



# *Planowanie eksperymentu*

*(optymalizacja procesów chemicznych)*

dr inż. Agnieszka Gadomska-Gajadur

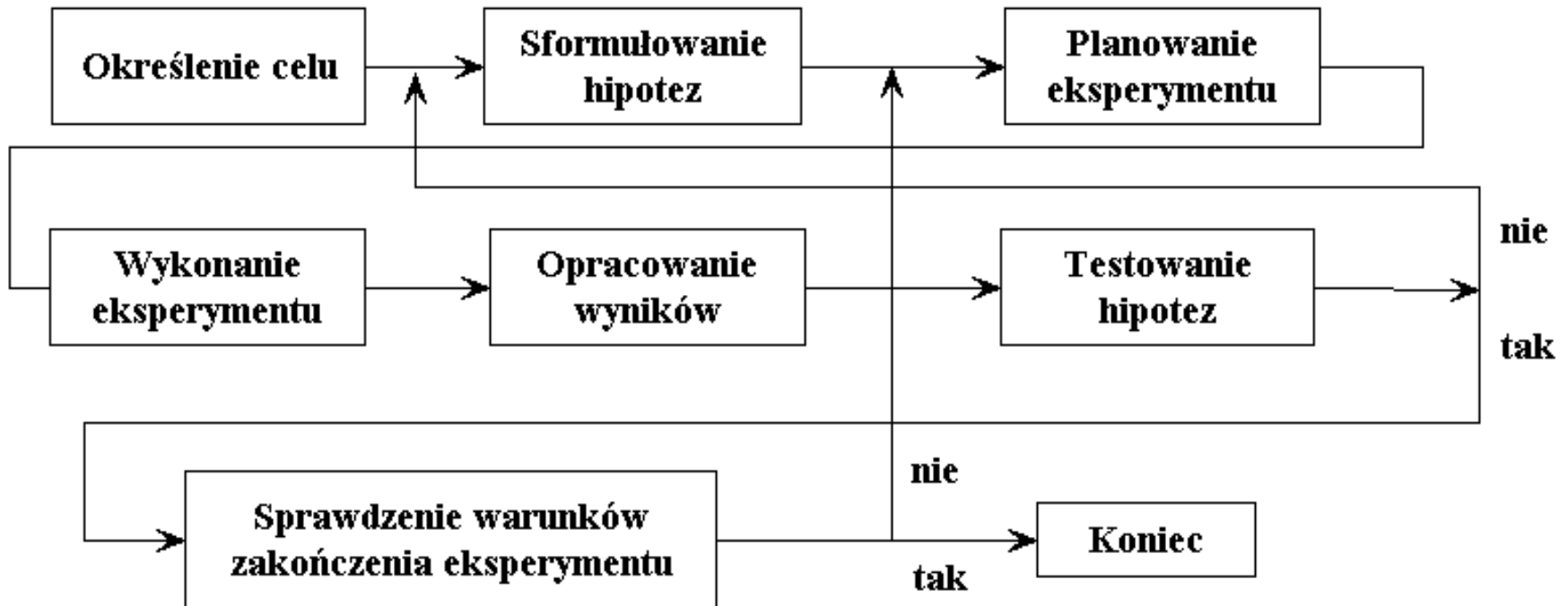
E-mail: [agadomska@ch.pw.edu.pl](mailto:agadomska@ch.pw.edu.pl)

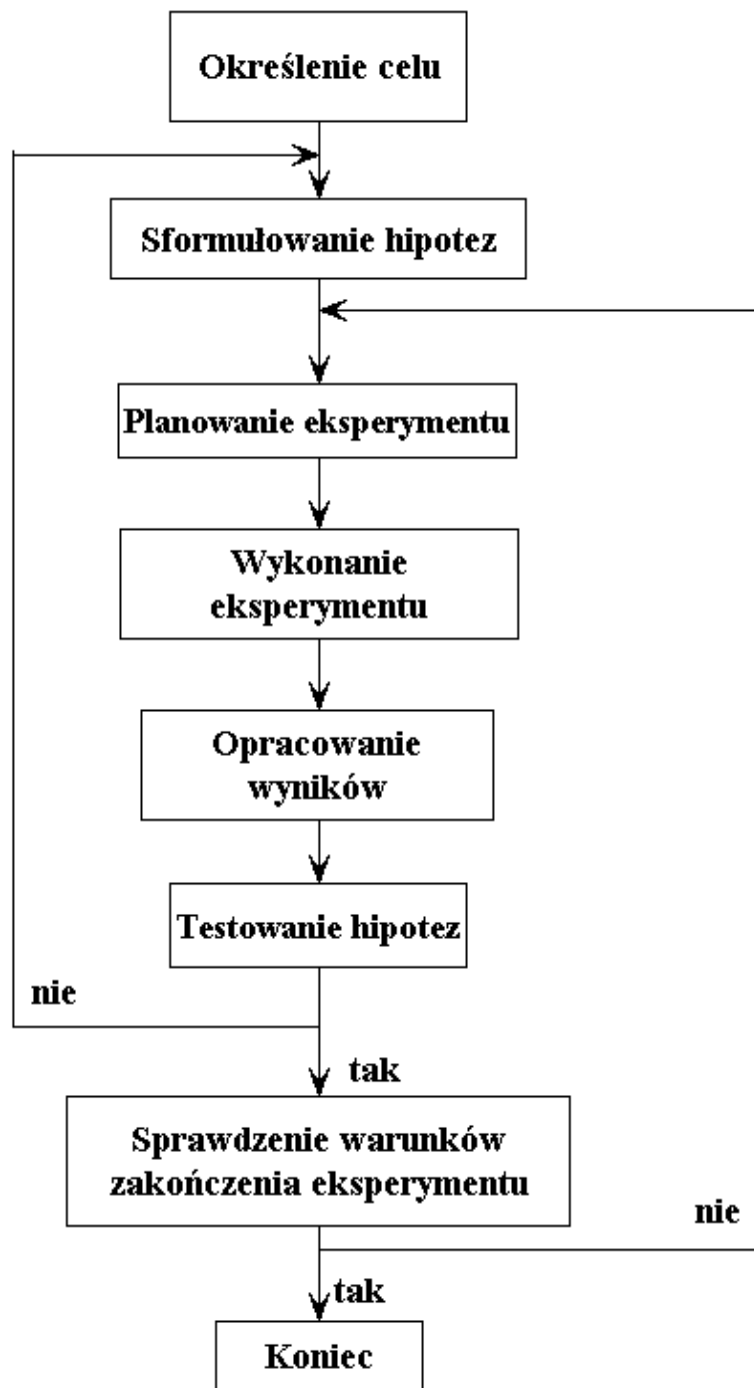
Lab. 22 Pawilon, nr tel. 234 54 63

# Plan wykładu

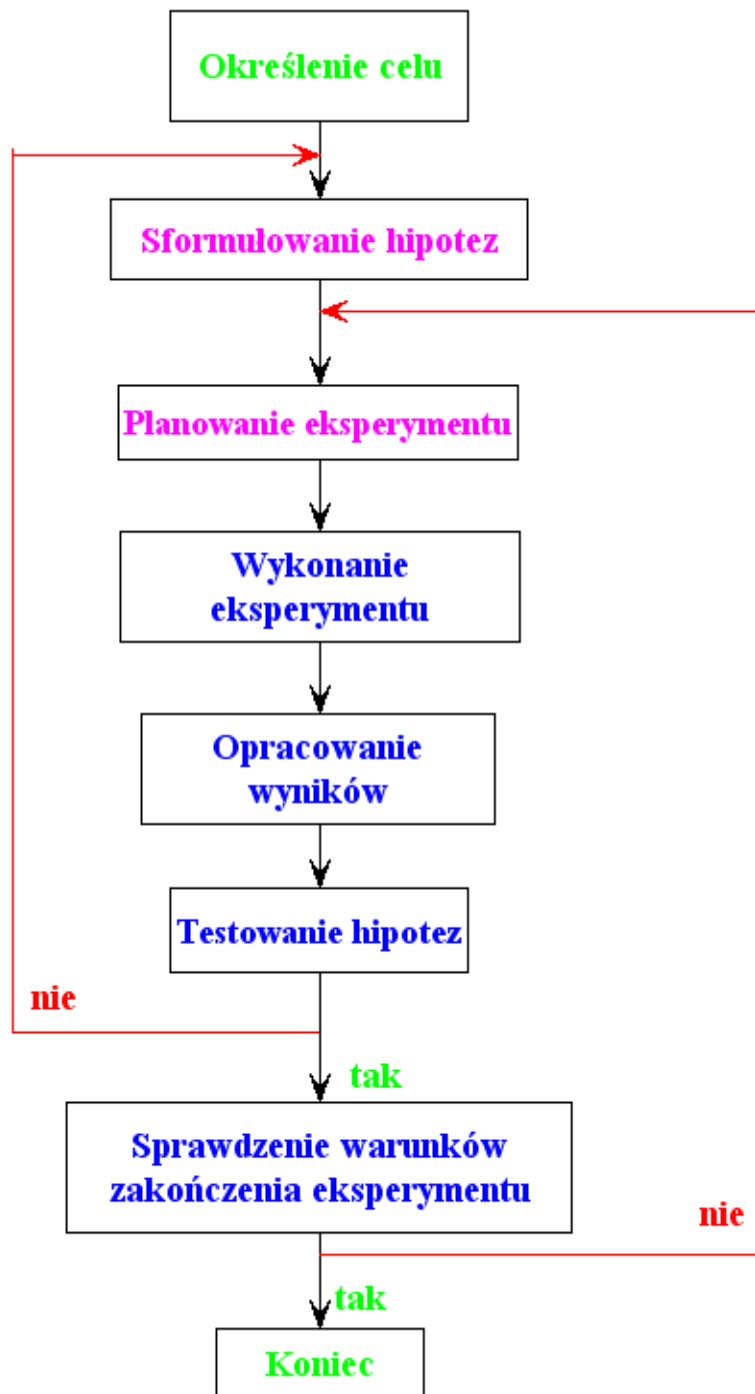
- Dlaczego planujemy eksperymenty?
- Podstawowe pojęcia z matematyki niezbędne w planowaniu
- Statystyka i jej narzędzia
- Modele liniowe i nieliniowe
- „Czarna skrzynka”
- Równania regresji
- Optymalizacja (metoda simpleksów, plany czynnikowe)
- Ocena otrzymanego modelu

## To chyba źle pomyślane?





**Czy teraz  
lepiej?**



A może teraz jeszcze lepiej?

