якщо розрахункове значення критерію Фішера менше за табличне, тобто якщо виконується умова $F_{\text{розрах}} < F_{\text{табл}}$, то отримане регресійне рівняння адекватно описує експеримент. Якщо умова не виконується, регресійне рівняння вважають неадекватним і потрібна зміна вхідних факторів або зміна порядку полінома тощо.

Інтерпретацією математичної моделі називають пояснення (тлумачення) математичної моделі мовою експериментатора. Завдання інтерпретації складне та його зазвичай вирішують у кілька етапів.

На першому етапі встановлюють, якою мірою кожен із чинників впливає на параметр оптимізації. Більший за абсолютною величиною коефіцієнт регресії відповідає більшій зміні параметра оптимізації при зміні даного фактору.

Позитивне значення коефіцієнта регресії свідчить про те, що зі збільшенням значення фактору зростає величина параметра оптимізації, а від'ємне значення коефіцієнта регресії свідчить про те,

що зі збільшенням значення фактору зменшується величина параметра оптимізації.

Інтерпретація знаків при оптимізації залежить від того, шукають максимум або мінімум функції відгуку.

У разі, якщо $y \rightarrow \max$, збільшення значень всіх факторів, регресійні коефіцієнти яких мають додатні значення, буде сприятливим, а збільшення значень всіх факторів, регресійні коефіцієнти яких мають від'ємні значення – несприятливим. Для умови $y \rightarrow \max$, якщо коефіцієнт регресії має від'ємне значення, то для збільшення параметра оптимізації треба зменшувати значення фактору, а якщо додатне значення, то збільшувати.

У разі, якщо $y \rightarrow \min$, тоді навпаки, сприятливим буде збільшення значень тих факторів, знаки коефіцієнтів яких мають від'ємні значення, і несприятливим, якщо вони мають додатні значення.

На другому етапі співставляють апріорну інформацію щодо характеру дії факторів, джерелом яких можуть бути досвід роботи з аналогічними процесами або попередньо проведені дослідження з отриманими коефіцієнтами регресії. Наприклад, прогнозується, що зі збільшенням температури має відбуватися збільшення оптимізації параметра, а коефіцієнт регресії має від'ємне значення. У цьому випадку основними причинами такої суперечності можуть бути наступні причини: або в експерименті припущена помилка і він має бути перевірений, або невірними є апріорні уявлення. Слід також враховувати, що апріорна інформація часто ґрунтується на однофакторних залежностях, але при переході до багатфакторного експерименту ситуація може змінитися. Для подолання такого протиріччя доцільно пропонувати різні гіпотези та перевіряти їх експериментально.

При інтерпретації ефектів взаємодії різних вхідних факторів не завжди можна отримати однозначну інформацію, як у разі лінійних ефектів. Насамперед, потрібно враховувати знаки лінійних ефектів відповідних вхідних факторів. Наприклад, якщо ефект взаємодії двох вхідних факторів має знак плюс і відповідні лінійні ефекти мають від'ємні значення, то вибір однозначний: необхідне поєднання рівнів

-1 та -1. Однак, можливий інший випадок, коли знаки лінійних ефектів різні. Тоді доводиться враховувати чисельні значення коефіцієнтів і жертвувати найменшим ефектом.

Якщо значущим виявився ефект взаємодії трьох чинників, ефект може мати знак плюс, якщо від'ємні знаки у парних факторів (нуль або будь-які два). Знак мінус буде, якщо непарна кількість факторів має знак мінус (усі три або будь-який один). Це поширюється на взаємодії будь-яких порядків. Користуються також таким прийомом: добуток двох факторів умовно вважають одним фактором та зводять трифакторну взаємодію до парної взаємодії тощо.

