

Адекватність моделі - збіг параметрів (характеристик) моделі та відповідних властивостей дослідженої системи.

Порушення адекватності моделі

- випадкові похибки (невизначеність постановки задачі, відсутність точних даних про зовнішні фактори впливу, зневага деякими випадковими параметрами).
- систематичні похибки (прийнятих припущень та обмежень при розробці моделі - виключення тих чи інших параметрів, заміна нелінійних елементів лінійними, ідеалізація режимів функціонування системи ...)

Статистичні засоби дослідження адекватності моделі

Залишкова дисперсія

$$s_0^2 = \frac{1}{N - s} \sum_{k=1}^N w_k \Delta_k^2,$$

N – кількість вимірювань,

k – номер експериментальної точки,

w_k – статистична вага k -го вимірювання (залежить від похибки первинних експериментальних даних)

$$\Delta = g(M)_{\text{розраховано}} - g(M)_{\text{експеримент}}$$

$g(M)$ виміряно з постійною відносною похибкою ε

$$w_k = \left\{ 1 / (\varepsilon \cdot g(M)_k) \right\}^2.$$

Глобальний критерій адекватності - χ^2

$(N - s) \cdot s_0^2$ випадкова величина, яка підкорюється розподілу χ^2

Модель визнають адекватною експерименту, якщо виконується нерівність

$$(N - s) \cdot s_0^2 < \chi_{N-s}^2(0.05),$$

Для адекватної моделі нерівність може порушуватись внаслідок дії випадкових чинників не частіше, ніж у 5 % випадків.

Невиконання умови нерівності – ознака того, що модель не відтворює експериментальні дані у межах їх похибок.

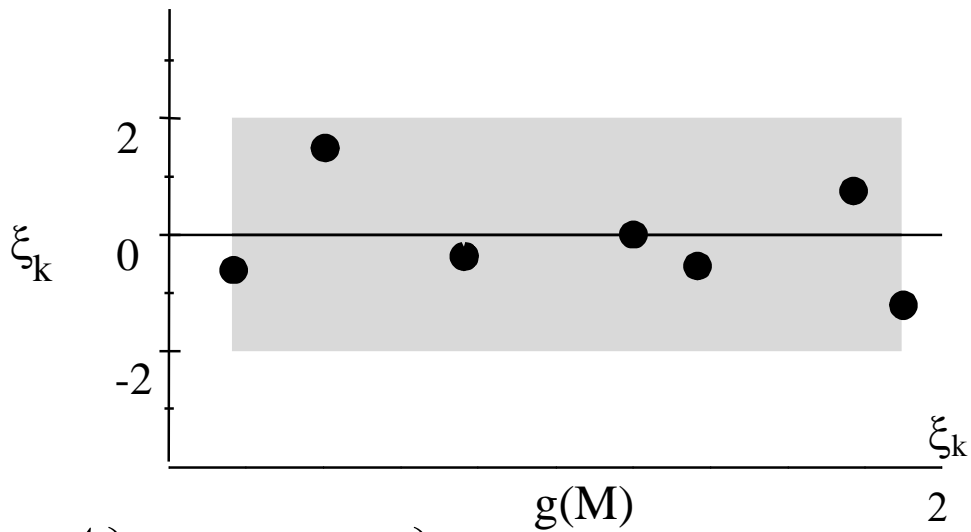
$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \xi_i^2 \quad \xi_i = w_i^{1/2} \Delta_i$$