# Zalety planowania

- 1) Mała liczba doświadczeń
- 2) Uniwersalność planu eksperymentu
- 3) Ekonomia czasu i nakładów
- 4) Jednoczesna zmiana parametrów procesu
- 5) Ułatwiona analiza statystyczna wyników
- 6) Optymalność planu

# Podstawowe pojęcia:

Wektor

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_1 \\ \dots \\ a_i \\ \dots \\ a_n \end{pmatrix} \quad i=1, 2, \dots, n$$

Transponowanie wektora

$$\mathbf{a}^T = \begin{pmatrix} a_1 & \dots & a_i & \dots & a_n \end{pmatrix} \quad i=1, 2, \dots, n$$

Przykład liczbowy:

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} 23.4 \\ 6.5 \\ 102 \\ 1.25 \end{pmatrix} \quad \mathbf{x}^T = \begin{pmatrix} 23,4 & 6,5 & 102 & 1.25 \end{pmatrix}$$

## Macierz

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_{11} & \dots & A_{1j} & \dots & A_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{i1} & \dots & A_{ij} & \dots & A_{in} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{m1} & \dots & A_{mj} & \dots & A_{mn} \end{pmatrix} \quad i = 1, 2, \dots, m \quad j = 1, 2, \dots, n$$

Wymiar macierzy:  $m \times n$

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} 1,1 & 1,2 & 1,3 & 1,4 \\ 2,1 & 2,2 & 2,3 & 2,4 \\ 3,1 & 3,2 & 3,3 & 3,4 \end{pmatrix}$$



# Transponowanie macierzy

$$A^T_{ik} = A_{ki}$$

$$A^T = \begin{vmatrix} A_{11} & \dots & A_{i1} & \dots & A_{m1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{1j} & \dots & A_{ij} & \dots & A_{mj} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{1n} & \dots & A_{in} & \dots & A_{mn} \end{vmatrix}$$

$$X^T = \begin{vmatrix} 1,1 & 2,1 & 3,1 \\ 1,2 & 2,2 & 3,2 \\ 1,3 & 2,3 & 3,3 \\ 1,4 & 2,4 & 3,4 \end{vmatrix}$$

## Działania elementarne rachunku macierzowego

(dodawanie, odejmowanie i mnożenie macierzy przez stałą)

$$\mathbf{A} \pm \mathbf{B} = \mathbf{C}, \quad C_{ik} = A_{ik} \pm B_{ik}$$

$$\begin{vmatrix} 2 & 5 & 1 \\ 3 & 4 & 6 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} 3 & 3 & 16 \\ 5 & 8 & 67 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 5 & 8 & 17 \\ 8 & 12 & 73 \end{vmatrix}$$

$$\alpha \mathbf{A} = \mathbf{B}, \quad B_{ik} = \alpha A_{ik}$$

$$2 \begin{vmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 4 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 2 & 6 \\ 4 & 8 \end{vmatrix}$$

## Iloczyn dwóch macierzy

Mnożenie dwóch macierzy  $\mathbf{AB}$  jest możliwe tylko wtedy, gdy liczba kolumn macierzy  $\mathbf{A}$  jest równa liczbie wierszy macierzy  $\mathbf{B}$ , a więc dla macierzy  $\mathbf{A}$  o rozmiarze  $m \times t$  i macierzy  $\mathbf{B}$  o rozmiarze  $t \times m$ .

W wyniku mnożenia  $\mathbf{AB}$  otrzymuje się macierz o rozmiarze  $m \times m$ .

W wyniku mnożenia  $\mathbf{BA}$  otrzymuje się macierz o rozmiarze  $t \times t$ .

$$\mathbf{AB}=\mathbf{C} \quad C_{ik} = \sum_{j=1}^t A_{ij}B_{jk}$$

$$\mathbf{AB} \neq \mathbf{BA}$$

**UWAGA: Mnożenie macierzy nie jest przemienne!!!**

$$\begin{array}{c} \left| \begin{array}{cc} 1 & 4 \\ 2 & 5 \\ 3 & 6 \end{array} \right| \begin{array}{c} \left| \begin{array}{ccc} 1 & 3 & 5 \\ 2 & 4 & 6 \end{array} \right| \\ \\ \\ \end{array} = \begin{array}{c} \left| \begin{array}{ccc} 9 & 19 & 29 \\ 12 & 26 & 40 \\ 15 & 33 & 51 \end{array} \right| \\ \\ \\ \end{array} \\ \mathbf{A} \quad \mathbf{B} = \mathbf{C} \end{array}$$

$$C_{12} = \sum_{j=1}^t A_{1j}B_{j2} = 1*3 + 4*4 = 19$$

$$\left| \begin{array}{ccc} 1 & 3 & 5 \\ 2 & 4 & 6 \end{array} \right| \begin{array}{c} \left| \begin{array}{cc} 1 & 4 \\ 2 & 5 \\ 3 & 6 \end{array} \right| \\ \\ \\ \end{array} = \left| \begin{array}{cc} 22 & 45 \\ 28 & 64 \end{array} \right|$$

$$C_{12} = \sum_{j=1}^t B_{1j}A_{j2} = 1*4 + 3*5 + 5*5 = 45$$

**Ogólnie:** Mnożenie macierzy  $A_{m \times n}$  przez macierz  $B_{n \times k}$  jest możliwe (istnieje iloczyn  $AB$ ), ale mnożenie  $BA$  jest niemożliwe.

# Macierz kwadratowa, diagonalna i jednostkowa

Macierz o rozmiarze  $m \times m$  określa się jako **macierz kwadratową**.

Elementy  $A_{ii}$  są **elementami diagonalnymi** i leżą na głównej przekątnej macierzy kwadratowej  $A$ .

Jeżeli elementy  $A_{ij}=0$  ( $i \neq j$ ), to macierz kwadratowa  $A$  jest **macierzą diagonalną**.

Jeżeli elementy diagonalne macierzy diagonalnej o wymiarze  $n \times n$  są równe 1, to jest to **macierz jednostkowa  $E_n$** .

$$A = \begin{vmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 7 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 10 \end{vmatrix} \quad E_4 = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

## Macierz odwrotna

**Macierzą odwrotną**  $A^{-1}$  macierzy kwadratowej  $A$  nazywa się macierz spełniającą warunek

$$A^{-1}A=E$$

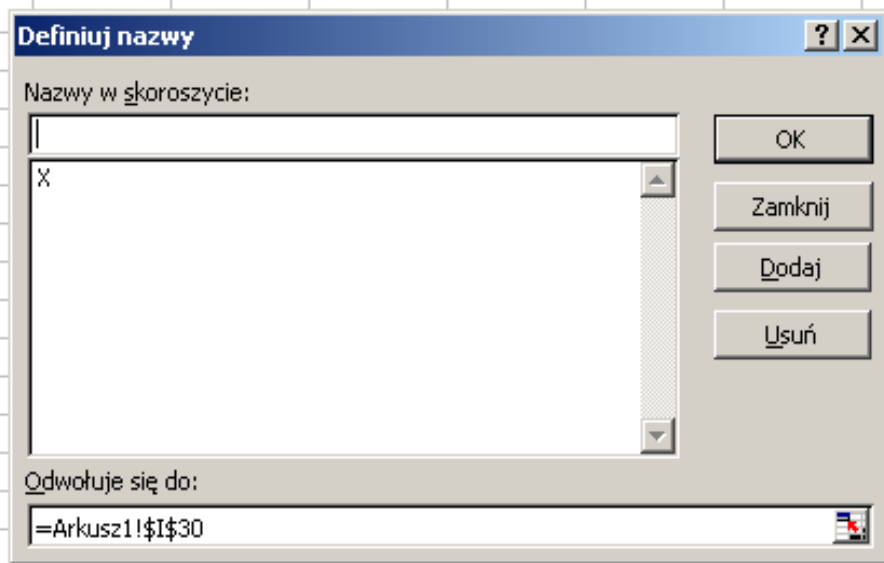
$$A = \begin{vmatrix} 1 & 2 & 5 \\ 0 & 3 & 6 \\ 0 & 4 & 0 \end{vmatrix} \quad A^{-1} = \begin{vmatrix} 1 & -\frac{5}{6} & -\frac{1}{8} \\ 0 & 0 & \frac{1}{4} \\ 0 & \frac{1}{6} & -\frac{1}{8} \end{vmatrix} \quad A^{-1}A = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

# Rachunek macierzowy a MS Excel

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1												
2		1	5		Zakres komórek B2:C4 określany jest jako tablica (nie macierz)							
3		2	6		Zakresowi temu można nadać nazwę (opcja <i>Wstaw, Nazwa, Definiuj</i> )							
4		3	7									
5												
6												
7												
8												
9												
10												
11												
12												
13												
14												
15												
16												
17												
18												
19												
20												
21												
22												
23												
24												

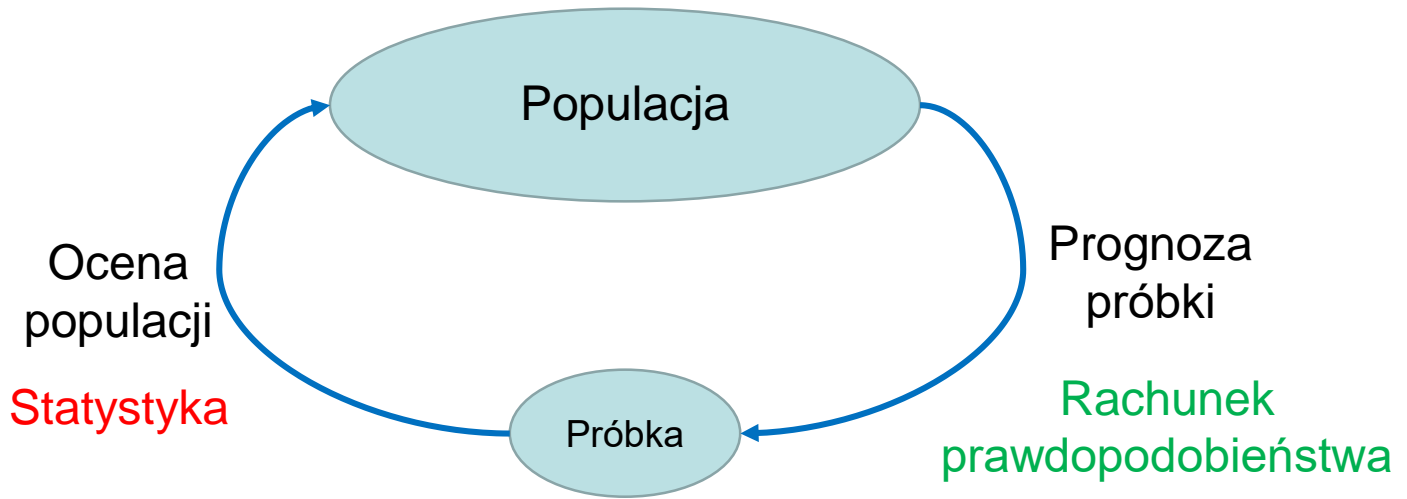
  

Działanie na macierzach	Funkcja Excel	Nazwa	Przykład definicji nazwy
Transponowanie macierzy	=TRANSPONUJ(tablica)	XT	.=TRANSPONUJ(X)
Iloczyn macierzy	=MACIERZ.ILOCZYN(tablica1; tablica2)	XTX	=MACIERZ.ILOCZYN(XT;X)
Macierz odwrotna	MACIERZ.ODW(tablica)	XTXodw	MACIERZ.ODW(XTX)



# Statystyka





Prognoza próbki: Rzut kostką sześcienną

Losowanie totolotka

Ocena populacji: Określenie zawartości składnika

Badanie opinii publicznej

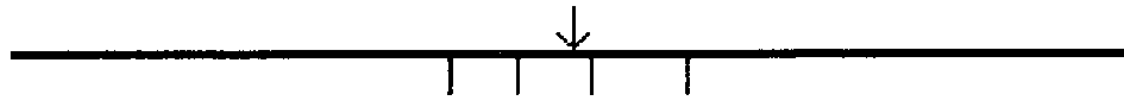
# Przypadek



**wyniki dokładne i precyzyjne:**



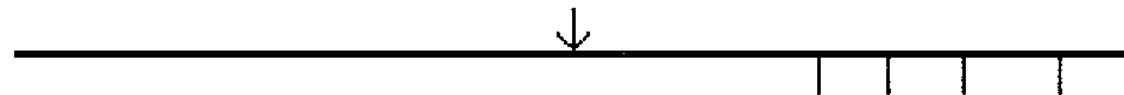
**wyniki dokładne i nieprecyzyjne:**



**wyniki niedokładne i precyzyjne:**



**wyniki niedokładne i nieprecyzyjne:**



# Miara położenia

- **średnia arytmetyczna:**

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

- **mediana:**

- n - nieparzyste

$$x_m = x_{(n+1)/2}$$

- n - parzyste

$$x_m = \frac{x_{n/2} + x_{(n+2)/2}}{2}$$

- **średnia geometryczna:**

$$x_{geom} = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \cdot \dots \cdot x_n}$$