Таким чином, при реалізації ПФЕ типу m^k пропонується наступний алгоритм дій дослідника:

- 1) складання матриці планування експерименту;
- 2) рандомізація дослідів;
- 3) проведення експерименту та перевірка його відтворюваності;
- 4) розрахунок коефіцієнтів у регресійному рівнянні;
- 5) вибір значущих коефіцієнтів регресії та запис спрощеного рівняння регресії;
- 6) перевірка адекватності математичної моделі;
- 7) інтерпретація одержаних результатів.

II. Контроль опорних знань

2.1. Вимоги до теоретичної готовності студентів до виконання практичних занять (вимоги до знань)

В результаті підготовки до заняття студент повинен знати:

- ✓ основний принцип повного факторного експерименту,
- ✓ алгоритм дій дослідника щодо реалізації ПФЕ,

вміти

- ✓ перевіряти відтворюваність експерименту,
- ✓ обчислювати коефіцієнти у регресійному рівнянні,
- ✓ вибирати значущі коефіцієнти регресії і записувати спрощене регресійне рівняння,

- ✓ перевіряти адекватність моделі,
- ✓ інтерпретувати отримане регресійне рівняння.

2.2. Питання для перевірки базових знань за темою заняття

Питання для перевірки вхідних знань

1. Що називають методом ПФЕ?
2. Сформулюйте основний принцип повного факторного експерименту.
3. Які переваги метода ПФЕ?
4. Що означає повний факторний експеримент типу 2^k ?
5. Що таке рандомізація?

Тести для перевірки вхідного рівня знань

(Виберіть одну або декілька вірних відповідей)

1. **Вкажіть, як називаються математичні моделі, які отримують за допомогою метода ПФЕ:**
 - А) математично-статистичні
 - Б) диференціальні
 - В) факторні
 - Г) інтегральні
2. **Вкажіть, на якому принципі базується метод рандомізації.**
 - А) перетворення систематичних похибок на випадкові
 - Б) перетворення випадкових похибок на систематичні
 - В) відповідності
 - Г) непереривності
3. **Досліди вважаються відтворюваними і спостерігається однорідність дисперсії, якщо виконується умова:**
 - А) $G_p < G$
 - Б) $G_p = G$
 - В) $G_p > G$
 - Г) $G_p < 0$

4. Виберіть вірне твердження: «За результатами повного факторного дослідження всі регресійні коефіцієнти визначаються ...»

- А) з однаковою похибкою
- Б) з різною похибкою
- В) без врахування похибки
- Г) з мінімальною похибкою
- Д) з максимальною похибкою

5. Виберіть умову, при якій коефіцієнт регресії є значущим.

- А) $t_f^{\text{розр}} \geq t_f^{\text{табл}}$
- Б) $t_f^{\text{розр}} = t_f^{\text{табл}}$
- В) $t_f^{\text{розр}} \leq t_f^{\text{табл}}$
- Г) $t_f^{\text{розр}} \approx t_f^{\text{табл}}$

6. Виберіть умову, при якій регресійне рівняння вважається адекватним.

- А) $F_{\text{розр}} \geq F_{\text{табл}}$
- Б) $F_{\text{розр}} = F_{\text{табл}}$
- В) $F_{\text{розр}} \leq F_{\text{табл}}$
- Г) $F_{\text{табл}} \approx F_{\text{розр}}$

III. Обговорення теоретичних питань

1. Назвіть алгоритм планування і реалізації повного факторного експерименту типу m^k .
2. Які величини застосовують у повному факторному експерименті для перевірки відтворюваності експерименту?
3. Що таке регресійне рівняння і як розрахувати коефіцієнти в регресійному рівнянні?
4. Як обрати значущі коефіцієнти регресії?
5. Як провести перевірку адекватності математичної моделі?
6. Яка задача інтерпретації математичної моделі і як її розв'язують?

