

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)

Химический факультет

УТВЕРЖДЕНО:

И.о. декана химического факультета
А. С. Князев

Оценочные материалы по дисциплине

Избранные главы неорганической химии и материаловедения
Модуль 2. Планирование эксперимента

по направлению подготовки / специальности

04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

Направленность (профиль) подготовки / специализация:
Фундаментальная и прикладная химия

Форма обучения
Очная

Квалификация
химик-специалист, преподаватель

Год приема
2023

СОГЛАСОВАНО:
Руководитель ОП
В.В. Шелковников

Председатель УМК
Л.Н. Мишенина

1. Компетенции и индикаторы их достижения, проверяемые данными оценочными материалами

Целью освоения дисциплины является формирование следующих компетенций:

ОПК-1. Способен анализировать и интерпретировать результаты химических экспериментов, наблюдений и измерений в различных областях химии.

ОПК-2. Способен проводить синтез, анализ, изучение структуры и свойств веществ и материалов, исследовать процессы с их участием.

ПК-5. Способен определять способы, методы и средства решения технологических задач в рамках прикладных НИР и НИОКР.

Результатами освоения дисциплины являются следующие индикаторы достижения компетенций:

РООПК 1.1 Знает теоретические основы неорганической, органической, физической и аналитической химии, применяет их при решении профессиональных задач в других областях химии.

РООПК 1.2 Умеет систематизировать и интерпретировать результаты экспериментов и расчетно-теоретических работ с использованием теоретических основ традиционных и новых разделов химии.

РООПК 1.3 Умеет грамотно формулировать заключения и выводы по результатам работы.

РООПК 2.1 Знает стандартные приемы и операции, используемые при получении веществ неорганической и органической природы.

РООПК 2.2 Знает теоретические основы методов изучения состава, структуры и свойств для грамотного выбора метода исследования.

РООПК 2.3 Умеет проводить стандартные синтезы по готовым методикам, выполнять стандартные операции для определения химического и фазового состава веществ и материалов, а также использовать серийное научное оборудование для изучения их свойств.

РОПК 5.1 Умеет готовить детальные планы отдельных стадий прикладных НИР и НИОКР.

РОПК 5.2 Умеет выбирать технические средства и методы испытаний (из набора имеющихся) для решения поставленных задач в рамках прикладных НИР и НИОКР.

2. Оценочные материалы текущего контроля и критерии оценивания

Элементы текущего контроля:

- тест;
- лабораторная работа,
- практическая работа.

Тест (ОПК-1)

Вопрос 1. Установите соответствие между названием и формулой:

а) Выборочное среднее число

б) Выборочная дисперсия

в) Начальный выборочный момент r -го порядка

г) Центральный выборочный момент r -го порядка

$$1) \quad \bar{x}_s = \sum_{i=1}^k x_i \frac{n_i}{n}$$

$$2) \quad D_s = \sum_{i=1}^k (x_i - \bar{x}_s)^2 \frac{n_i}{n}$$

$$3) \quad m_k^m = \sum_{i=1}^k (x_i)^p \cdot \frac{n_i}{n}$$

$$4) \quad m_{kc}^B = \sum_{i=1}^k (x_i - \bar{x}_s)^p \cdot \frac{n_i}{n}$$

Ключи: а) 1, б) 2, в) 3, г) 4

Вопрос 2. Математические модели строятся на основе:

- а) теоретического метода; экспериментального метода; теории подобия качество предоставляемого продукта теоретического метода
- б) экспериментального метода
- в) теории подобия
- теоретического метода; экспериментального метода

Ключ: г

Вопрос 3. Критический путь в проекте это:

- а) максимальная по продолжительности последовательность взаимосвязанных операций во всей системе операций
- б) совокупность последовательных операций, в которой никакая последующая операция не может быть выполнена до тех пор, пока не завершены предшествующие операции
- в) последовательность связанных, взаимозависимых операций
- г) логическая последовательность операций в проекте
- логическая последовательность операций в проекте

Ключ: б

Вопрос 4. Определите последовательность процесса поиска математической модели:

- а) проверка согласованности между моделью и данными
- б) обработка экспериментальных данных, представление математической модели
- в) планирование эксперимента по уточнению параметров
- г) эксперимент
- д) пересмотр модели, выдвижение конкурирующей модели
- е) планирование эксперимента для конкурирующей модели

Ключ: вгбаде

Вопрос 5. Введите правильный ответ.

Научная теория - это

Ключ: Научная теория - это наиболее развитая форма научного знания, дающая целостное отображение закономерных и существенных связей определенной области действительности.