- **średnia harmoniczna:**

$$x_H = \frac{n}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{x_i}}$$

# Miara rozproszenia

- rozstęp:

$$R = X_{\max} - X_{\min}$$

- wariancja:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}$$

- odchylenie standardowe:

$$s = \sqrt{s^2}$$

- współczynnik zmienności:

$$g = \frac{s}{\bar{x}}$$

- odchylenie od średniej:

$$\overline{\Delta x} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}$$

# Rozkład normalny

**Rozkład normalny** o  $\mu=0$  i  $\sigma=1$  nazywa się standaryzowanym rozkładem normalnym  $N(0,1)$ .

Posiada następujące cechy:

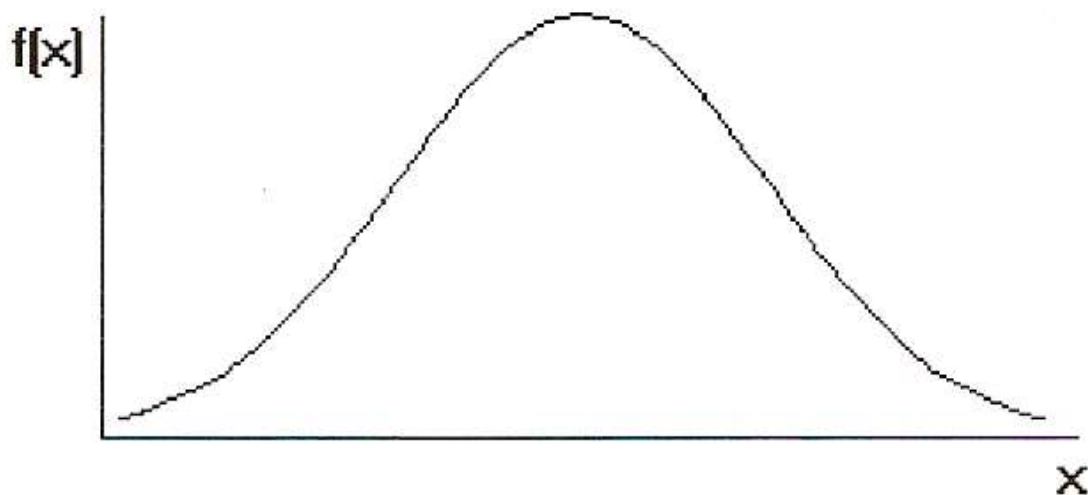
- całkowite pole pod krzywą wynosi 1,
- krzywa rozkładu gęstości jest symetryczna względem wartości średniej,
- zakres wartości  $x$  należy do  $\mathbb{R}$ ,

Dowolny rozkład normalny wartości  $x$  o średniej  $\mu$  i odchyleniu standardowym  $\sigma$  można przekształcić w rozkład standaryzowany wg wzoru:

$$Z = \frac{x - \mu}{\sigma}$$

# Funkcja gęstości prawdopodobieństwa – rozkład Gaussa

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x-\mu}{2\sigma^2}}$$



# Przedział ufności

## Przedział ufności - metoda przedziałowa

- otrzymanie serii  $n$  wyników doświadczalnych,
- obliczenie wartości średniej i wariancji,
- skonstruowanie przedziału wokół oceny punktowej (zgodnie z założeniem że wewnątrz tego przedziału znajduje się odpowiedni parametr populacji).

$$P(\bar{x} - \delta < \bar{x} < \bar{x} + \delta) = 1 - \alpha$$

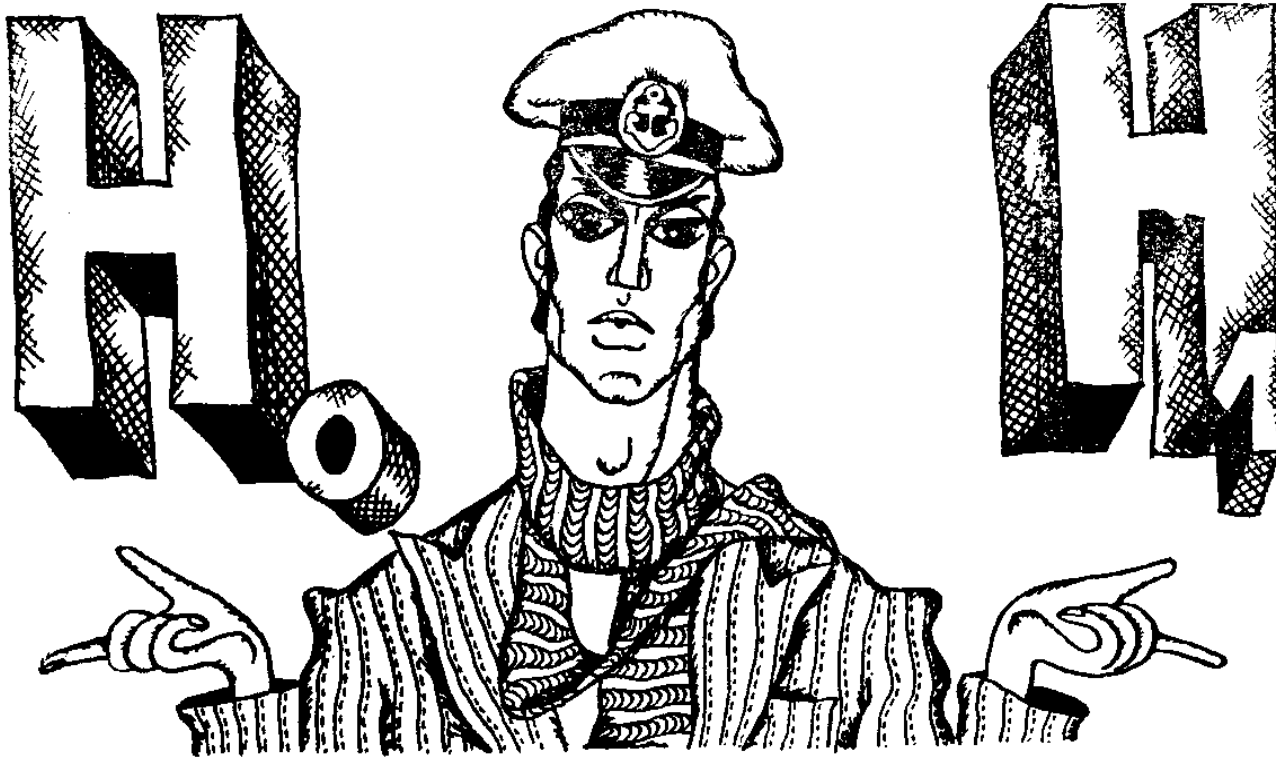


# Przedział ufności

Granice przedziału ufności wyznacza się zależnie od:

- 1) odchylenia standardowego średniej arytmetycznej
- 2) poziomu ufności związanego z serią wyników
- Poziom ufności danego przedziału ufności wyraża przekonanie eksperymentatora, że przedział ufności zawiera oszacowany parametr populacji.
- Poziom ufności wyraża się jako prawdopodobieństwo  **$(1-\alpha)$**  lub  **$(1-\alpha)*100\%$**

# Hipoteza



# Testowanie hipotez statystycznych

- **Hipoteza prosta** (dotyczy jednego parametru)  
np. H:  $\Theta=1/2$
- **Hipoteza złożona** (dotyczy wielu parametrów)  
np. K:  $\Theta \neq 1/2$
- **Hipoteza parametryczna** – dotyczy parametru  
np.  $\mu, \sigma$
- **Hipoteza nieparametryczna** – dotyczy rozkładów  
np. rozkład  $N(0,1)$
  
- **Test statystyczny** – umożliwia na podstawie próbki losowej, odrzucenie lub przyjęcie hipotezy.

# Pojęcie błędu w testowaniu hipotez

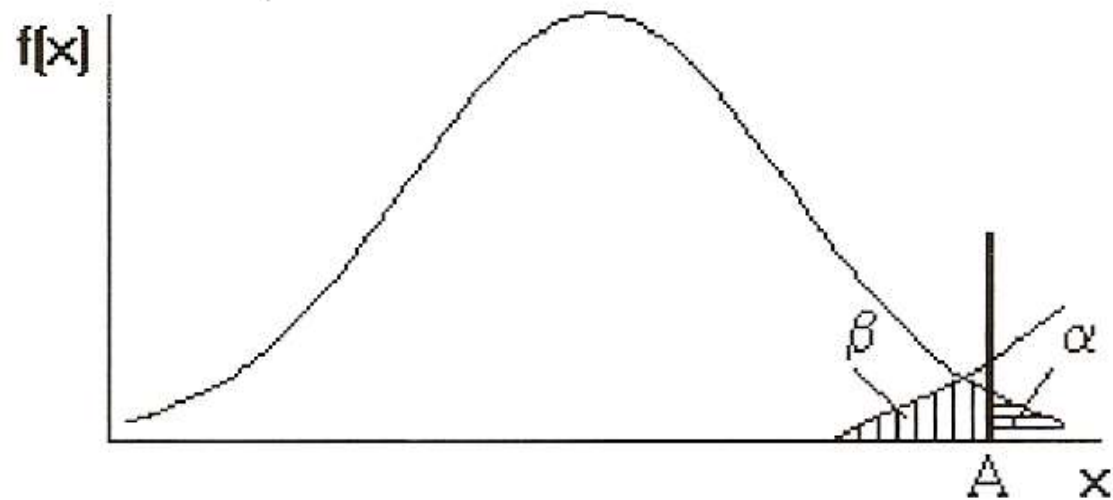
- **Błąd pierwszego rodzaju:**

Odrzucenie hipotezy, gdy jest prawdziwa

- **Błąd drugiego rodzaju:**

Przyjęcie hipotezy, gdy jest fałszywa

		Decyzja statystyczna	
		$\bar{x} = \mu$ ; tak	$\bar{x} \neq \mu$ ; nie
Rzeczywistość	$\bar{x} = \mu$ ; tak	$1 - \alpha$	$\alpha$
	$\bar{x} \neq \mu$ ; nie	$\beta$	$1 - \beta$



Poziom istotności  $\sigma$

Hipoteza jest prawdziwa – brak podstaw do odrzucenia hipotezy

# Test $t$ –Studenta

1) Porównanie średniej arytmetycznej z wartością oczekiwaną

$$H_0 : \bar{x} = \mu, \quad H_1 : \bar{x} \neq \mu$$

$$t_{obl} = \frac{\bar{x} - \mu}{s} \qquad t_{kryt}(\alpha; n - 1)$$

$$t_{obl} < t_{kryt} \text{ lub } t_{obl} \geq t_{kryt}$$

2) Porównanie dwóch średnich arytmetycznych

# Test $F$

1) Porównanie dwóch wariancji

$$H_0 : \sigma_1^2 = \sigma_2^2, \quad H_1 : \sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$$

$$F_{obl} = \frac{s_1^2}{s_2^2}, \quad s_1^2 > s_2^2$$

$$F_{kryt}(\alpha; n_1 - 1; n_2 - 1); \quad F_{obl} < F_{kryt} \text{ lub } F_{obl} \geq F_{kryt}$$