Локальні критерії адекватності

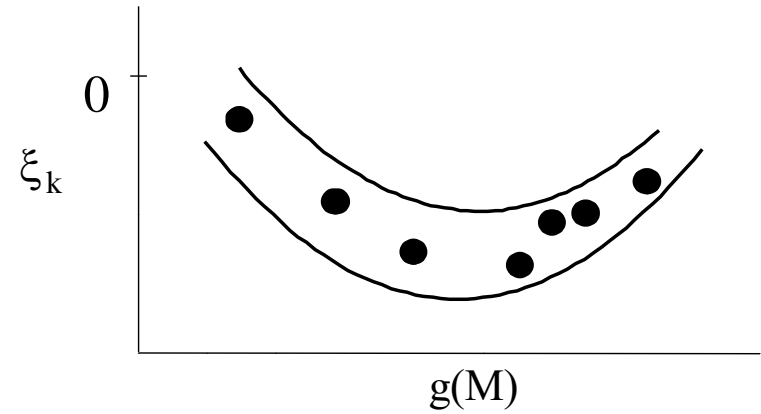
$$\xi^2 = w_k \Delta_k^2$$

зважені залишки

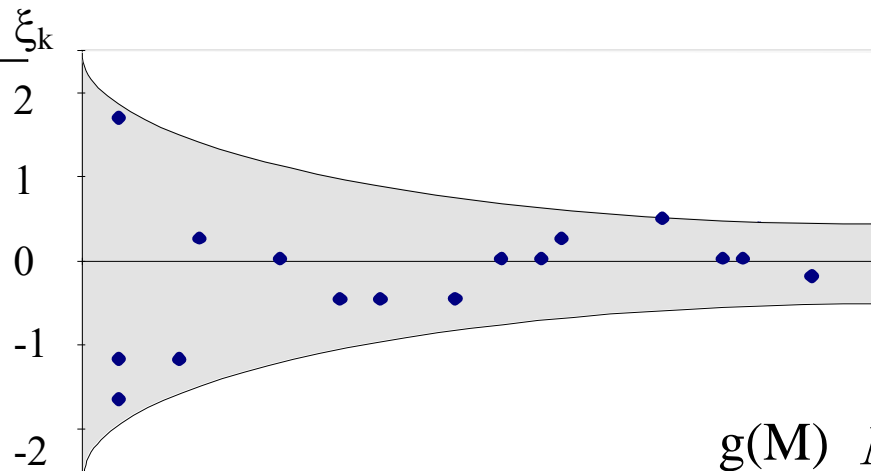
випадкові величини, що підкорюються нормальному розподілу