Пример задачи (ПК-5):

Задача 1

Требуется изучить влияние на выход продукта (У) трех факторов: температуры, давления и времени пребывания реакционной смеси в аппарате.

Ответ:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	
1	Наименование	X ₁	X ₂	X ₃			3 параллельных опыта в центре плана							
2	Верхний уровень (+1)	200	60	30			№	X ₁	X ₂	X ₃	У			
3	Нижний уровень (-1)	100	20	10			1	0	0	0	8			
4	Основной уровень X ₀	150	40	20			2	0	0	0	9			
5	Интервал варьирования J _i	50	20	10			3	0	0	0	8,8			
6										У _{ср} =	8,6			
7										S ² _у =	0,28			
8		№	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ *X ₂	X ₁ *X ₃	X ₂ *X ₃	X ₁ *X ₂ *X ₃	У	У [^]		
9		1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	2	1		
10		2	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	6	6		
11		3	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	4	4		
12		4	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	8	9		
13		5	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	10	11		
14		6	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	18	16		
15		7	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	8	8		
16		8	1	1	1	1	1	1	1	1	12	13		
17													Σ(y-y [^]) ² =	8,00
18			b ₀	b ₁	b ₂	b ₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃	b ₁₂₃			S ² _{остат} =	2,00
19			8,5	2,5	-0,5	3,5	-0,5	0,5	-1,5	-0,5				
20		t _{расч} =	45,43	13,36	2,67	18,71	2,67	2,67	8,02	2,67				
21		t _{табл} =	4,30											
22		Знач. К. =	8,5	2,5	0	3,5	0	0	-1,5	0				
23		f =	4											
24		F _{расч} =	7,14	<	F _{табл} =	19,25								

Практическая работа 1.

Задание: Составить алгоритм полного факторного эксперимента (РООПК 1.2).

Ответ:

Составление матрицы планирования

1. Проанализировать априорную информацию: записать нулевой уровень, интервал варьирования и рассчитать верхние и нижние уровни:

Интервал варьирования выбираем на основе адекватной возможности изменения параметров;

$$ВУ = X_0 + ИВ$$

$$НУ = X_0 - ИВ,$$

где ВУ – верхний уровень;

НУ – нижний уровень;

X₀ – нулевой уровень;

ИВ – интервал варьирования.

2. Составить матрицу планирования:

- Рассчитать необходимое количество опытов $N = 2^n$, где n – количество факторов;
- Записать матрицу с учетом ее свойств и методов заполнения и функций отклика.

Для составления матрицы планирования используем следующий прием: в первом вектор-столбце знаки меняются поочередно, во втором – через 2, в третьем – через 4, в i-ом вектор-столбце – через 2^{i-1} .

Число коэффициентов должно быть равно числу опытов, следовательно, при необходимости следует добавить взаимодействия факторов.

Табл. 1. Матрица планирования эксперимента

№	X1	X2	X1X2	У
1	+	-	-	У1
2	-	+	-	У2
3	+	-	-	У3

В данной матрице X1 и X2 – факторы (независимые переменные), X1X2 – взаимодействие факторов (определяется как перемножение знаков вектор-столбцов X1 и X2), У – параметр оптимизации (функция отклика).

3. Рассчитать коэффициенты регрессии:

$$b_0 = \frac{\sum Y_i}{N},$$

где b_0 – коэффициент регрессии;

Y_i – параметр оптимизации (функция отклика);

N – число опытов.

В нашем случае

$$b_0 = \frac{Y_1 + Y_2 + Y_3}{3}$$

Для расчета i -го коэффициента регрессии используется следующая формула:

$$b_i = \frac{\sum X_{ij} * Y_i}{N},$$

где X_{ij} – знак фактора для i -го вектор-столбца;

Y_i – параметр оптимизации;

N – число опытов.

В нашем случае первый коэффициент регрессии:

$$b_1 = \frac{(+1) * Y_1 + (-1) * Y_2 + (+1) * Y_3}{3}$$

Обработка результатов

1. Рассчитать среднее значение функции отклика (среднее арифметическое):

$$\bar{Y} = \frac{\sum Y}{k},$$

где k – количество y .

2. Определить значимость коэффициентов регрессии:

$$S_{\text{воспр}}^2 = \frac{1}{N} \sum (Y_i - \bar{Y})^2,$$

где $S_{\text{воспр}}^2$ – дисперсия воспроизводимости;

Y_i – i -ое значение Y ;

\bar{Y} – среднее значение Y ;

N – число опытов.

$$S_b^2 = \frac{S_{\text{воспр}}^2}{N}$$

$$S_b = \text{КОРЕНЬ}(S_b^2),$$

где S_b – дисперсия для коэффициентов уравнения регрессии;

N – число опытов.

$$\Delta b_j = S_b * t,$$

где Δb_j – доверительный интервал для коэффициентов уравнения регрессии;

t – коэффициент Стьюдента.