2) Analiza wariancji

# ***Optymalizacja procesów chemicznych***

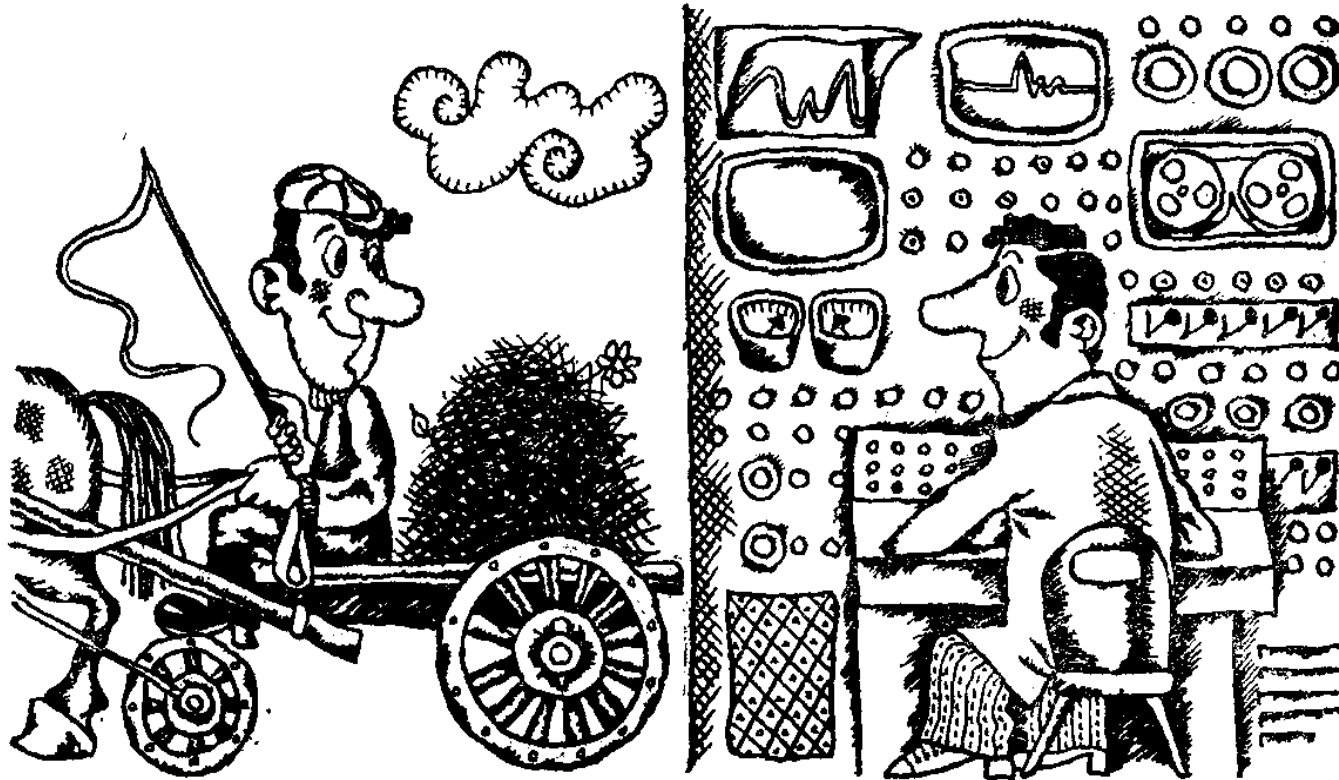
– „krok po kroku”



# Krok po kroku



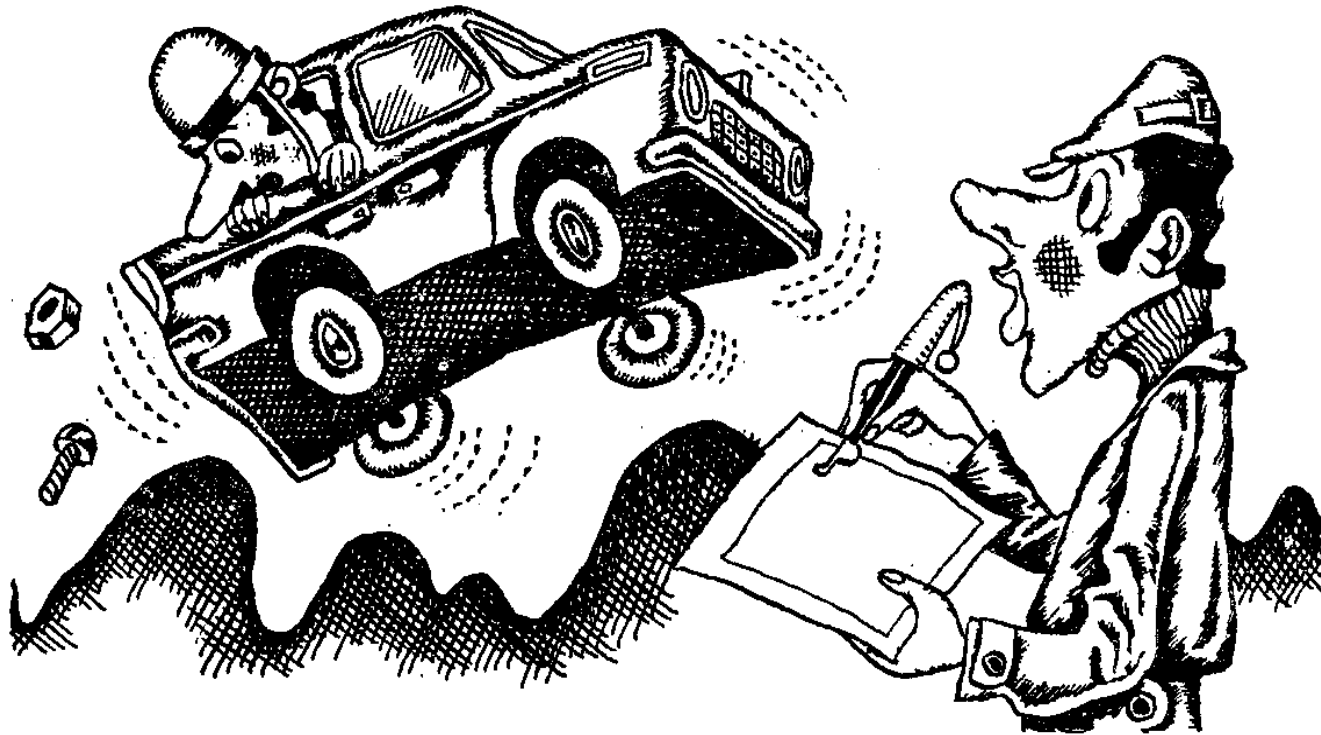
# Zalew danych



# 1. Cele eksperymentu:

- **Selekcja zmiennych** – wybór zmiennych, które wpływają na proces,
- **Identyfikacja modelu** – otrzymanie matematycznego modelu procesu,
- **Optymalizacja procesu** – określenie optymalnych warunków prowadzenia procesu.

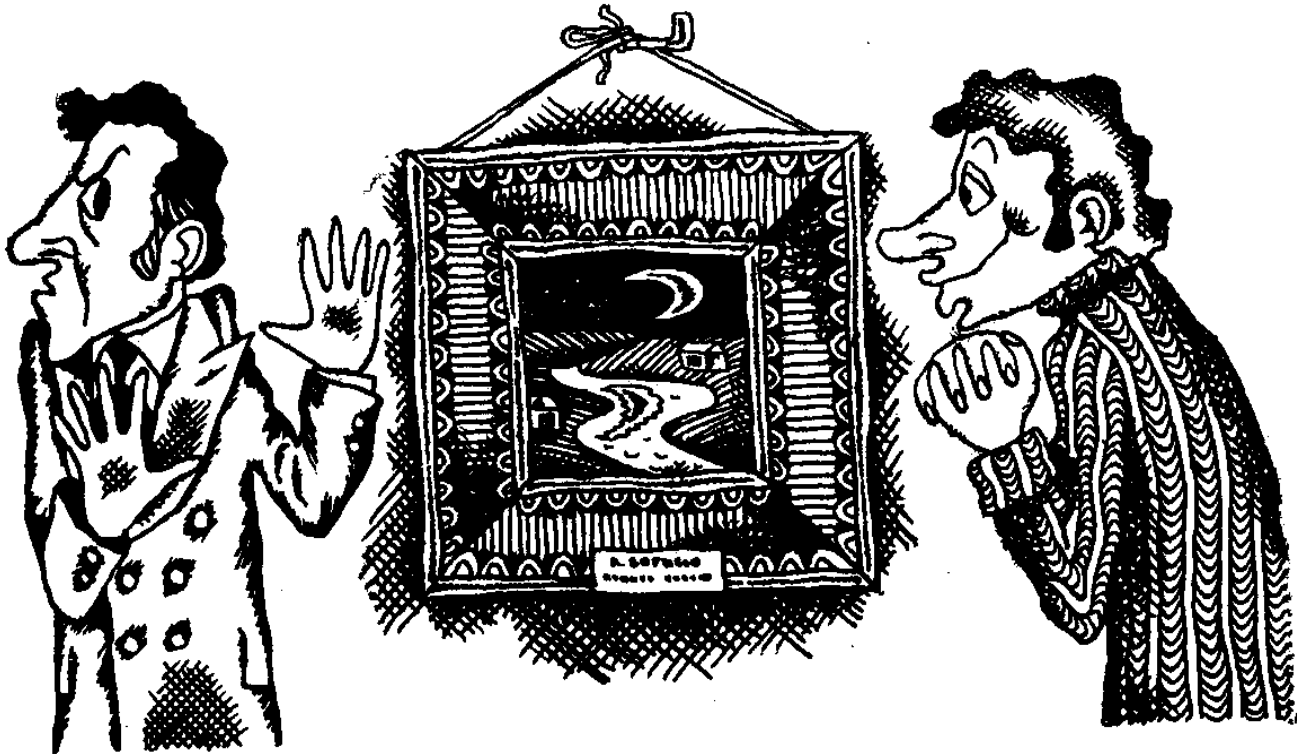
## 2. Warunki eksperymentu



## Zasady planowania eksperymentu:

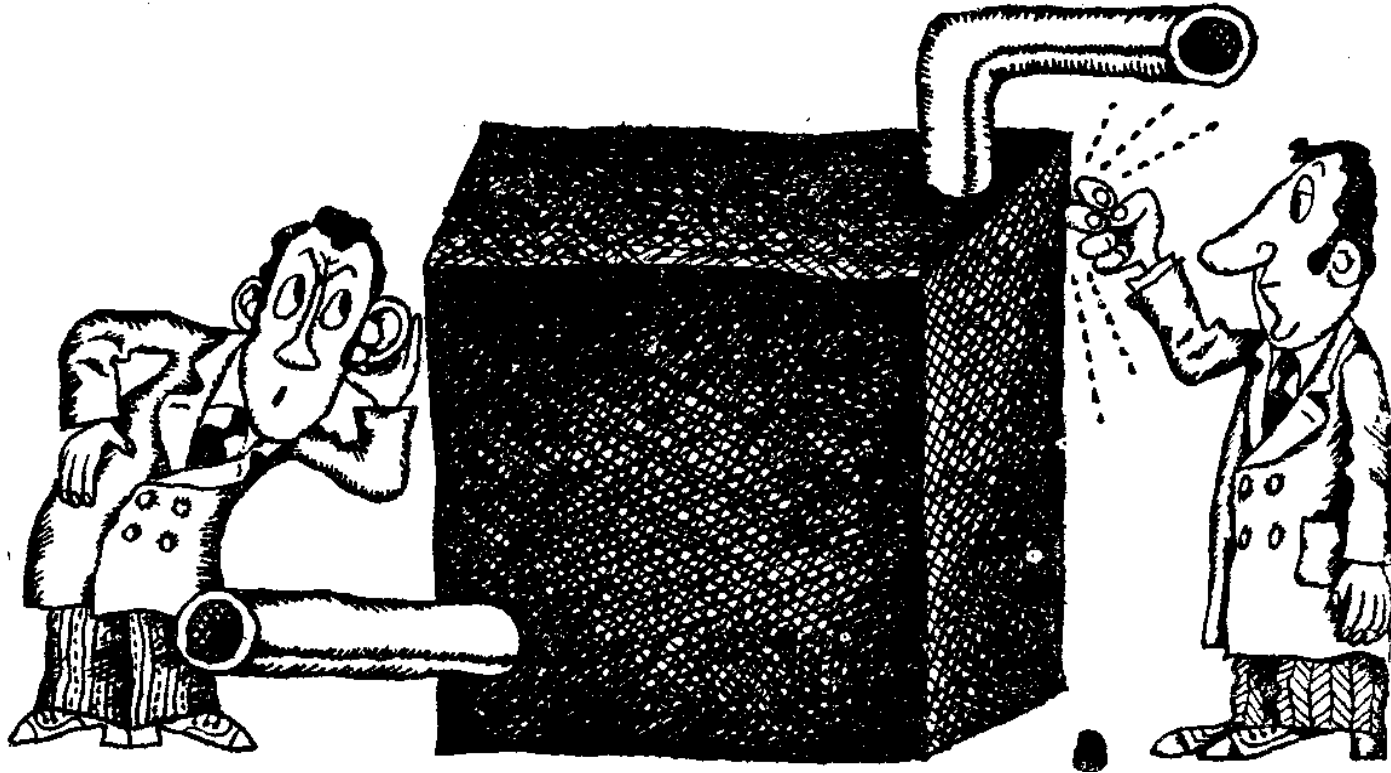
1. Stałość warunków eksperymentu w czasie  
(surowce, aparatura, metodyka badań, eksperymentator)
2. Minimalizacja zakłóceń, przypadkowych błędów.
3. Możliwość stopniowego tworzenia modelu (odpowiedni dobór obszaru eksperymentu)
4. Dobór kroku zmiennej
5. Kodowanie zmiennych
6. Wybór odpowiedniego planu