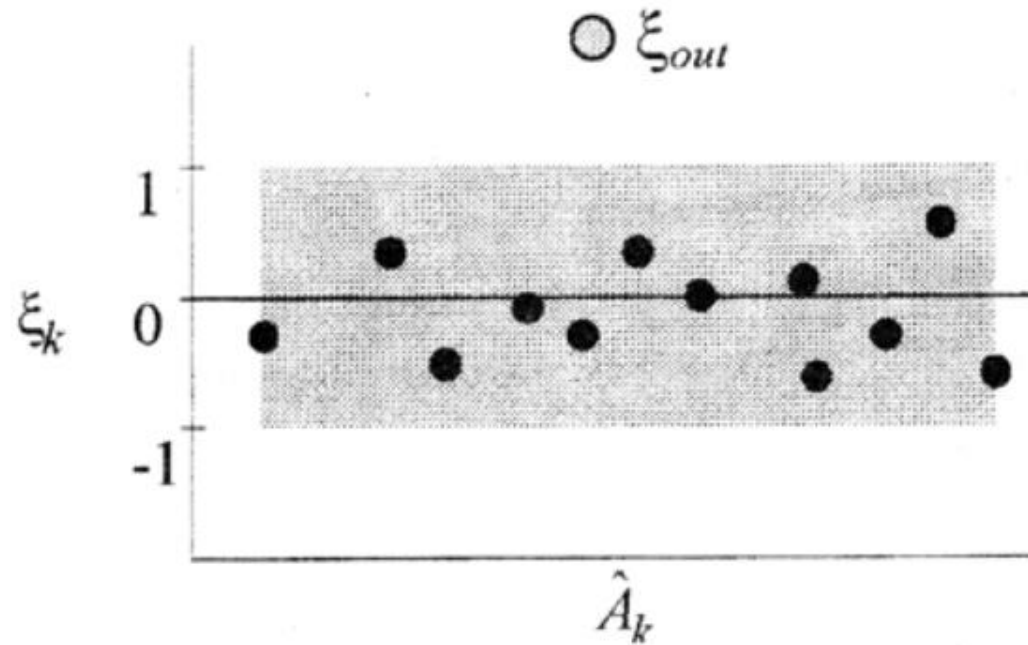
Адекватна модель



Неповна модель



$g(M)$ Модель з помилками при
призначенні статистичних ваг

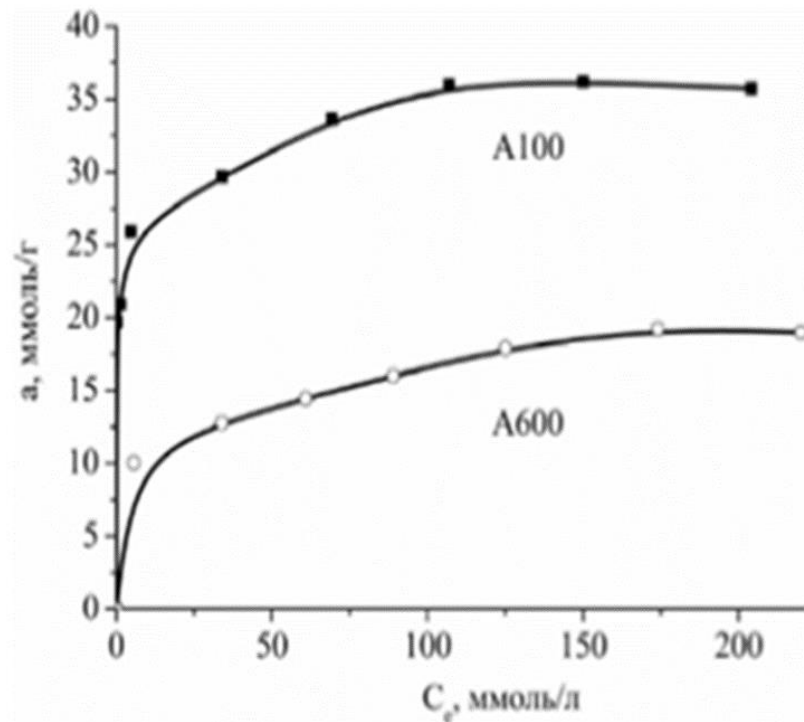


Локальні критерії адекватності для випадку, коли масив даних вміщує значення, що різко випадає

Задача

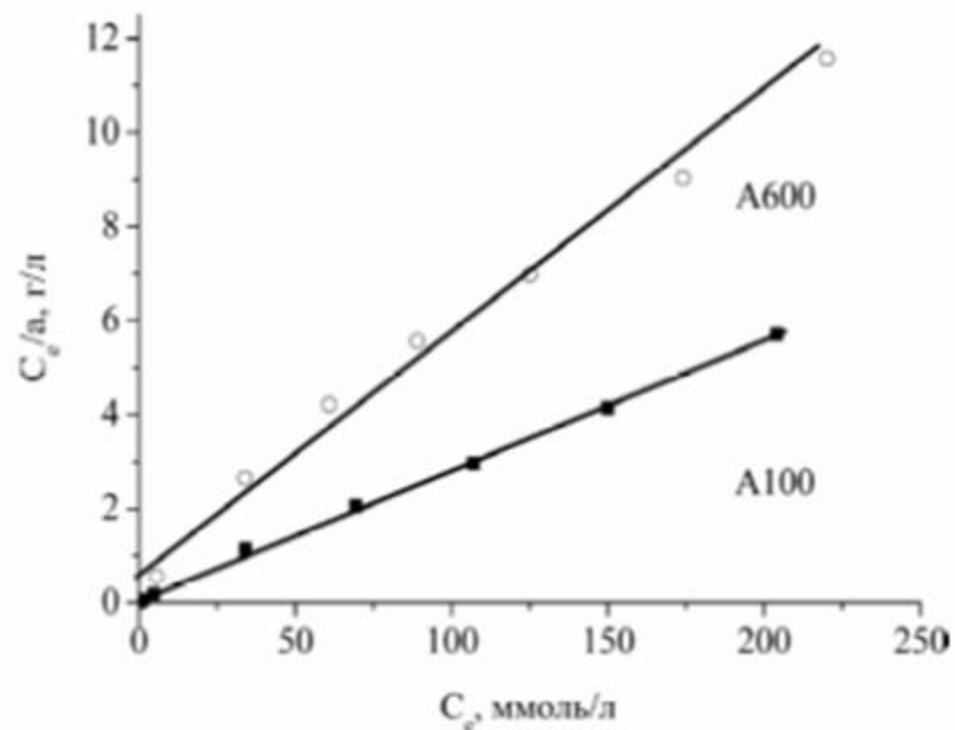
Для поглинання фтору з водних розчинів були використані 2 зразки оксигідроксиду алюмінію, отриманих з вологих відходів алюмінієвого сплаву (зразок А100 та А600). Перший зразок - тригідрат алюмінію з вмістом 2,85 моля води на 1 моль Al_2O_3 ; зразок А600 відповідав кристалічному оксиду алюмінію $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ зі складом 0,09 моля H_2O /моль Al_2O_3 .