Значение t берется из таблиц распределения Стьюдента по числу степеней свободы f ($f = N-1$ при уровне значимости $\alpha = 0,05$ находим t (N – количество опытов)).

Для определения значимости коэффициентов проводим сравнение полученного значения Δb_j и каждого коэффициента регрессии. Для того, чтобы коэффициент был значим, необходимо выполнение условия:

$$|b_i| > \Delta b_j$$

2. Записать уравнение с учетом значимых коэффициентов регрессии:

$$y = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3$$

3. Проверить полученную модель на адекватность:

Рассчитаем дисперсию адекватности:

$$S_{\text{ад}}^2 = \frac{1}{N - B} * \sum (Y(\text{экс}) - Y(\text{расч}))^2,$$

где $S_{\text{ад}}$ – дисперсия адекватности;

N – число опытов;
 B – число коэффициентов регрессии искомого уравнения, включая и свободный член;
 $Y(\text{экс})$ и $Y(\text{расч})$ – экспериментальное и расчетное значение функции отклика в j -ом опыте.

Определение адекватности модели по критерию Фишера

$$F_{\text{экс}} = \frac{(S_{\text{ад}}^2; S_{\text{воспр}}^2)_{\text{max}}}{(S_{\text{ад}}^2; S_{\text{воспр}}^2)_{\text{min}}},$$

где $S_{\text{воспр}}^2$ – дисперсия воспроизводимости;

$S_{\text{ад}}$ – дисперсия адекватности.

Значение $F_{\text{теор}}$ берем из таблицы для критерия Фишера (в таблице f_1 – количество факторов, $f_2 = n - f_1 - 1$, где n – количество опытов).

Для того, чтобы сказать, что полученная модель адекватна, необходимо выполнение условия:

$$F_{\text{экс}} < F_{\text{теор}}$$

4. Если модель оказывается неадекватной, то пути решения приведены в таблице ниже:

Табл. 2. Исправление неадекватности модели

	Причины	Пути решения
Модель неадекватна	Неудачный выбор области факторного пространства	1. Изменить интервалы варьирования; 2. Перенести центр плана; 3. Достроить план ДФЭ до плана ПФЭ.
	Исследованный участок поверхности нельзя аппроксимировать плоскостью	Перейти к планам второго порядка

5. Рассчитать критерий Кохрена для воспроизводимости опытов
 Расчетное значение критерия Кохрена находим по формуле:

$$G_p = \frac{\max S_{\text{воспр}}^2}{\sum S_{\text{воспр}}^2},$$

где $S_{\text{воспр}}^2$ - дисперсии воспроизводимости.

Если выполняется условие $G_p \leq G_{\text{теор}}$, то опыты считаются воспроизводимыми, а оценки дисперсий - однородными.

Результаты определяются оценками «зачтено», «не зачтено».

Оценка «зачтено» выставляется, если даны правильные ответы на все теоретические вопросы и все задачи решены без ошибок.

Оценка «не зачтено» выставляется, если дано менее 55% парильных ответов теста, неверно решена задача, алгоритм составлен неверно.

3. Оценочные материалы итогового контроля (промежуточной аттестации) и критерии оценивания

Экзамен в девятом семестре проводится в тестовой форме.

Тест состоит из 18 вопросов. Экзаменационный билет состоит из двух частей. Продолжительность экзамена 1,5 часа.

Вторая часть содержит индивидуальное задание, проверяющий РООПК 1.1. Ответ на задание дается в письменном виде.

Пример задачи:

1. Задача 1.

Дано: необходимо оптимизировать условия возгонки германия из продуктов цинкового производства. В качестве функции отклика выбрана величина массовой доли германия в продуктах возгонки. Полученные результаты проведенных опытов приведены в таблице.

Температура, °С	Время выдержки, мин.	Массовая доля восстановителя, %	Содержание германия в продукте, %
1100	30	2.3	5.2
900	30	2.3	4.1
1100	10	2.3	1.3
900	10	2.3	1.5
900	30	2.7	4.7
1100	30	2.7	6.8
900	10	2.7	2.4
1100	10	2.7	4.0

По результатам проведённого эксперимента вычислена дисперсия воспроизводимости, которая составила 0,246.

Требуется: получить математическую модель и оцените ее адекватность. Проанализировать влияние входных параметров на выход германия. На основании полученной математической модели провести поиск оптимальных условий ведения технологического процесса.