# 3. Kryterium

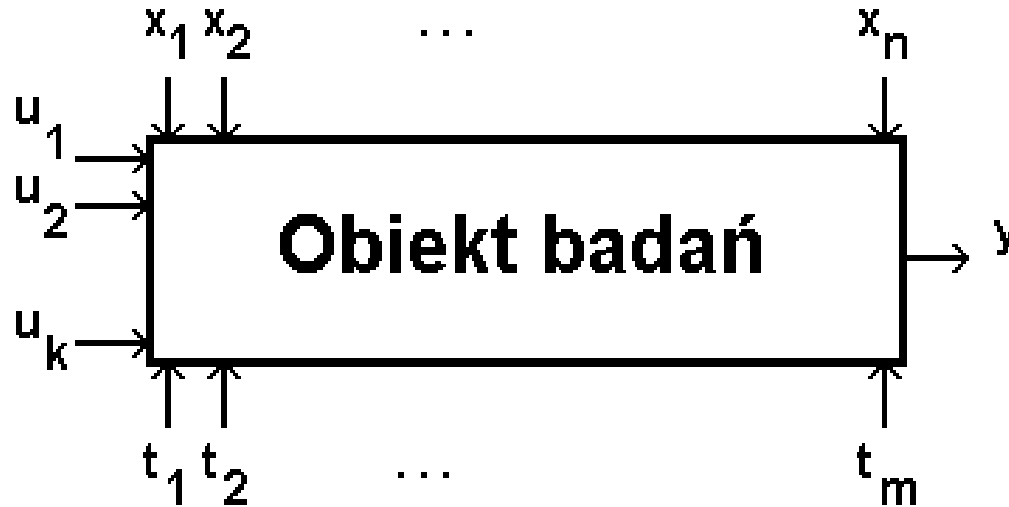


- Co chcemy uzyskać?
- Jaki wynik uznajemy za zadowalający?
- Konkretna wartość zmiennej, minimalizacja, maksymalizacja?

# 4. Czarna skrzynka



## Model obiektu (procesu)



$x_1, x_2, \dots, x_n$  - zmienne sterowane i kontrolowane,

$u_1, u_2, \dots, u_k$  - zmienne kontrolowane,

$t_1, t_2, \dots, t_m$  - zmienne niekontrolowane i niesterowane.

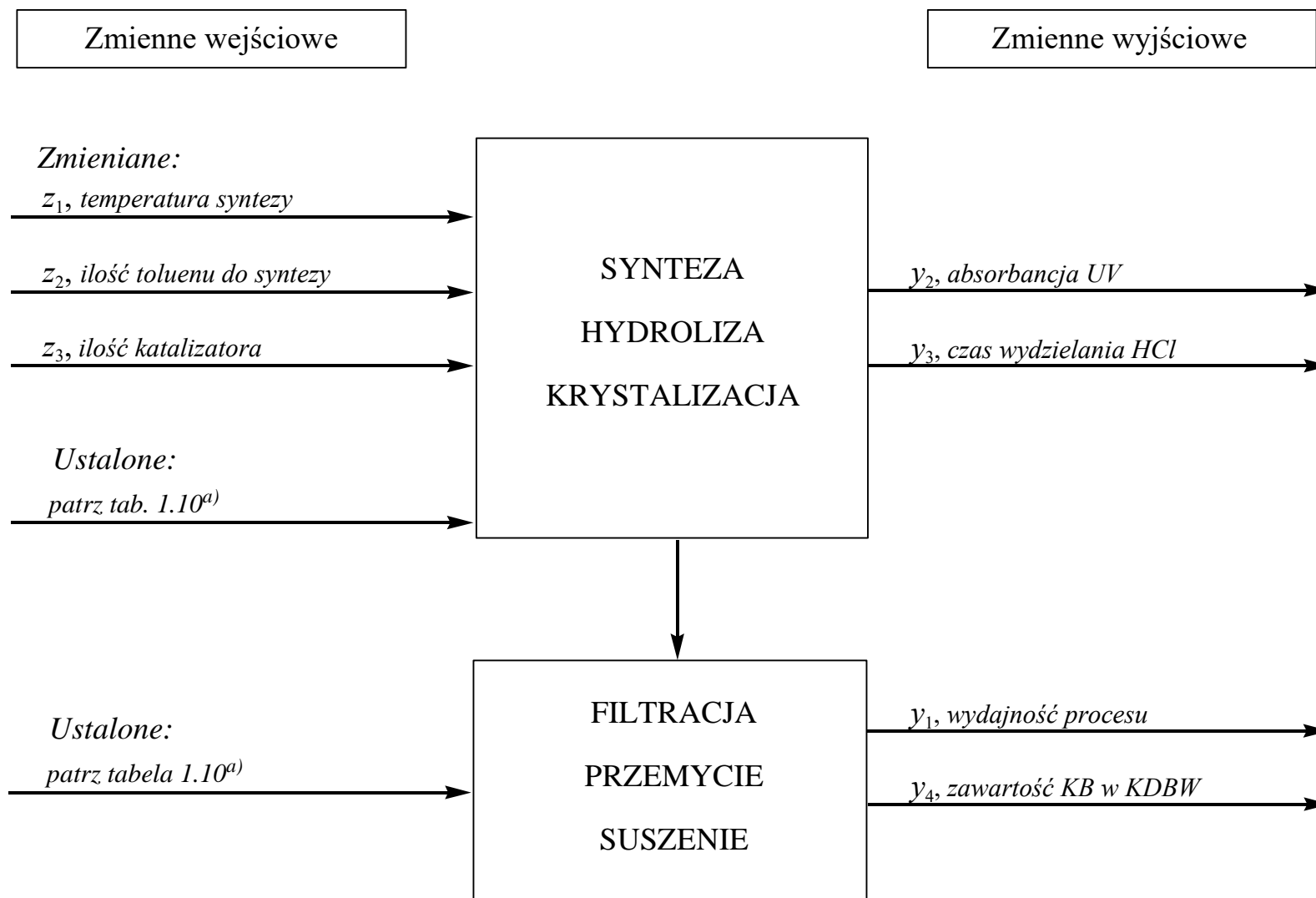
Model procesu:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \varepsilon$$



- **Zmienne wejściowe** – zmienne niezależne, od których zależy wynik procesu. Można je podzielić na: *mierzalne*, *sterowalne* i *zakłócenia*. Rozróżnia się zmienne *ciągłe* i *dyskretne*.
- **Zmienne mierzalne, sterowalne** (*procesowe*) – zmienne, których wartości ustala eksperymentator. Wybrana część z nich będzie zmieniała się zgodnie z planem eksperymentu, pozostałe ustalane są na stałym poziomie.
- **Zmienne mierzalne, niesterowalne** – zmienne, która można zmierzyć, ale ich wartości nie zależą od eksperymentatora.
- **Zmienne niemierzalne, niesterowalne** (*zakłócenia*) – zmienne, których nie można zmierzyć, a ich wartości nie zależą od decyzji eksperymentatora.
- **Zmienne wyjściowe** – wyniki, zmienne zależne. Wynik doświadczenia określany jest jako odpowiedź (reakcja) badanego układu na zmianę wartości zmiennych wejściowych.

# Przykład:



# 5. Obszar eksperymentu

- Określenie obszaru eksperymentu
  - Ustalenie górnych wartości granicznych zmiennych
  - Ustalenie dolnych wartości granicznych zmiennych
- Ustalenie zakresu optymalizowanych zmiennych

# Zmienne naturalne i kodowane

Zmienne naturalne:

poziom dolny i górny zmiennych niezależnych:  $z_i^{min}$  i  $z_i^{maks}$ ,

1) Wartość centralna (środek planu):

$$z_i^0 = \frac{z_i^{maks} + z_i^{min}}{2}$$

np.  $z^{maks}=3$ ,  $z^{min}=2$ ,  $z^0=(3+2)/2=2,5$

2) Krok:

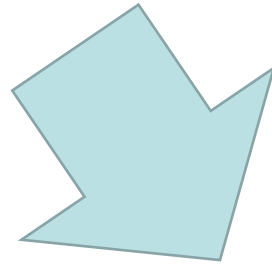
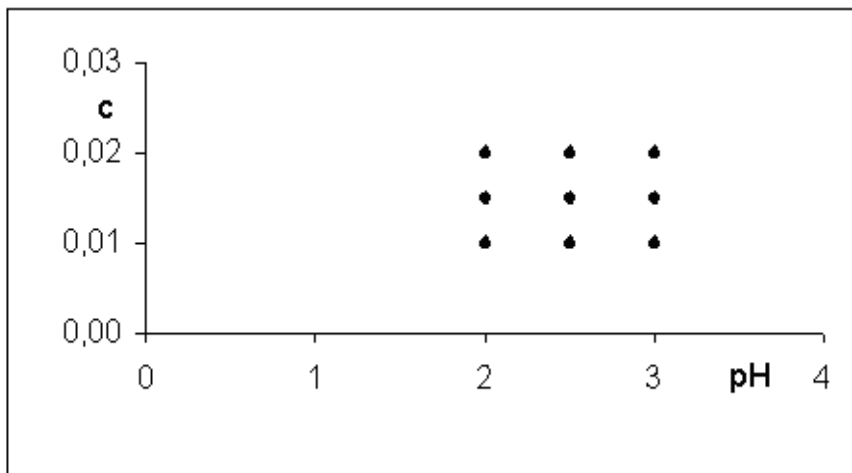
$$\Delta z_i = \frac{z_i^{maks} - z_i^{min}}{2}$$

