TENTAMEN I MATEMATISK MODELLERING INOM KEMITEKNIKEN

KAA051

Måndag 23 maj 2011 kl 08.30-13.30 i V

Anders Rasmuson är anträffbar för frågor på telefonankn 2940 eller 27 36 06 och kommer att vara i tentamenslokalen någon gång mellan kl 10.00 och 11.00

Granskning av tentamensrättningen kan ske tidigast den 17 juni 2011.

Betygsgränser

Poäng:	0-14	15-19	20-24	25-
Betyg:	U	3	4	5

Tillåtna hjälpmedel

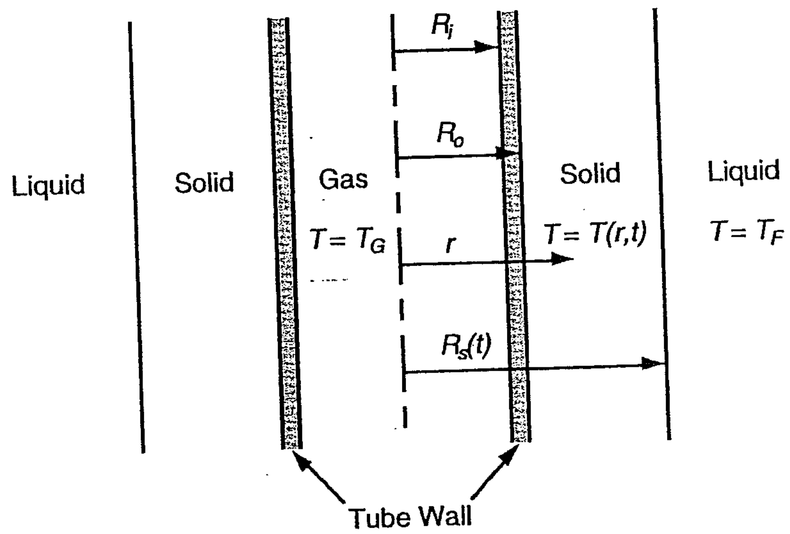
Skrivdon och valfri räknedosa (nollställd)
TEFYMA-tabellen
Physics Handbook
Standard Mathematical Tables
BETA Mathematics Handbook samt
Handbook of Chemistry and Physics

1. Den generella mikroskopiska populationsbalansen kan skrivas:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\sum_{i=1}^{n} \frac{\partial (f v_i)}{\partial p_i} - \nabla \cdot (f\mathbf{u}) + G$$

Ge fysikalisk betydelse för samtliga termer! (4p)

2. En ren vätska fryses på utsidan av ett rör enligt figur. Bulkvätskans temperatur T_F ligger på fryspunkten och insidan av röret kyls med strömmande gas med temperaturen T_G. Ställ upp en modell för tillväxten av det frysta skiktet. Antag att T_G är oberoende av axiell position. (6p)



Uppgift 3 (5 poäng)

Reaktionen $2A + B \rightarrow P$ sker i sfäriska katalysatorpartiklar. Reaktionshastigheten är $r=kC_A^2C_B$. Sätt upp nödvändiga balanser för att beräkna hur koncentrationen av A, B och P varierar med radien i partikeln. Motivera de olika termerna i balanserna. Inga ekvationer behöver lösas, men lösningsmetodiken ska beskrivas. Nödvändiga randvärden ska ges.

Ange också ett sätt att förenkla lösningen av dessa ekvationer. Beskriv detaljerat hur det förenklar dina ekvationer.

Uppgift 4 (5 poäng)

a)
För en adiabatisk cylindrisk tubreaktor kan värmebalansen beskrivas enligt:

$$\rho C_p \left(v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + k_{rate} C_A (-\Delta H) V \qquad (1)$$

där z är längden. I reaktorn sker en exoterm reaktion som gör att temperaturen ökar längs med reaktorn. Använd valfri viktad residual för att ta fram hur temperaturen beror av z. Man kan anta att koncentrationsprofilen av A är känd.

b) Beskriv hur du kontrollerar din approximation.

Uppgift 5 (6 poäng)

Vid modellering av termodynamik för blandningar använder man sig ofta av s.k aktivitetsfaktormodeller. Denna uppgift handlar om parameterskattning i en modell för att beskriva hur trycket (P) varierar med sammansättningen för en viss temperatur. Här använder vi oss av van Laars aktivitetsfaktormodell som för en binär blandning kan uttryckas som

$$P = P_1^{sat}\gamma_1 x + P_2^{sat}\gamma_2(1-x)$$

där

x = molfraktion av ämne 1 i vätskefasen

P_i^{sat} = ångtryck av rent ämne i

$$\ln\gamma_1 = \frac{\theta_1}{\left[1+\dfrac{\theta_1 x}{\theta_2(1-x)}\right]^2} \quad \text{och} \quad \ln\gamma_2 = \frac{\theta_2}{\left[1+\dfrac{\theta_2(1-x)}{\theta_1 x}\right]^2}$$

Vi har följande mätdata för blandningen metanol (ämne 1) och bensen (ämne 2) vid 90 °C:

Mätpunkt nr	x	y molfraktion ämne 1 i gasfas	P torr
1	0,117	0,502	1865
2	0,257	0,594	2113
3	0,376	0,618	2218
4	0,549	0,65	2273
5	0,707	0,689	2292
6	0,856	0,765	2208

Från litteraturdata har vi att $P_1^{sat}(90\ °\mathrm{C}) = 1918$ torr och $P_2^{sat}(90\ °\mathrm{C}) = 1022$ torr.