Критерии оценивания:

Результаты экзамена определяются оценками «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно».

Оценка «отлично» выставляется, если дано более 86% правильных ответов на все вопросы теста, индивидуальное задание решено без ошибок.

Оценка «хорошо» выставляется, если дано от 71 до 85% правильных ответов на все вопросы теста, индивидуальное задание решено без ошибок.

Оценка «удовлетворительно» выставляется, если дано от 55 до 70% правильных ответов на все вопросы теста, индивидуальное задание решено с ошибками.

Оценка «неудовлетворительно» выставляется, если менее 70% правильных ответов на все вопросы теста, индивидуальное задание не решено.

Тест

1. Оценочные материалы для проверки остаточных знаний (сформированности компетенций)
 - а) В широком смысле слова научная дисциплина, занимающаяся разработкой и изучением оптимальных программ проведения экспериментальных исследований это ... статистика
 - б) информатика
 - в) химия
 - г) планирование экспериментаКлюч: г
2. Рандомизированные во времени опыты, в которых уровни всех факторов сохраняются неизменными называются ...
 - а) параллельные опыты
 - б) случайные опыты
 - в) статистические опыты
 - г) постоянные опыты.

Ключ: а

3. При помощи какого критерия осуществляется значимость коэффициентов уравнения регрессии?

- а) Смирнова
- б) Бартлера
- в) Стьюдента
- г) Ирвина.

Ключ: в

4. Установите соответствие:

- | | |
|---|----------------------------------|
| а) План, содержащий все возможные комбинации всех факторов на определенном числе уровней равное число раз | 1) Модель регрессионного анализа |
| б) План эксперимента первого порядка, точки которого размещаются в вершинах симплекса | 2) Модель дисперсионного анализа |
| в) Точка плана, соответствующая нулям нормализованной (безразмерной) шкалы по всем факторам | 3) Центральная точка плана |
| г) Зависимость отклика от качественных факторов и ошибок наблюдений отклика | 4) Матрица плана |
| д) Стандартная форма записи условий проведения экспериментов в виде прямоугольной таблицы, строки которой отвечают опытам, столбцы - факторам | 5) Полный факторный план |
| е) План с дискретными уровнями факторов для нахождения оценок параметров дисперсионной модели | 6) Симплекс-план |
| ж) Метод экспериментальной оптимизации, сочетающий полный или дробный факторный эксперимент с движением по градиенту функции отклика | 7) План дисперсионного анализа |
| з) Зависимость отклика от количественных факторов и ошибок наблюдения отклика | 8) Метод крутого восхождения |
- Ключ: а) 5, б) 6, в) 3, г) 2, д) 4, е) 7, ж) 8, з) 1

5. Установите соответствие в классификации экспериментов:

- | | |
|---|----------------------------------|
| а) по цели проведения и форме представления | 1) пассивные и активные |
| б) по способу проведения | 2) лабораторные и промышленные |
| в) по условиям проведения | 3) качественные и количественные |
- Ключи: а) 3, б) 1, в) 2

6. Установите соответствие параметров оптимизации:

- | | |
|----------------------------|--|
| а) технико-технологические | 1) прибыль, себестоимость, рентабельность, затраты на эксперимент |
| б) экономические | 2) стабильность, долговечность, производительность, надежность, коэффициент полезного действия |
| в) технико-экономические | |
| г) прочие | |

- 3) выход продукта, физические, механические, физико-химические и медико-биологические характеристики продукта
- 4) статистические, психологические, экономические

Ключи: а) 3, б) 1, в) 2, г) 4

7. Представьте результаты вычислений с учетом правил округления:

- а) $3,020 \cdot 14,88 - 11,3468 =$
- б) $2,680 + 14,72 - 18,10 \cdot 0,64 =$
- в) $3,62 \cdot 10^{-2} + 0,0143 - 10,435 + 68,8 =$

Ключи: а) 33,59, б) 5,78, в) 58,4

8. Рассчитайте число степеней свободы для среднего значения содержания олова в латуни ($P=0,95$): 0,074; 0,071; 0,061; 0,076; 0,075; 0,074; 0,073.

- а) 8
- б) 7
- в) 6
- г) 5

Ключ: в

9. Какое количество опытов предполагает план ДФЭ 2^{4-1} ?