np.  $\Delta z=(3-2)/2=0,5$

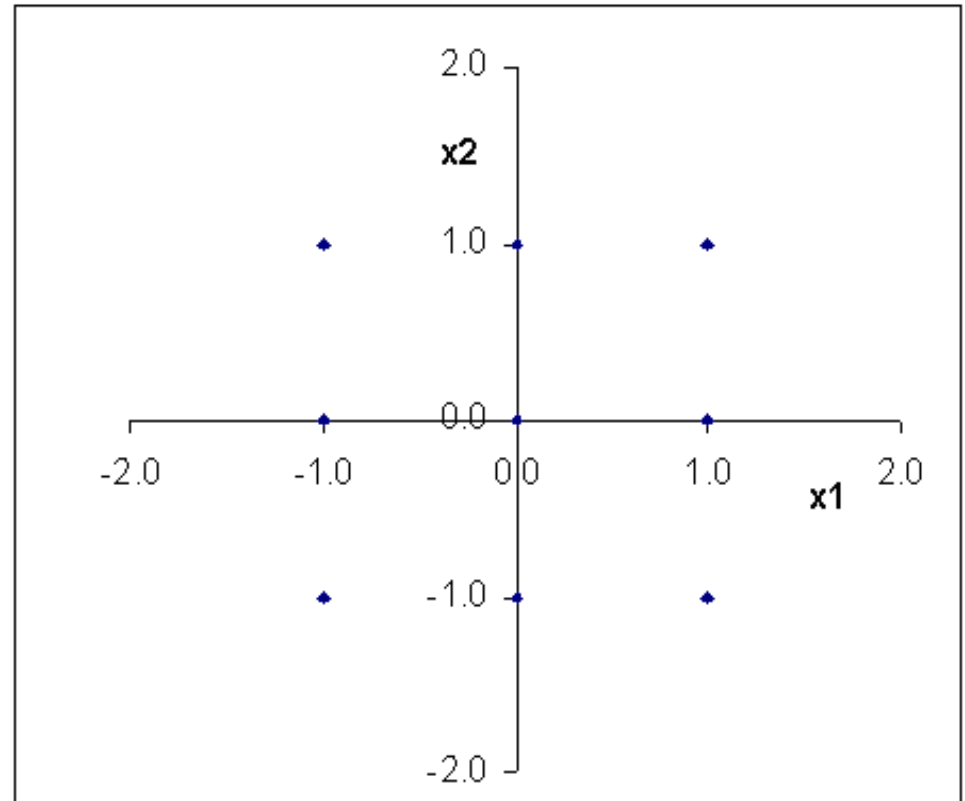
3) Zmienne kodowane:

$$x_i = \frac{z_i - z_i^0}{\Delta z_i}$$

np.  $z=3$ ,  $x=(3-2,5)/0,5=1$ ,  $z=2,5$ ,  $x=(2,5-2,5)/0,5=0$



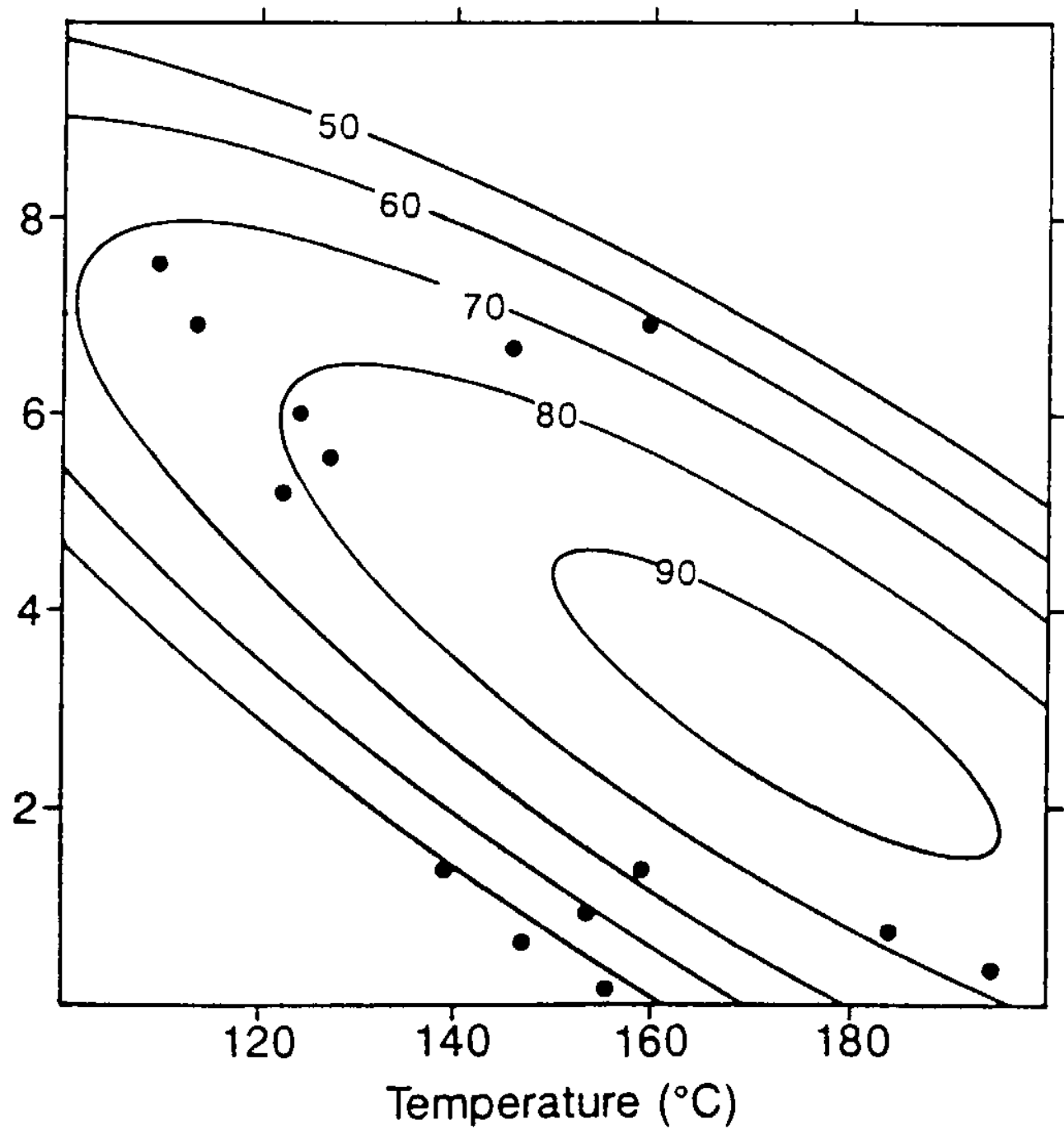
Określenie „siły”  
oddziaływania  
zmiennej na proces



# 6. Wybór metody optymalizacji

- Ilość optymalizowanych zmiennych (mało lub wiele),
- Rząd równania opisującego proces (równanie liniowe, kwadratowe, logarytmiczne, wykładnicze),

# Losowy wybór punktów





# Losowy wybór punktów:

Najprostsza z metod polegająca na intuicyjnym/losowym doborze wartości poszczególnych zmiennych, a następnie wyznaczeniu równania regresji.

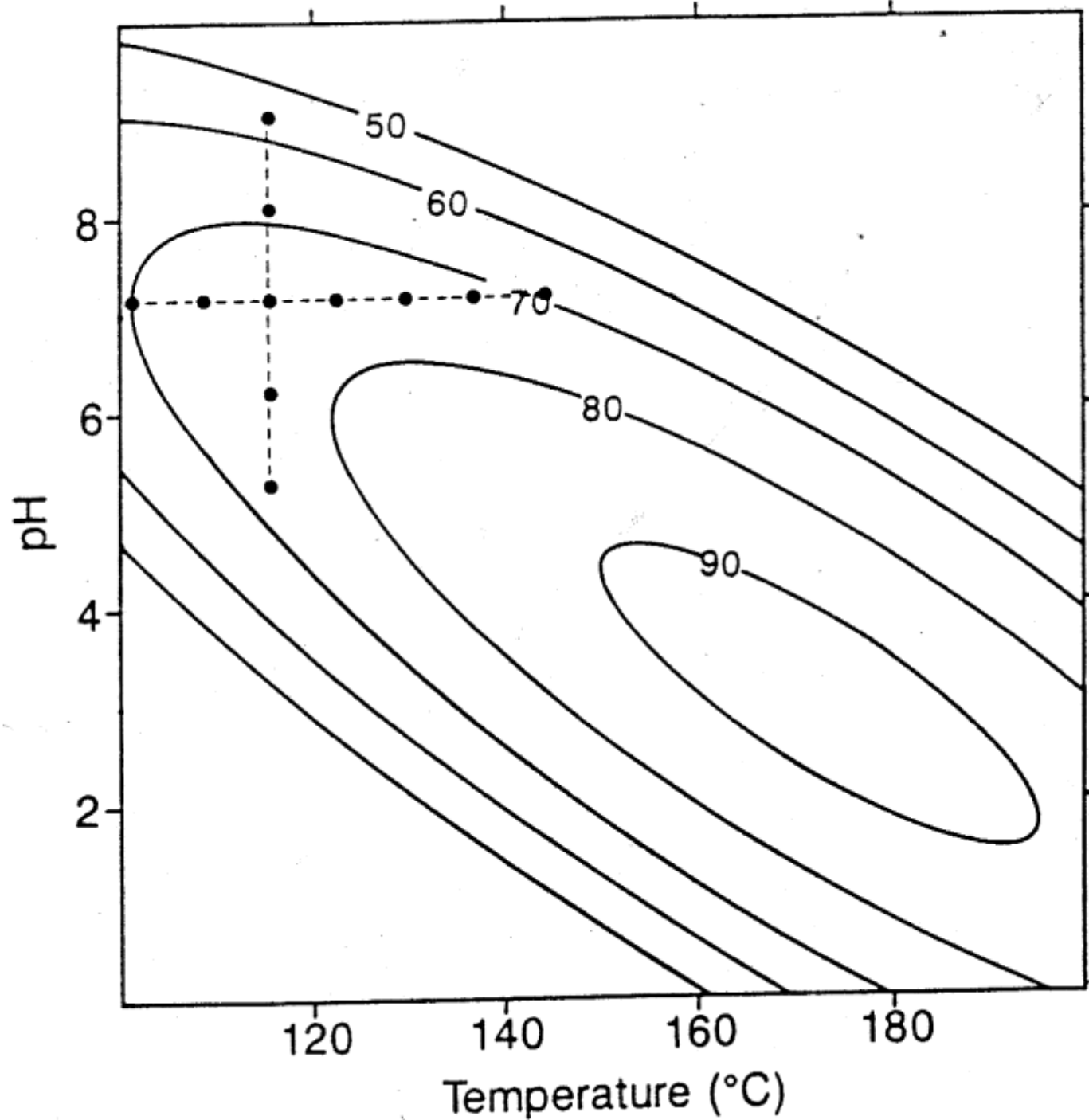
- **Zalety:**

- prostota metody,
- brak konieczności znajomości metod planowania,

- **Wady:**

- wykonanie wielu przypadkowo rozmieszczonych doświadczeń,
- uzyskane wyniki są trudne do interpretacji,
- otrzymanie optymalnych wyników jest przypadkowe i nie zawsze możliwe.

# Badanie „po jednej zmiennej”



# Badanie „po jednej zmiennej”

Metoda polega na zmianie tylko jednej zmiennej niezależnej (pozostałe zmienne mają stałą wartość).