IV. Практичні завдання

4.1. Завдання

Варіант 1

Проведіть математичне моделювання екстракційного вилучення антоціанів з пелюстків червоного тюльпану за допомогою етанолу, застосувавши ПФЕ типу 2², використовуючи дані, представлені в табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Експериментальні дані екстракції

№№	t °C	τ, хв	C ₁ , мг/л	C ₂ , мг/л	C ₃ , мг/л
1	25	30	351	353	350
2	55	30	393	390	392
3	25	120	616	617	613
4	55	120	680	681	683

Варіант 2

Проведіть математичне моделювання адсорбції активного барвника на біосорбенті з відходів рисового лушпіння, застосувавши ПФЕ типу 2⁴, використовуючи дані, представлені в табл. 2.2.

4.2. Рекомендації щодо виконання завдань

Алгоритм виконання практичного завдання щодо отримання рівняння регресії:

1. Відкрити файл Excel і проводити всі розрахунки в електронних таблицях файлу Excel.
2. Складіть розширену матрицю планування експерименту.
3. Розрахуйте основні рівні та інтервал варіювання вхідних факторів, відповідно, за рівняннями 1.3 і 1.4.
4. Розрахуйте середнє значення вихідного параметра.
5. Перевірте відтворюваність експерименту за рівнянням 2.4.
6. Розрахуйте коефіцієнти у регресійному рівнянні для поліному першого порядку за рівняннями 2.9-2.13.

Таблиця 2.2

Експериментальні дані адсорбції

№ №	$x_1(\text{pH})$	$x_2 (\text{m, г/л})$	$x_3 (\text{C, мг/л})$	$x_4 (\text{t } ^\circ\text{C})$	$y_1, \%$	$y_2, \%$	$y_3, \%$
1	-1(2)	-1(5)	-1(50)	-1(20)	89,36	95,78	92,57
2	1(7)	-1(5)	-1(50)	-1(20)	53,67	52,02	52,85
3	-1(2)	1(50)	-1(50)	-1(20)	86,97	93,76	90,37
4	1(7)	1(50)	-1(50)	-1(20)	72,39	80,55	76,47
5	-1(2)	-1(5)	1(250)	-1(20)	68,45	64,99	66,72
6	1(7)	-1(5)	1(250)	-1(20)	32,44	28,44	30,44
7	-1(2)	1(50)	1(250)	-1(20)	93,19	93,69	93,44
8	1(7)	1(50)	1(250)	-1(20)	88,17	91,41	89,79
9	-1(2)	-1(5)	-1(50)	1(40)	97,25	95,41	96,33
10	1(7)	-1(5)	-1(50)	1(40)	76,42	56,51	66,47
11	-1(2)	1(50)	-1(50)	1(40)	76,24	90,83	83,54
12	1(7)	1(50)	-1(50)	1(40)	79,54	73,21	76,38
13	-1(2)	-1(5)	1(250)	1(40)	84,31	82,84	83,58
14	1(7)	-1(5)	1(250)	1(40)	53,32	44,96	49,14
15	-1(2)	1(50)	1(250)	1(40)	94,77	96,53	95,65
16	1(7)	1(50)	1(250)	1(40)	89,32	90,75	90,04

7. Проведіть обчислення за рівняннями 2.14-2.15 або 2.16 і виберіть значущі коефіцієнти регресії.
8. Запишіть спрощене рівняння регресії.
9. Перевірте адекватність отриманої математичної моделі за рівнянням 2.17.
10. Проведіть інтерпретацію одержаних результатів і оцініть вплив вхідних факторів на процес.

4.3. Матеріали контролю для заключного етапу заняття

Варіант 1

Проаналізуйте внесок кожного фактору при екстракційному вилученні антоціанів з рослинної сировини етанолом, якщо τ – час екстракції, хв; T – температура розчину, К. Параметром оптимізації обрана концентрація антоціанів в екстракті та отримане таке регресійне рівняння: $Y = 211,05 + 2,63T + 5,98\tau + 1,6T\tau$.