Genom minimering av residualkvadratsumman bestämdes parametrarna till $\theta_1 = 1{,}863$ och $\theta_2 = 1{,}636$. Residualkvadratsumman SS blev 2601 torr^2,

$$\left(\mathbf{J}^T\mathbf{J}\right)^{-1} = \begin{pmatrix} 4{,}427 & -2{,}764 \\ -2{,}764 & 3{,}017 \end{pmatrix} \cdot 10^{-6}$$

och

$$\mathbf{J}^T\mathbf{J} = \begin{pmatrix} 0{,}52797 & 0{,}48372 \\ 0{,}48372 & 0{,}77461 \end{pmatrix} \cdot 10^{6}$$

Det går (utan regression) att bestämma modellens parametrar från mätvärden för x, y och P i en enda punkt. En sådan bestämning för sista punkten ovan ger parametervärdena $\theta_1^p = 2{,}03$ och $\theta_2^p = 1{,}62$.

a) Ligger "enpunktsparametrarna" (θ_1^p och θ_2^p) innanför ett sammansatt 95 %-igt konfidensområde med korrekt konfidensgrad (men inte nödvändigtvis korrekt form) för våra parametrar?

b) Bestäm korrelationen mellan våra parametrar. Beskriv hur värdet på korrelationskoefficienten är kopplat till formen av konfidensområdet i föregående deluppgift (a), dels allmänt och dels specifikt för det erhållna värdet.

c) Klarar modellen med våra parametrar att förutsäga trycket för x = 0,5 inom ± 1 %? Undersök detta genom att bestämma lämpligt konfidensintervall. Modellens beräknade värde för x=0,5 är 2254 torr, $\frac{\partial P}{\partial \theta_1} = 168,7$ torr och $\frac{\partial P}{\partial \theta_2} = 397$ torr.

Ledning:
Korrelationskoefficientmatrisen C beräknas enligt

$$\mathbf{C}_{i,j} = \frac{\mathbf{D}_{i,j}}{\sqrt{\mathbf{D}_{i,i} \cdot \mathbf{D}_{j,j}}}, \text{ där } \mathbf{D} = \left(\mathbf{J}^{\mathrm{T}}\mathbf{J}\right)^{-1}$$

Se bilaga för övriga tabeller och formler.

Uppgift 6 (4 poäng)

a) Med våra parametrar och modellen i uppgift 5 fås följande beräknade värden för trycket P:

Mätpunkt nr	P (beräknad) torr
1	1844
2	2151
3	2225
4	2261
5	2270
6	2203

Undersök med hjälp av detta på lämpligt sätt om modellen i uppgift 5 kan förbättras och i så fall hur!

b) Beskriv en metod (annan än den du använt i uppgift 6a) som kan användas för att undersöka om det är troligt att modellen kan förbättras ytterligare. Du behöver inte göra några beräkningar och några exakta formuleringar av ekvationer krävs ej, men proceduren och ingående variablers innebörd skall beskrivas. Förklara varför (och till vad som) upprepade försök i minst en punkt krävs.

Bilaga till tentamen i Matematisk modellering:

The maximum likelihood estimate of the parameters $\boldsymbol{\beta}$, **b**, can be obtained as

$$\mathbf{b} = \left(\mathbf{X}^T\mathbf{X}\right)^{-1}\mathbf{X}^T\mathbf{y}$$

The variance can be estimated as the residual mean square:

$$s^2 = \frac{SS(\mathbf{b})}{N-P}$$

A 1-α joint confidence region for $\boldsymbol{\beta}$, i.e. accounting for the simultaneous variation of all the parameters is defined by

$$SS(\boldsymbol{\beta}) \leq SS(\mathbf{b})\left[1 + \frac{P}{N-P}\mathrm{F}(P, N-P, \alpha)\right]$$

which in the linear case can be proven to be the ellipsoid

$$(\boldsymbol{\beta}-\mathbf{b})^T\mathbf{X}^T\mathbf{X}(\boldsymbol{\beta}-\mathbf{b}) \leq Ps^2\,\mathrm{F}(P, N-P, \alpha)$$

where F(P,N-P;α) is the upper α quantile for the F distribution with P and N-P degrees of freedom. Note also that SS(b) is the minimum residual sum of squares.