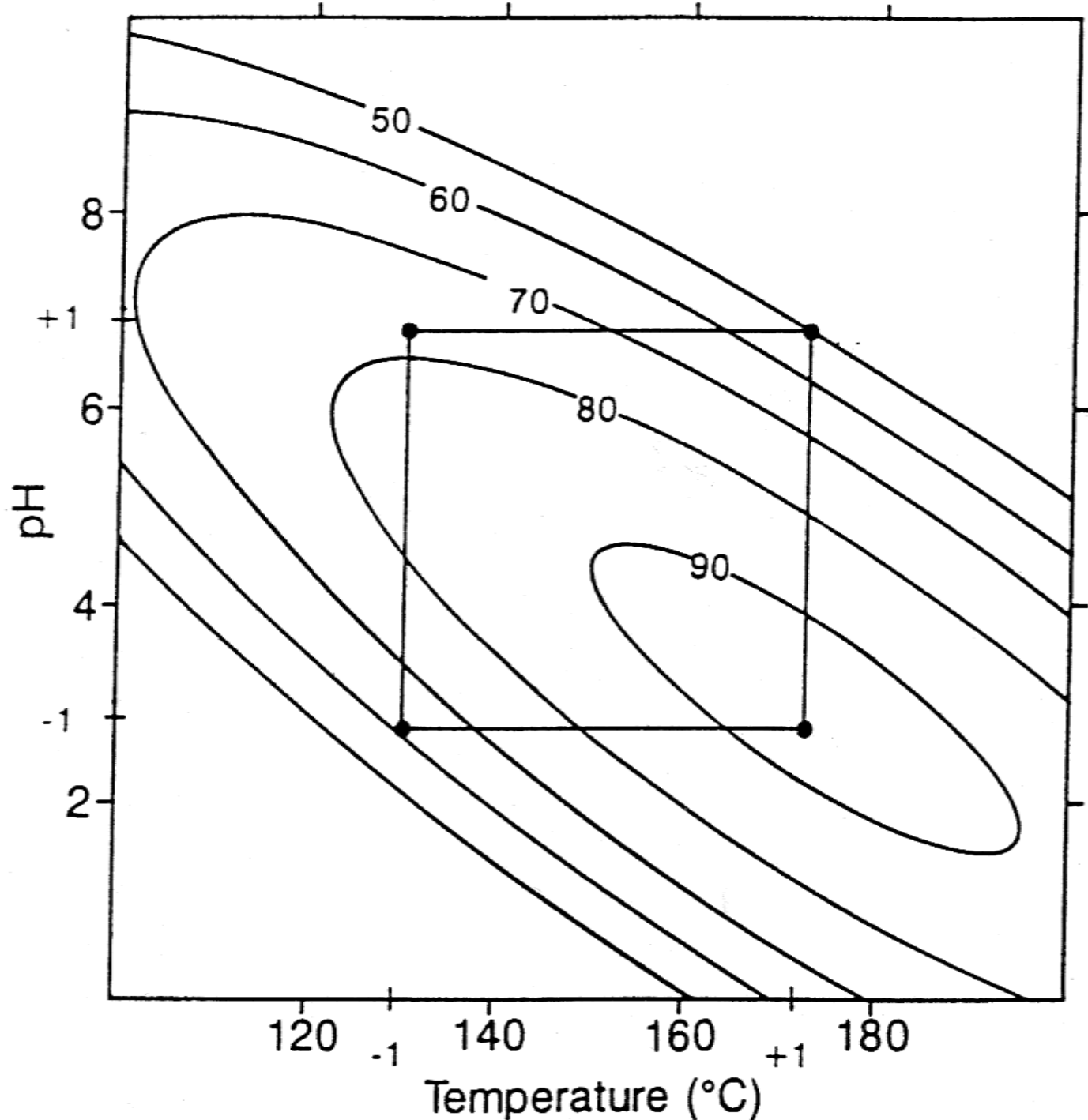
- **Zalety:**

- prostota metody, brak
- znajomości metod planowania

- **Wady:**

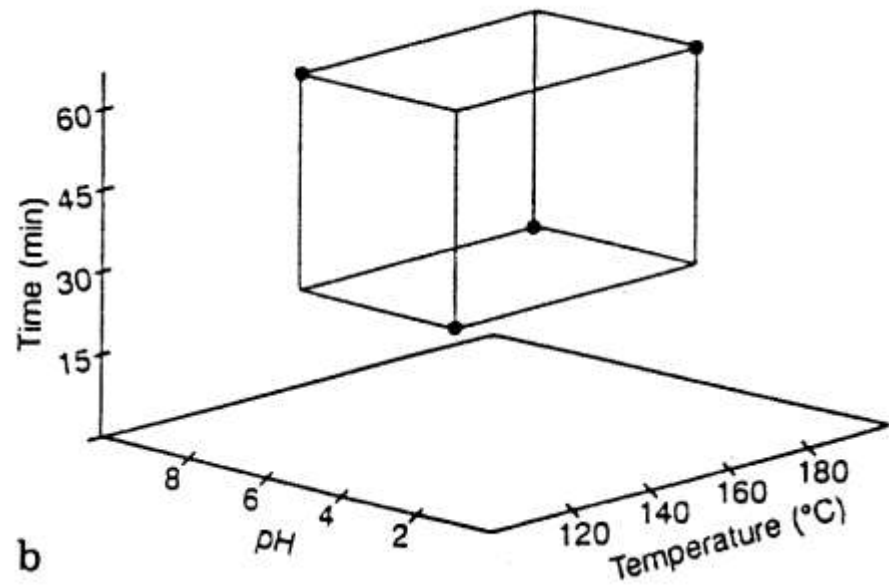
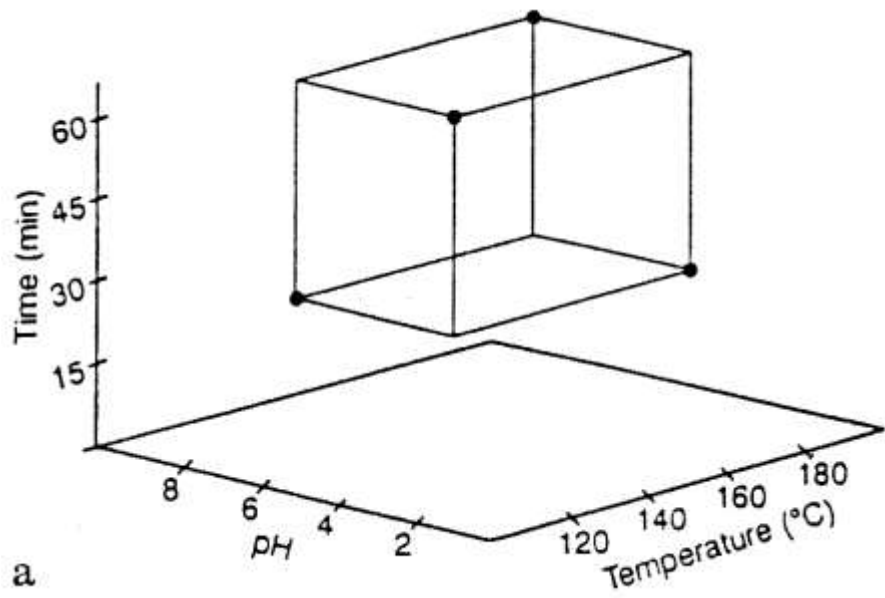
- duża ilość doświadczeń,
- nie można wykryć efekty współdziałania zmiennych,
- ustalenie optymalnego wyniku jest trudne a czasem niemożliwe.