Варіант 2

Проаналізуйте внесок кожного фактору при адсорбційному вилученні антоціанів з водного екстракту на бентоніті, якщо τ – час адсорбції, хв; t – температура розчину, °С; m – маса бентоніту, г; C – концентрація антоціанів в екстракті до адсорбції, мг/л. Параметром оптимізації обрана ступінь адсорбційного вилучення антоціанів бентонітом і отримане таке регресійне рівняння:

$$Y = 80,16 - 3,97t + 4,55 - 8,39C + 1,13m - 1,86t\tau + 1,59m\tau + 1,81Cm + 2,19\tau Cm - 1,37\tau Cm .$$

Тестові завдання для закріплення знань

(Виберіть одну або декілька вірних відповідей)

1. **Виберіть вірну відповідь: «За допомогою математичних методів моделювання експерименту ...»**
 - А) можна одержати математичну модель хіміко-технологічного процесу при відсутності інформації про механізм його перебігу

- Б) не можна одержати математичну модель хіміко-технологічного процесу при відсутності інформації про механізм його перебігу
- В) можна одержати математичну модель хіміко-технологічного процесу при відсутності інформації про швидкість
- Г) не можна одержати математичну модель хіміко-технологічного процесу при відсутності інформації про швидкість
2. **Виберіть причини, які обумовлюють незначущість коефіцієнтів регресії.**
- А) невдалий вибір інтервалів варіювання
- Б) маленька похибка дослідів
- В) великий крок варіювання незалежної змінної
- Г) включення у матрицю планування чинників, які впливають на параметр оптимізації
3. **Вкажіть вірне твердження: «Для розрахунку значення оцінки дисперсії адекватності потрібно знати»**
- А) число значущих коефіцієнтів регресії і число незначущих коефіцієнтів регресії
- Б) загальне число дослідів і критерій Фішера
- В) число експериментів в паралельних дослідів і критерій Кохрена
- Г) число значущих коефіцієнтів регресії та загальне число дослідів
- Д) загальне число дослідів та число експериментів в паралельних дослідів
4. **Для знаходження табличного значення критерію Фішера потрібно знати:**
- А) число значущих коефіцієнтів регресії і число незначущих коефіцієнтів регресії
- Б) загальне число дослідів і критерій Фішера
- В) число експериментів в паралельних дослідів і критерій Кохрена

Г) число значущих коефіцієнтів регресії та загальне число дослідів

Д) загальне число дослідів та число експериментів в паралельних дослідах

5. **Виберіть вірне твердження: «ПФЕ – це...»**

А) експеримент, у якому використовуються всі можливі комбінації всіх рівнів факторів

Б) експеримент, у якому використовуються деякі можливі комбінації всіх рівнів факторів

В) експеримент, у якому використовується всі можливі комбінації всіх рівнів одного фактору

Г) експеримент, у якому використовуються різні фактори

Питання для самостійної позааудиторної роботи

1. Які задачі регресійного аналізу і з якою метою він проводиться хіміками?

2. Що називають оцінкою дисперсії відтворюваності? Як її розрахувати?

3. Для чого застосовують критерій Кохрена? Як його розрахувати?

4. Як перевірити адекватність регресійної моделі?

5. Для чого застосовують критерій Фішера? Як його розрахувати?

V. Підведення підсумків

Список літератури до практичного заняття 2

1. Солтис М. М., Математичне моделювання у хімії та хімічній технології / М. М Солтис., В. П. Закордонський – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2011. – 328 с.

2. Неділько С. А. Математичні методи в хімії / С. А. Неділько – К.: Либідь, 2005. – 256 с.