- а) 4
- б) 8
- в) 16

Ключ: б

10. Каким методом проводят расчет коэффициентов регрессии в ПФЭ

- а) наименьших квадратов
- б) регрессионным анализом
- в) априорного ранжирования
- г) случайного баланса

Ключ: а

11. Коэффициенты уравнения в ДФЭ определяются по экспериментальным данным методом:

- а) априорного ранжирования
- б) наименьших квадратов
- в) случайного баланса
- г) регрессионным анализом

Ключ: б

12. При расчетах экспериментальное значение критерия Кохрена составило 0,56. Сделайте вывод об однородности дисперсии и воспроизводимости опытов. Принять $G_{табл.}(0,05;3;2)$:

- а) дисперсия однородна, опыты воспроизводимы
- б) дисперсия неоднородна, опыты воспроизводимы
- в) дисперсия однородна, опыты невоспроизводимы
- г) дисперсия неоднородна, опыты невоспроизводимы

Ключ: а

13. При атомно-эмиссионном анализе стандартного образца алюминиевого сплава на содержание железа получена серия из пяти результатов (%масс. Fe): 0,33; 0,37; 0,43; 0,45; 0,29. Рассчитайте дисперсию, абсолютное стандартное отклонение результатов измерений.

- а) 0,0045 и 0,067
- б) 0,003584 и 0,059867
- в) 0,002987 и 0,0546

Ключ: а

14. Метод статистического анализа, при котором дисперсия воспроизводимости рассчитывается по повторным опытам в центре плана:

- а) полный факторный эксперимент
- б) симплексный
- в) ротатабельный план второго порядка
- г) крутого восхождения.

Ключ: в

15. Установите соответствие между классом поверхности отклика и знаками коэффициентов канонической формы (ККФ):

- | | |
|-----------------------------------|--------------------------------|
| а) «стационарное возвышение» | 1) ККФ имеют одинаковые знаки |
| б) поверхности, имеющие экстремум | 2) Некоторые ККФ близки к нулю |
| в) «седло» | 3) ККФ имеют разные знаки |

Ключи: а) 2, б) 1, в) 3

16. Достоверное выражения для метода крутого восхождения:

- а) один из влияющих факторов принимают за базовый и для него вычисляют произведение соответствующего коэффициента регрессии на шаг варьирования
- б) в качестве шага варьирования берут интервал варьирования из условий полного факторного эксперимента
- в) движение к оптимуму начинают из центра плана
- г) оптимизацию процессов, как правило, осуществляют в условиях ограничений на влияющие факторы и функции отклика

Ключ: а,б,в,г

17. Геометрическое место точек в факторном пространстве, которому соответствует некоторое фиксированное значение функции отклика

- а) поверхность отклика
- б) поверхность уровня функции отклика
- в) область оптимума
- г) функция отклика

Ключ: б

18. По результатам факторного планирования эксперимента было получено следующее уравнение регрессии: $Y=12.7-6.1X_2+8.4X_3-0,7X_4$. В каком направлении необходимо менять факторы для продвижения к оптимуму?

- а) увеличивать значение коэффициентов X_1 - X_4
- б) увеличивать значение коэффициентов X_2 , X_4 , уменьшать значение коэффициента X_3
- в) уменьшать значение коэффициентов X_2 , X_4 , увеличивать значение коэффициента X_3
- г) изменение значений коэффициентов X_1 - X_4 не влияет на движение к оптимуму.

Ключ: в

Теоретические вопросы:

1. Значение планирования и организации химического эксперимента. (ИПК-3.3).

Ответ должен содержать определение эксперимент, опыт, план эксперимента, планирование эксперимента, фактор, уровень фактора, интервал варьирования фактора, фактор пространства, активный эксперимент, пассивный эксперимент, последовательный эксперимент, отклик, функция отклика, поверхность отклика, область оптимума, параллельные опыты.

19. Свойства матриц планирования в полном факторном эксперименте. (ИПК-3.3).

Ответ должен содержать определение свойств матриц планирования: симметричность, нормированность, ортогональность, ротатабельность. Приведены формулы.

1. Проверка воспроизводимости опытов. ИПК-3.3).

Ответ должен содержать описание расчетных значений: среднее арифметическое, дисперсия, оценка дисперсии, критерий Кохрена, воспроизводимость опытов.

Задача: Найти математическую модель матрицы планирования. Дать оценку математической модели.

№ опыта	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	Y
1	-	-	+					0.124
2	-	+	+					0.475
3	+	-	+					0.156
4	+	+	+					0.113
5	-	-	-					0.222
6	-	+	-					0.218
7	+	-	-					0.095
8	+	+	-					0.229

Информация о разработчиках

Автор программы: Каракчиева Наталья Ивановна, канд. хим. наук, старший научный сотрудник, кафедра неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета, доцент.

Рецензент: Шелковников Владимир Витальевич, канд. хим. наук, доцент, заведующий кафедрой, кафедра аналитической химии Национального исследовательского Томского государственного университета, доцент.