# Plany czynnikowe

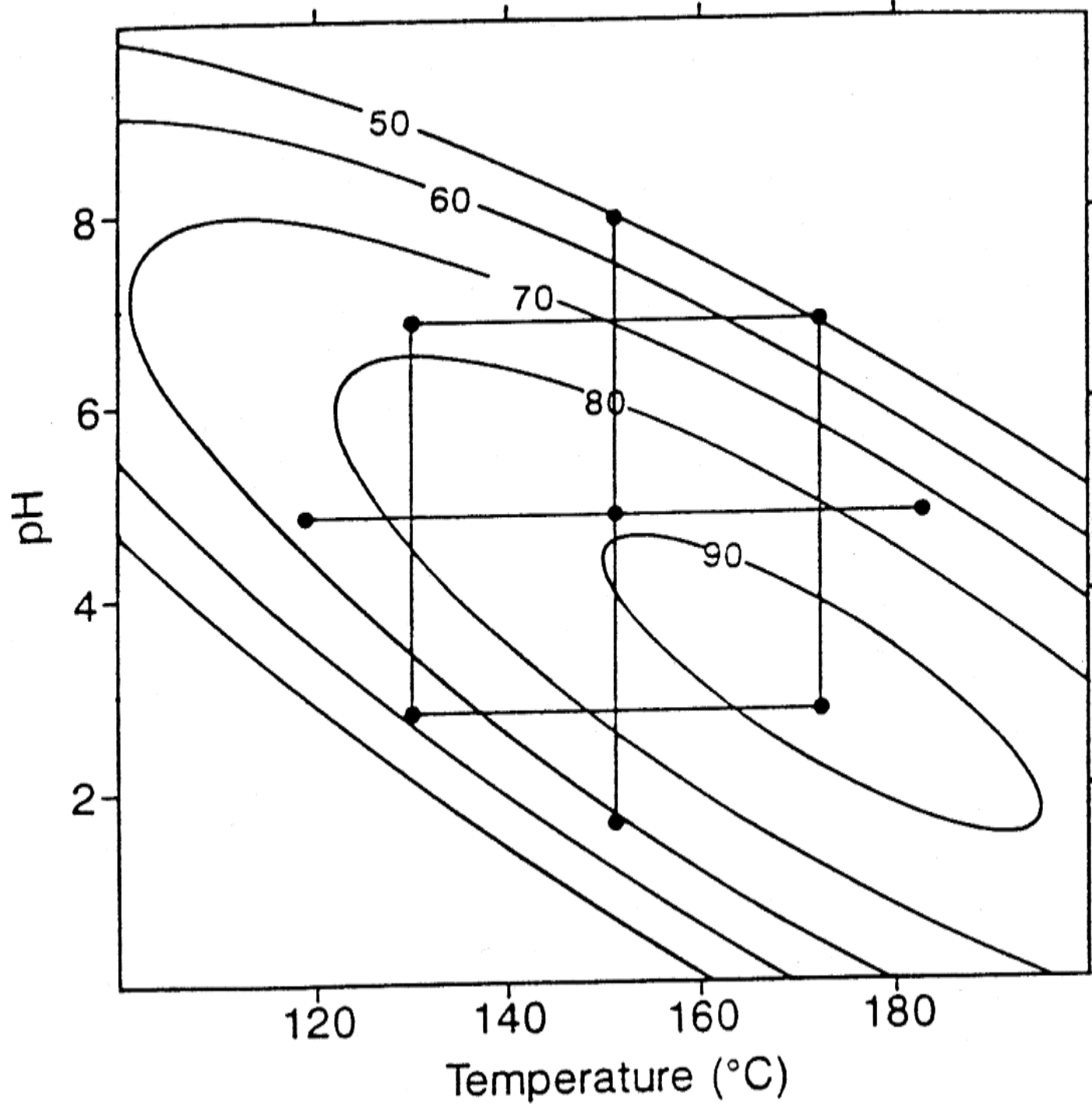


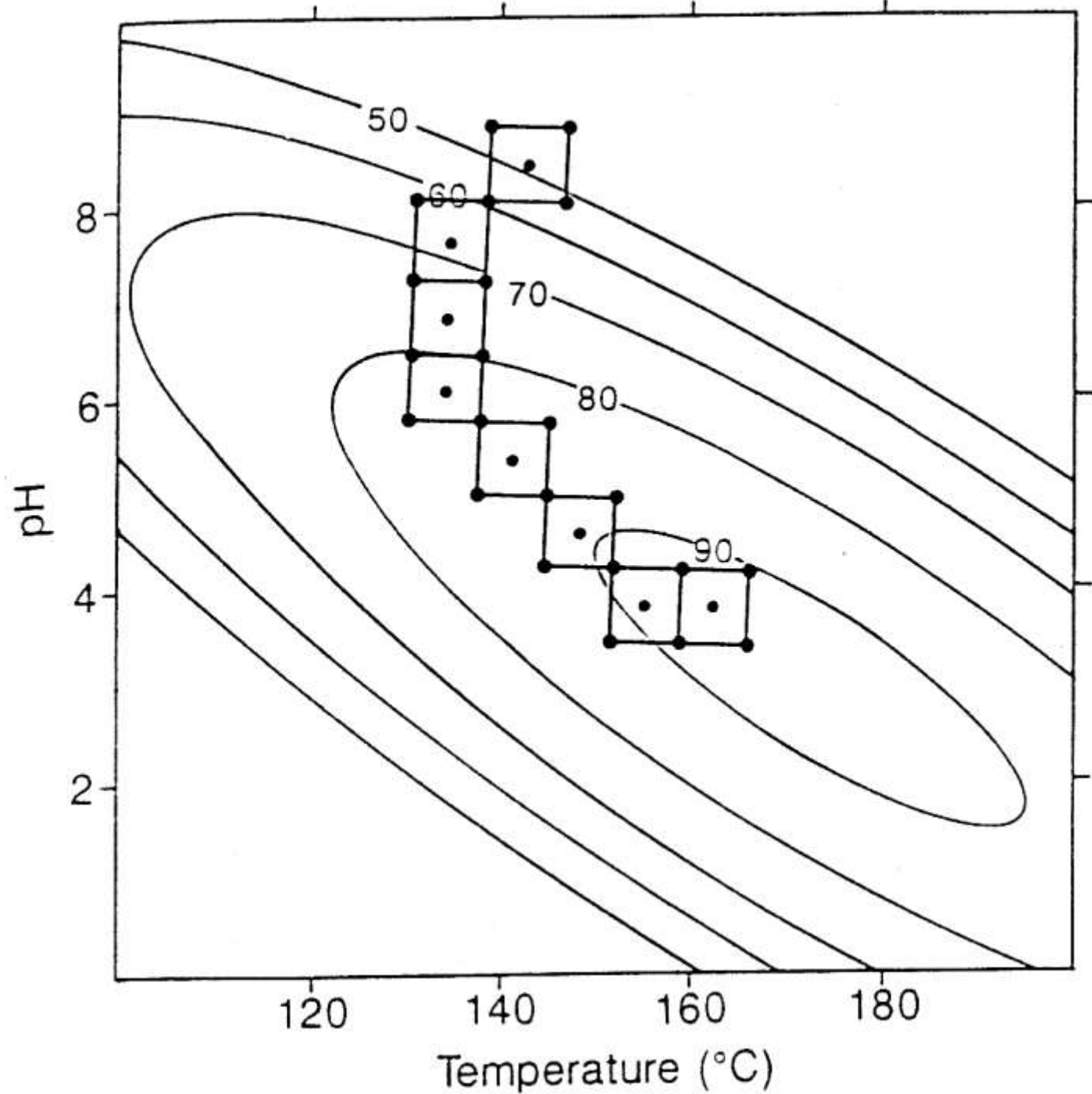
# Plany czynnikowe typu $2^k$

- W planach czynnikowych liczba doświadczeń wzrasta wykładniczo podczas gdy liczba zmiennych rośnie liniowo.
- Wyznaczone na podstawie planu czynnikowego równanie liniowe cechuje:
- Współczynniki równania regresji są niezależne,
- Wariancje współczynników są jednakowe i mniejsze, niż te otrzymywane na podstawie innych planów,

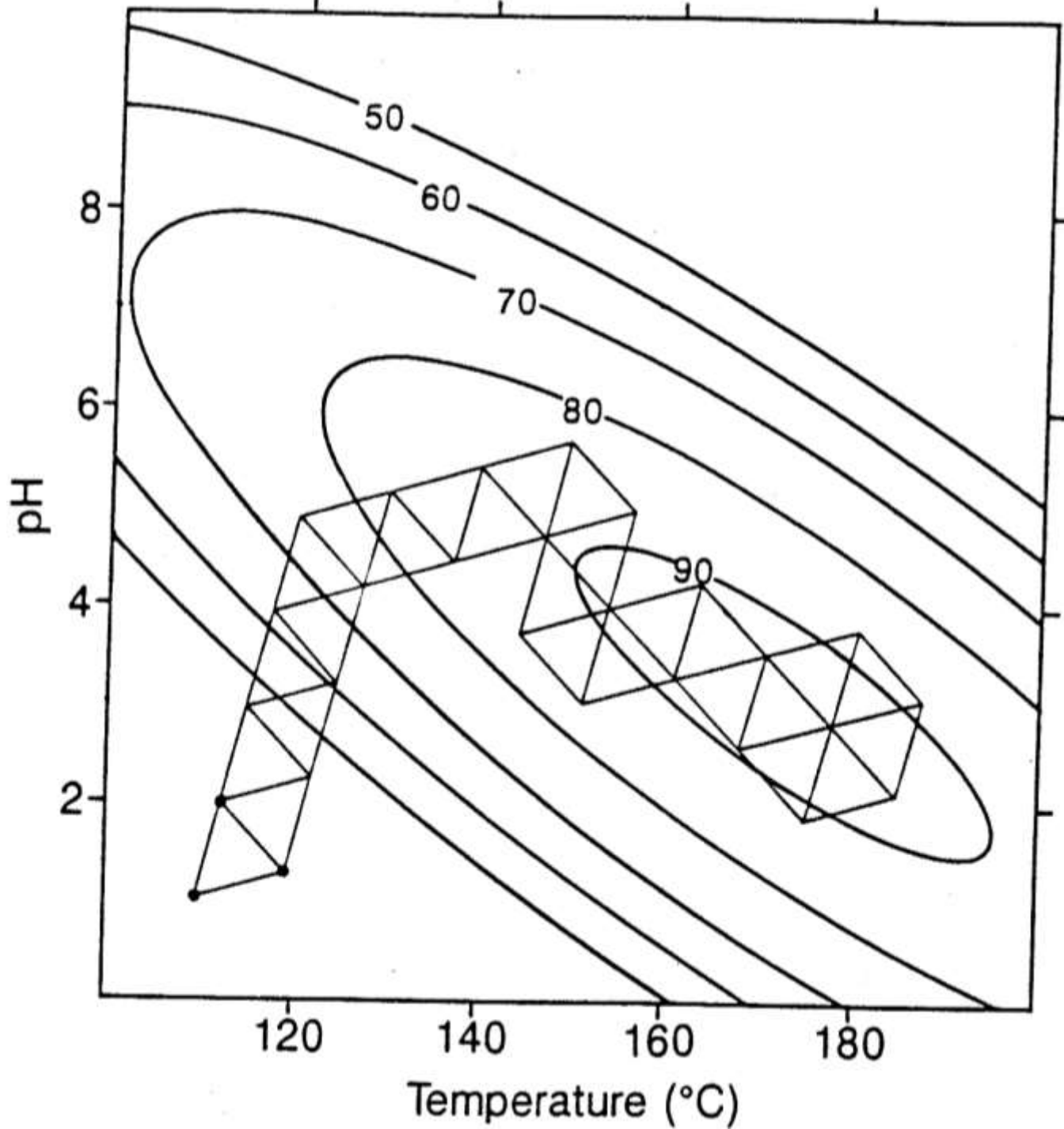








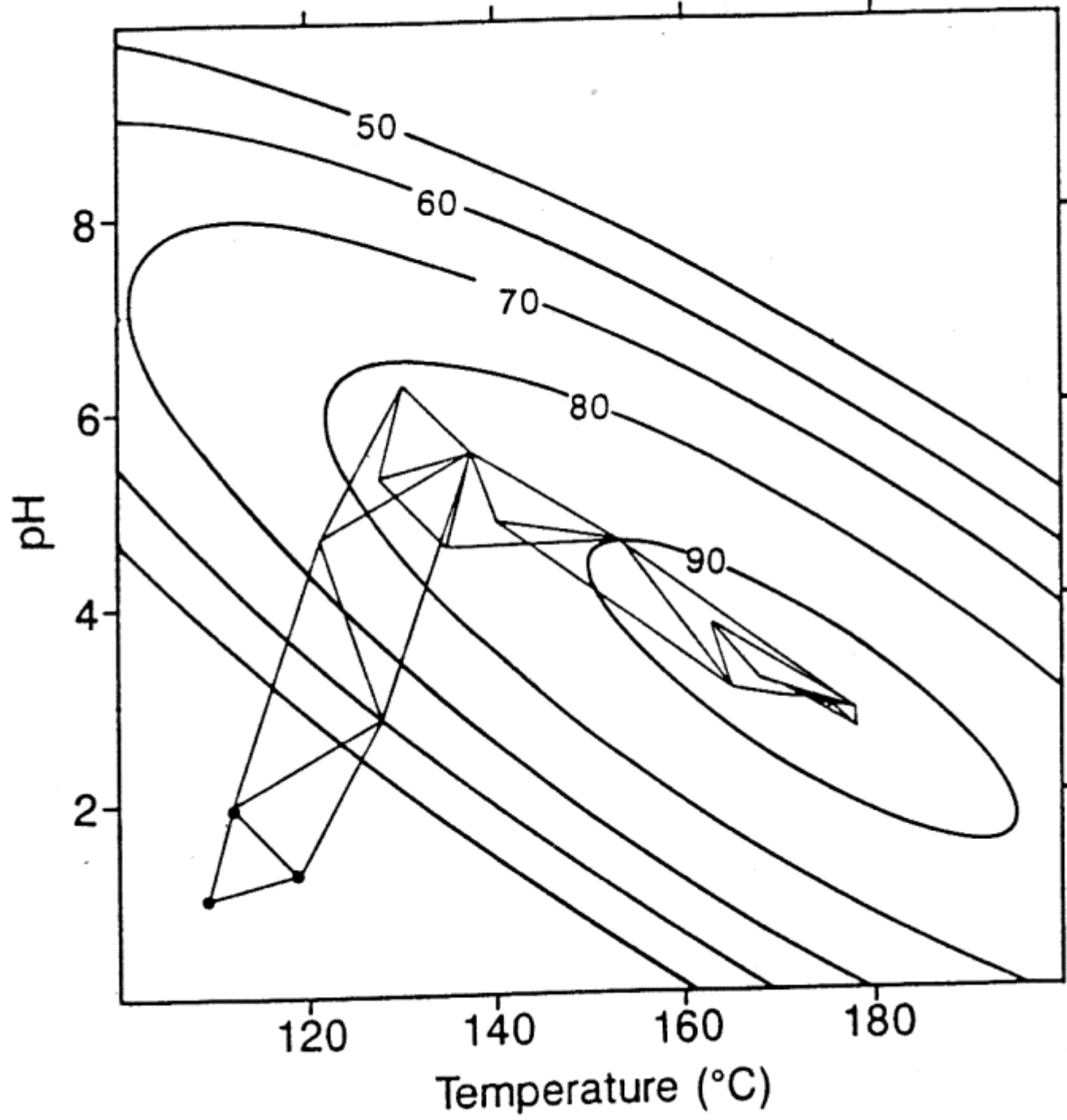
# Simpleks



# Simpleks

- Simpleks jest często stosowaną metodą wśród chemików, jednakże nie prowadzi do matematycznego opisu procesu. Polega na wykonaniu pewnej liczby doświadczeń reprezentowanych przez punkty rozmieszczone w przestrzeni w taki sposób, że tworzą one wielościan wypukły.
- Aby dokładnie określić położenie optimum należy po zakończeniu procedury simpleksowej, zrealizować w obszarze maksimum plan czynnikowy.

# Modyfikacja Neldera-Meada



# Modyfikacja Nelder-Meada

- Pozwala na zmienianie objętości simpleksu poprzez:
  1. **ekspansja**, czyli zwiększanie simpleksu poruszającego się w pożądanym kierunku,
  2. **kontrakcji**, czyli zmniejszenia simpleksu poruszającego się w niepożądanym kierunku,
  3. **skurczenia simpleksu**, czyli dopasowania do relacji między wynikami zrealizowanych doświadczeń.
  
- Zakończenie poszukiwania optimum:
  1. gdy wyniki dla wierzchołków kolejnego simpleksu praktycznie nie różnią się między sobą,
  2. gdy wierzchołki simpleksów są bardzo bliskie sobie, tak że dalszy ruch jest niemożliwy,
  3. decyzja eksperymentatora.