3. Soldatkina L. M. Adsorption removal of anthocyanins from red cabbage extracts by bentonite: statistical analysis of main and

- interaction effects / L. M. Soldatkina, V. O. Novotna // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. - 2017.- Т. 8, № 4. – С. 439-447.
4. Soldatkina L. M. Removal of anthocyanins from aqueous berry extracts by adsorption on bentonite: Factorial design analysis / L. M. Soldatkina, V. O. Novotna // *Adsorption and Science Technology*. - 2017. – V. 35, № 9-10. - P. 866-877.
5. Солдаткіна Л. М. Математичне моделювання процесу модифікації агропромислових рослинних відходів бромідом гексадецилпіридинію для адсорбційного вилучення аніонного барвника / Л. М. Солдаткіна, М. А. Заврічко // *Питання хімії та хімічної технології*. - 2020. - № 2. – С. 103-111.

ПРАКТИЧНЕ ЗАНЯТТЯ 3

Тема: Оптимізація хімічного експерименту

Мета: надати знання студентам щодо застосування регресійних рівнянь багатофакторного експерименту для оптимізації хімічних досліджень

Основні поняття: оптимізація процесу, критерій оптимальності, задача оптимізації, метод крутого сходження

Обладнання: ноутбук

Навчальний час: 4 години

ПЛАН

I. Основні питання теми

Оптимізацією процесу називають цілеспрямований пошук найкращих, у певному розумінні, умов його проведення, тобто цілеспрямований пошук значень вхідних факторів, що впливають і при яких досягається екстремум критерію оптимальності.

Одержане за допомогою повного факторного експерименту рівняння регресії використовують для побудови *математичної моделі хімічного процесу* а також для його *оптимізації*.

Критерій оптимальності або *цільова функція* – це величина, що характеризує рівень оптимізації. Хімічний процес, як правило, характеризують декількома показниками. Бажано, щоб усі показники одночасно досягали своїх найкращих значень. На практиці, як правило, неможливо знайти таке поєднання значень вхідних факторів, при якому одночасно досягаються екстремуми всіх необхідних функцій відгуку.

Задача оптимізації полягає в тому, щоб при дослідженні залежності вихідного параметра Y від вхідних параметрів $X_1, X_2, \dots, X_n$ визначити ті значення факторів, при яких величина Y набуває екстремального (максимальне або мінімальне) значення.

При реалізації хімічного експерименту слід враховувати, що вхідні фактори і функції відклику можуть змінюватися лише в певних

межах, тобто *оптимізація можлива в умовах обмежень на вхідні фактори і функцію відгуку*.

Метод крутого сходження (метод Бокса-Уілсона) дозволяє за результатами ПФЕ проводити оптимізацію процесу. В цьому методі серед усіх функцій відгуку, що описують об'єкт оптимізації, вибирають одну з найбільш вагомих та приймають її в якості критерію оптимальності Y_1 . Після цього накладаються обмеження на інші функції відгуку та фактори. Один з найбільш впливаючих факторів приймається за базовий і для нього розраховують добуток відповідного коефіцієнта регресії (метод повного факторного експерименту) на крок варіювання. Наприклад, для першого фактору цей добуток має вигляд $b_1 \Delta x_1$. Після цього для базового фактору обирається крок (інтервал) варіювання Δx_1^* , за яким буде здійснюватися оптимізація. З метою більш точного знаходження координат оптимізації приймають, що $\Delta x_1^* \leq \Delta x_1$. Враховуючи рівняння

$$\gamma = \frac{\Delta x_1^*}{b_1 \Delta x_1}, \quad (3.1)$$

для всіх інших вхідних факторів кроки руху до оптимальних значень можна розрахувати за рівнянням

$$\Delta x_i^* = \gamma b_i \Delta x_i \quad (3.2)$$

Рух до оптимуму починають з центру плану, що був використаний для одержання рівняння регресії. Значення факторів $x_1, x_2, \dots, x_n$ на кожному етапі оптимізації знаходять шляхом додавання Δx_1^* до відповідних попередніх значень, якщо здійснюється пошук максимуму критерію оптимізації.

При реалізації оптимізації процесу рух до оптимуму може бути зупиненим з двох причин:

1. Значення одного або декількох факторів або функції відгуку вийшли за межі припустимих значень (наприклад: концентрація реагентів не може бути від'ємною, тиск в апараті не може перевищувати припустимого тощо).