$$a = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}, \text{ ммоль/л,}$$



Модель Ленгмюра

$$\frac{C_{\varepsilon}}{a} = \frac{1}{K_L \cdot a_m} + \frac{C_{\varepsilon}}{a_m}$$

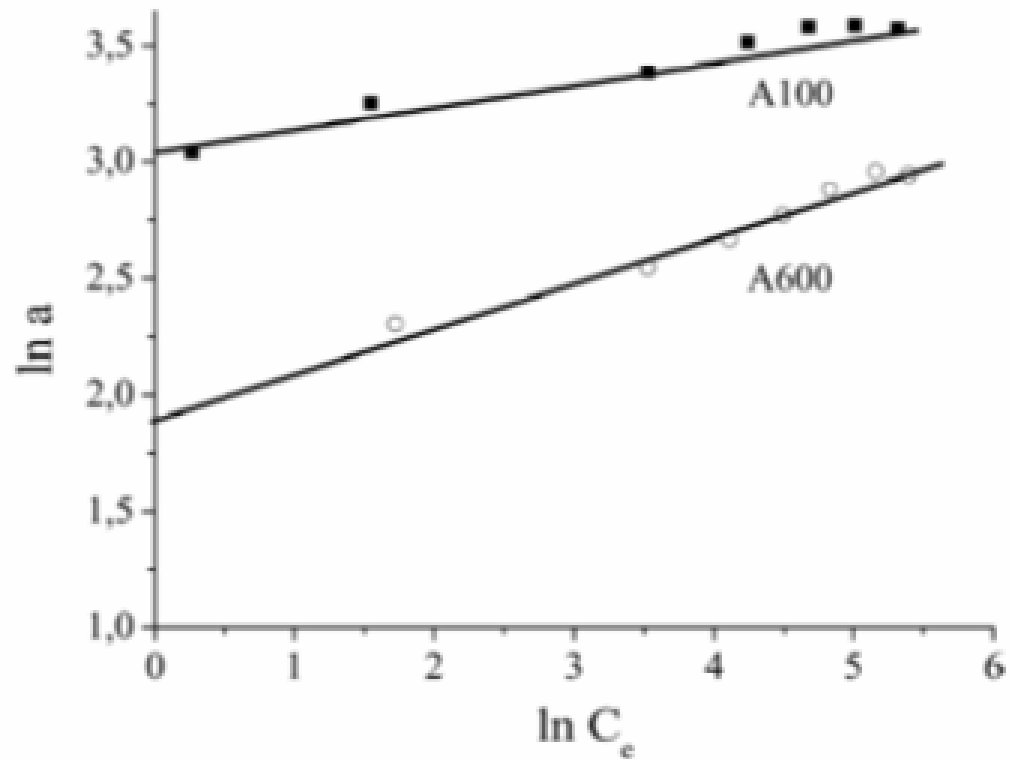


Ізотерма адсорбції фтора на зразках оксигідроксиду алюмінію в координатах рівняння Ленгмюра