A 1-α marginal confidence interval for the parameter β_p is

$$b_p \pm \mathrm{se}(b_p)\,\mathrm{t}(N-P, \alpha/2)$$

where t(N-P;α/2) is the upper α/2 quantile for the Student's *t*-distribution with N-P degrees of freedom and the standard error of the parameter estimator is

$$\mathrm{se}(b_p) = s\sqrt{\left\{\left(\mathbf{X}^T\mathbf{X}\right)^{-1}\right\}_{pp}}$$

with $\{(\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}\}_{pp}$ equal to the pth diagonal term of the matrix $(\mathbf{X}^T\mathbf{X})^{-1}$.

A 1-α confidence interval for the expected response at $\mathbf{x}_0$ is

$$\mathbf{x}_0^T\mathbf{b} \pm s\sqrt{\mathbf{x}_0^T\left(\mathbf{X}^T\mathbf{X}\right)^{-1}\mathbf{x}_0}\;\mathrm{t}(N-P, \alpha/2)$$

A 1-α confidence band for the response function at any **x** is

$$\mathbf{x}^T\mathbf{b} \pm s\sqrt{\mathbf{x}^T\left(\mathbf{X}^T\mathbf{X}\right)^{-1}\mathbf{x}}\sqrt{P\,\mathrm{F}(P, N-P, \alpha)}$$

The linear approximation can also be used to construct approximate confidence regions for the non-linear case. We can then use the same equations as for the non-linear case by replacing $\boldsymbol{\beta}$ by $\boldsymbol{\theta}$, **b** by $\boldsymbol{\theta}^*$, **X** by $\mathbf{J}^*$, $\mathbf{x}_0^T\mathbf{b}$ by $\mathrm{f}(\mathbf{x}_0, \boldsymbol{\theta}^*)$, and $\mathbf{x}_0$ by

$$\mathbf{j}_0 = \left.\frac{\partial\,\mathrm{f}(\mathbf{x}_0, \boldsymbol{\theta})}{\partial\boldsymbol{\theta}^T}\right|_{\boldsymbol{\theta}^*}$$

PERCENTAGE POINTS, STUDENT'S t-DISTRIBUTION

This table gives values of t such that

$$F(t) = \int_{-\infty}^{t} \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\sqrt{n\pi}\,\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)}\left(1+\frac{x^2}{n}\right)^{-\frac{n+1}{2}} dx$$

for n, the number of degrees of freedom, equal to 1, 2, . . . , 30, 40, 60, 120, ∞; and for $F(t) = 0.60$, 0.75, 0.90, 0.95, 0.975, 0.99, 0.995, and 0.9995. The t-distribution is symmetrical, so that $F(-t) = 1 - F(t)$

n \ F	.60	.75	.90	.95	.975	.99	.995	.9995
1	.325	1.000	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	636.619
2	.289	.816	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	31.598
3	.277	.765	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	12.924
4	.271	.741	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	8.610
5	.267	.727	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	6.869
6	.265	.718	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.959
7	.263	.711	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	5.408
8	.262	.706	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	5.041
9	.261	.703	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.781
10	.260	.700	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.587
11	.260	.697	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.437
12	.259	.695	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	4.318
13	.259	.694	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	4.221
14	.258	.692	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	4.140
15	.258	.691	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	4.073
16	.258	.690	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	4.015
17	.257	.689	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.965
18	.257	.688	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.922
19	.257	.688	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.883
20	.257	.687	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.850
21	.257	.686	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.819
22	.256	.686	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.792
23	.256	.685	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.767
24	.256	.685	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.745
25	.256	.684	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.725
26	.256	.684	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.707
27	.256	.684	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.690
28	.256	.683	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.674
29	.256	.683	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.659
30	.256	.683	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.646
40	.255	.681	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.551
60	.254	.679	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	3.460
120	.254	.677	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	3.373
∞	.253	.674	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	3.291

* This table is abridged from the "Statistical Tables" of R. A. Fisher and Frank Yates published by Oliver & Boyd, Ltd., Edinburgh and London, 1938. It is here published with the kind permission of the authors and their publishers.

PERCENTAGE POINTS, F-DISTRIBUTION (Continued)

$$F(F) = \int_0^F \frac{\Gamma\left(\frac{m+n}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{m}{2}\right)\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} m^{\frac{m}{2}} n^{\frac{n}{2}} x^{\frac{m}{2}-1} (n+mx)^{-\frac{m+n}{2}} dx = .95$$

n \ m	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.50	1.43	1.35	1.25
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00

$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{S_1}{m} \Big/ \frac{S_2}{n}$, where $s_1^2 = S_1/m$ and $s_2^2 = S_2/n$ are independent mean squares estimating a common variance σ^2 and based on m and n degrees of freedom, respectively.