2. Досягнуто екстремум критерію оптимальності (функції відгуку).

У першому випадку оптимізація на цьому закінчується. У другому випадку в області екстремуму функції $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ шукають її новий математичний опис, але тепер у вигляді математичного опису функції у вигляді багаточлена другого ступеня.

II. Контроль опорних знань

2.1. Вимоги до теоретичної готовності студентів до виконання практичних занять (вимоги до знань)

В результаті підготовки до заняття студент повинен знати:

- ✓ задачу оптимізації;
- ✓ критерій оптимальності;
- ✓ суть метода крутого сходження,

вміти

- ✓ розраховувати величину кроку варіювання для кожного вхідного фактору;
- ✓ розраховувати вихідний параметр при оптимальних умовах проведення процесу;
- ✓ застосовувати метод крутого сходження для оптимізації хімічного процесу.

2.2. Питання для перевірки базових знань за темою заняття

Питання для перевірки вхідних знань

1. Що розуміють під оптимізацією хімічних досліджень?
2. Що таке критерій оптимальності?
3. В чому суть оптимізації в методі крутого сходження?

Тести для перевірки вхідного рівня знань

(Виберіть одну або декілька вірних відповідей)

1. Виберіть вірне твердження: «Якщо здійснюється пошук мінімуму критерію оптимальності, то нові значення факторів $x_1, x_2, \dots, x_n$ розраховуються шляхом ...»
А) віднімання Δx_1^*

Б) віднімання Δx_i

В) додавання Δx_i

Г) додавання Δx_1^*

2. Виберіть вірне твердження: «Якщо здійснюється пошук максимуму критерію оптимальності, то нові значення факторів $x_1, x_2, \dots, x_n$ розраховуються шляхом ...»

А) додавання Δx_1^*

Б) додавання Δx_i

В) віднімання Δx_i

Г) віднімання Δx_1^*

3. Виберіть вірні відповіді: «Одержане за допомогою методу ПФЕ рівняння регресії використовують»

А) тільки для оптимізації процесу

Б) тільки для побудови математичної моделі процесу

В) для побудови математичної моделі процесу і його оптимізації

Г) прогнозування перебігу процесу

4. Величина, яка характеризує рівень оптимізації, називається ...

А) параметром оптимальності

Б) показником оптимальності

В) критерієм оптимальності

Г) цільовою функцією

5. Хто з вчених запропонував проводити оптимізацію методом крутого сходження?

А) Бокс і Уілсон

Б) Фішер і Кохрен

В) Гаусс і Жордан

Г) Берч і Клейман

Д)

III. Обговорення теоретичних питань

1. Оптимізація хімічних процесів методом крутого сходження.

2. Причини, за якими може бути зупинена оптимізація процесу методом крутого сходження.

IV. Практичні завдання

4.1. Завдання

Варіант 1

Провести оптимізацію синтезу певної лікарської сполуки, якщо обрали параметром оптимізації вихід продукту (%) і такі вхідні параметри: відношення маси розчинника до маси основної речовини (X_1), температура синтезу (X_2) і час перебігу хімічної реакції (X_3). Прийміть, що крок зміни $\Delta X_1^* = -0,05$. Умови проведення ПФЕ синтезу лікарської сполуки наведені в табл. 3.1, а кодоване регресійне рівняння має такий вигляд: $y = 67,81 - 2,49 x_1 + 2,14 x_2 + 1,81 x_3$.