Модель Фрейндліха

$$a = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

$$\ln a = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e.$$

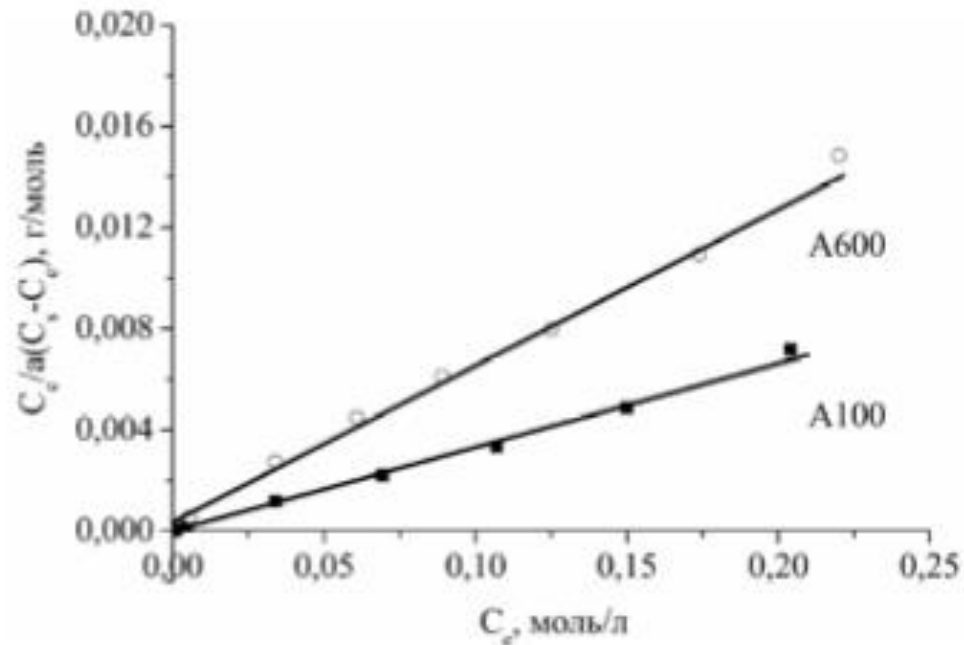


Ізотерма адсорбції фтора на зразках оксигідроксиду алюмінію в координатах рівняння Фрейндліха

Модель БЕТ

$$a = \frac{a_m \cdot K_{БЭГ} \cdot C_e \cdot C_s}{(C_s - C_e) \cdot [C_s + (K_{БЭГ} - 1) \cdot C_e]}$$

$$\frac{C_e}{a \cdot (C_s - C_e)} = \frac{1}{a_m \cdot K_{БЭГ}} + \frac{(K_{БЭГ} - 1) \cdot C_e}{a_m \cdot K_{БЭГ} \cdot C_s}$$