Таблиця 3.1

Умови проведення ПФЕ

УМОВИ	X_1	$X_2, ^\circ\text{C}$	$X_3, \text{хв}$
X_i^o	0,5	150	60
ΔX_i	0,05	5	10
$\Delta X_{i,max}$	0,55	155	70
$\Delta X_{i,min}$	0,45	145	50

Варіант 2

Провести оптимізацію адсорбції йонів Кадмію на біосорбенті CL-1, якщо параметром оптимізації обрали ступінь вилучення йонів Кадмію (%), і такі вхідні параметри: температура (X_1), концентрація йонів Кадмію (X_2), рН розчину (X_3). Прийміть, що крок зміни $\Delta X_1^* = -0,05$. Умови проведення ПФЕ синтезу лікарської сполуки наведені в табл. 3.2, а регресійне рівняння в натуральній формі має такий вигляд: $Y = 43,7 + 24,86 X_1 - 6,9 X_2 + 8,1 X_3 - 5,4 X_1 X_2$.

Таблиця 3.2

Умови проведення ПФЕ

УМОВИ	$X_1, ^\circ\text{C}$	$X_2, \text{мг/л}$	X_3
X_i^o	30	390	4
ΔX_i	10	410	2
$\Delta X_{i,max}$	40	800	6
$\Delta X_{i,min}$	20	20	2

4.2. Рекомендації щодо виконання завдань

Алгоритм виконання практичного завдання щодо оптимізації процесу:

1. Відкрийте файл Excel і проведіть всі розрахунки в електронних таблицях файлу Excel.
2. Розрахуйте величину γ в рівнянні 3.1.
3. Розрахуйте для всіх вхідних факторів кроки руху до оптимальних значень за рівнянням (3.2) і округліть їх до цілих значень.
4. Проведіть розрахунки, зменшуючи значення вхідних факторів покроково на величину ΔX_i^* , якщо коефіцієнт регресії вхідного фактору від'ємна величина, або збільшуючи покроково на величину ΔX_i^* , якщо коефіцієнт регресії вхідного фактору додатна величина.
5. Запишіть кодоване рівняння регресії в натуральному вигляді, застосовуючи рівняння (1.3).
6. Розрахуйте за отриманими в п. 4 вхідними параметрами значення параметру оптимізації Y .
7. Впишіть в табл. 3.3 розрахунки, проведені в п.п. 2-6.
8. Зробіть висновок щодо умов оптимізації процесу.

Таблиця 3.3

Оптимізація за методом крутого сходження

Умови	ΔX_1	$\Delta X_2, ^\circ\text{C}$	$\Delta X_3, \text{хв}$	$Y, \%$
X_i^o	0,5	150	60	
ΔX_i	0,05	5	10	-
b_i				-
$b_i \cdot \Delta X_i$				-
Δx_i^*				-
1-й крок				
2-й крок				
3-й крок				
4-й крок				
5-й крок				
...	...	...	...	...

4.3. Матеріали контролю для заключного етапу заняття

Задача 1

За допомогою ПФЕ отримали адекватне рівняння регресії в кодованому вигляді

$$y = 35,6 + 1,95 x_1 - 1,35 x_2,$$

де y – вихід продукту реакції; x_1 – температура, °C; x_2 – концентрація реагенту, з якого отримали продукт, %.

Врахуйте, що є обмеження на вхідні фактори в натуральному вигляді: $30 \leq X_1 \leq 120$; $10 \leq X_2 \leq 70$. Оптимізуйте процес методом крутого сходження.

Задача 2

За допомогою ПФЕ отримали адекватне рівняння регресії в натуральному вигляді

$$Y = 53,9 + 9,1 X_1 - 31,2 X_2 - 11,7 X_3 + 10,3 X_4 + 4,3 X_1 X_2 + 1,3 X_1 X_3 - 1,8 X_1 X_4 + 2,4 X_2 X_3 - 0,9 X_2 X_4,$$

де Y – ступінь вилучення йонів Фтору модифікованим активованим вугіллям, %; X_1 – початкова концентрація йонів Фтору, мг/л; X_2 – маса адсорбенту, г/л; X_3 – рН розчину; X_4 – час адсорбції, хв.

Врахуйте, що є обмеження на вхідні фактори: $1 \leq X_1 \leq 4$; $1 \leq X_2 \leq 3$; $3 \leq X_3 \leq 9$; $5 \leq X_4 \leq 45$. Оптимізуйте процес методом крутого сходження.

Питання для самостійної позааудиторної роботи

1. Який алгоритм дій дослідника щодо проведення оптимізації хімічного експерименту?
2. Що потрібно врахувати при оптимізації хімічного експерименту із застосуванням метода крутого сходження?
3. Як розрахувати крок змін вхідних параметрів?
4. Скільки кроків потрібно врахувати при оптимізації методом крутого сходження?
5. Як розкодувати рівняння регресії?

V. Підведення підсумків

Список літератури до практичного заняття 3

1. Солтис М. М., Закордонський В. П. Математичне моделювання у хімії та хімічній технології: навч. посіб. / М. М. Солтис, В. П. Закордонський . – Львів: ЛНУ імені І. І. Франка, 2011. – 328 с.
2. Методичні вказівки до лабораторних занять з дисципліни «Методи досліджень хіміко-технологічних систем і процесів» для студентів V курсу денної та заочної форми навчання за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія (спеціалізація: Хімічні технології харчових добавок і косметичних засобів) // Укл.: Ніколенко М. В., Манзюк М. В., Авдієнко Т. М. – Дніпро: ДВНЗ УДХТУ, 2017. – 24 с.

Список літератури

1. Lazic Z. R. Design of Experiments in Chemical Engineering: A Practical Guide, 2006. - Willey. - 620 p.
2. Leardi R. Experimental Design in Chemistry: A Tutorial // *Analytica Chimica Acta*. – 2009. - V.652. - № 1-2. - P. 161-172.
3. Karimifard S., Reza M., Moghaddam A. Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: A critical review // *Science of The Total Environment*. - 2018. – V. 640–641. - P. 772-797.
4. Ютілова К. С. Комп'ютерне моделювання хімічних процесів: навч. посіб. / уклад. К. С. Ютілова. - Вінниця: ДонНУ імені Василя Стуса, 2019. - 56 с.
5. Конспект лекцій з дисципліни «Математичне моделювання та оптимізація об'єктів хімічної технології» для студентів напрямку підготовки 6.051301 «Хімічна технологія» спеціальності «Хімічні технології переробки деревини та рослинної сировини» / О. В. Черваков, М. В. Андріянова. – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2016. – 33 с.
6. Математичне моделювання та оптимізація об'єктів хімічної технології: метод. вказівки до виконання лабораторних робіт для студ. напрямку підготовки 6.051301 «Хімічна технологія» / Бойко Т. В., Фоглер О. М., Абрамова А. О. – К: 2014. – 162 с.
7. Любименко В. А., Семёнов А. П., Виноградов В. М., Винокуров В. А. Моделирование химико-технологических процессов: Методические указания к лабораторным работам по курсу «Моделирование химико-технологических процессов». - М.: РИЦ РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2014. - 67 с.
8. Солдаткіна Л. М. Організація наукових досліджень в галузі фізичної та колоїдної хімії : навч. посіб. – Одеса: ОНУ, 2014. – 177 с.

Навчальне видання

**Солдаткіна Людмила Михайлівна,
Перлова Ольга Вікторівна**

Планування та оптимізація хімічних досліджень

Методичні вказівки

до практичних занять з навчальної дисципліни
«Комп'ютерне моделювання і оптимізація хімічних досліджень»

В авторській редакції

Підп. до друку 21.08.2022. Формат 60х84/16.

Умов.-друк. арк. 2,31. Тираж 10 пр.

Зам. № 2496.

Видавець і виготовлювач

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4215 від 22.11.2011 р.

Україна, 65082, м. Одеса, вул. Єлісаветинська, 12

Тел.: (048)723 28 39/ E-mail: druk@onu.edu.ua