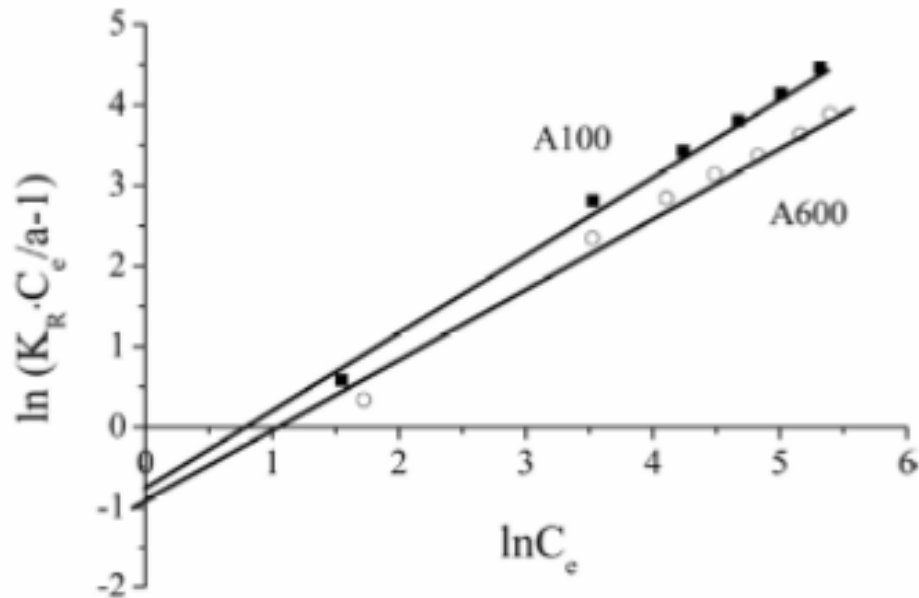


Ізотерма адсорбції фтора на зразках оксигідроксиду алюмінію в координатах рівняння БЕТ

Модель Редліха-Петерсона

$$a = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + \alpha \cdot C_e^\beta},$$

$$\ln\left(\frac{K_R \cdot C_e}{a} - 1\right) = \ln\alpha + \beta \ln C_e$$



Ізотерма адсорбції фтора на зразках оксигідроксиду алюмінію в координатах рівняння Редліха-Петерсона

Порівняння моделей адсорбції фтору оксигідрооксидами алюмінію

Параметри моделі	Зразок	
	A100	A600
Модель Ленгмюра		
K_L , л/ммоль	0,230	0,065
a_m , ммоль/г	36,23	19,60
R^2	0,8981	0,9607
Модель Фрейндлиха		
K_F , (ммоль/г)·(л/ммоль) ^{1/n}	20,90	6,65
1/n	0,116	0,201
R^2	0,9935	0,9961
Модель БЕТ		
$K_{БЕТ}$, г/ммоль	9,239	0,151
a_m , ммоль/г	30,80	15,60
R^2	0,9702	0,9886
Модель Редлиха-Петерсона		
K_R , л/г	15,40	4,31
α	0,527	0,520
β , л/ммоль	0,945	0,854
R^2	0,9876	0,9948

R^2 – коефіцієнт кореляції



В таблиці наведено вимірні та розраховані за регресійним рівнянням (містить два підгоночні параметри) значення x . Стандартне відхилення вимірних x становить 0.02.

- Розрахуйте статистичні ваги w_k та локальні критерії адекватності – зважені залишки

$$\xi_k = w_k^{1/2} \cdot (x_{\text{розрахунок}} - x_{\text{експеримент}}).$$

- Побудуйте графік залежності ξ_k від $x_{\text{розрахунок}}$ та зробіть висновок щодо адекватності регресійної моделі.
- Перевірте гіпотезу про адекватність регресійної моделі за критерієм χ^2 .

x(exper)	x(calc)
0.310	0.298
0.402	0.411
0.455	0.460
0.471	0.466
0.480	0.478
0.508	0.511
0.531	0.539
0.543	0.538



В таблиці наведено дані про адсорбцію іонів Cd^{2+} на поверхні силохрому, модифікованого діетиламіном (об'єм розчинів становив 25 мл, стандартне відхилення вимірюваних концентрацій відповідало 0.15).

1.1) Розрахуйте величини адсорбції Cd^{2+} (моль/г) на поверхні матеріалу.

1.2) Побудуйте ізотерму адсорбції. Опишіть отриману залежність відповідною моделлю. Визначте коефіцієнти рівняння.

1.3) Розрахуйте теоретичне значення адсорбції.

1.4) Перевірте гіпотезу про адекватність моделі на основі параметру χ^2 (при довірчій ймовірності 90%)

Маса матеріалу, г	Початкова концентрація CdCl_2 , ммоль/л	Рівноважна концентрація Cd^{2+} у розчині, ммоль/л
0.0601	1.720	0.0036
0.0592	1.450	0.0033
0.0588	1.042	0.0031
0.0595	0.825	0.0030
0.0609	0.705	0.0029
0.0591	0.267	0.0027
0.0598	0.112	0.0025
0.0585	0.091	0.0024
0.0592	0.045	0.0021
0.0595	0.391	0.0019