

TENTAMEN I MATEMATISK MODELLERING INOM KEMITEKNIKEN

KAA051

Måndag 26 augusti 2013 kl 14.00-19.00 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 16.00 och 17.00

OBS För uppgift 4 finns två alternativ: i) de som läst kursen i år (2013) ii) de som ej läst kursen i år (före 2013)

Granskning av tentamensrättningen kan ske tidigast den 13 september 2013.

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. Vid våtgranulering byggs aggregat upp från mindre partiklar genom tillsats av vätska som bindemedel. Det är av intresse att kunna modellera både storlek (massa m) och vätskeinhåll (w) av aggregaten. Formulera en generell 1-D mikroskopisk populationsbalans där både mass-tillväxt (hastighet $v_1=dm/dt$) och förändring av vätskeinhåll (hastighet $v_2=dw/dt$) inkluderas. Strömnings-hastigheten är u och nettoproduktionen är G .

(5p)

2. Betrakta två tunna koncentriska porösa sfäriska skal med radierna κR och R (Figur 1). Den yttre ytan har temperaturen T_1 och den inre bör hållas vid den lägre temperaturen T_κ . För att minska kylbehovet i kylslingan blåses torr luft med temperaturen T_κ och med massflödet w_r (kg/s) radiellt utåt från det inre till det yttre sfäriska skalet. Ställ, med hjälp av skalbalans upp en stationär modell för förloppet. Strömningen är laminär.

(5p)

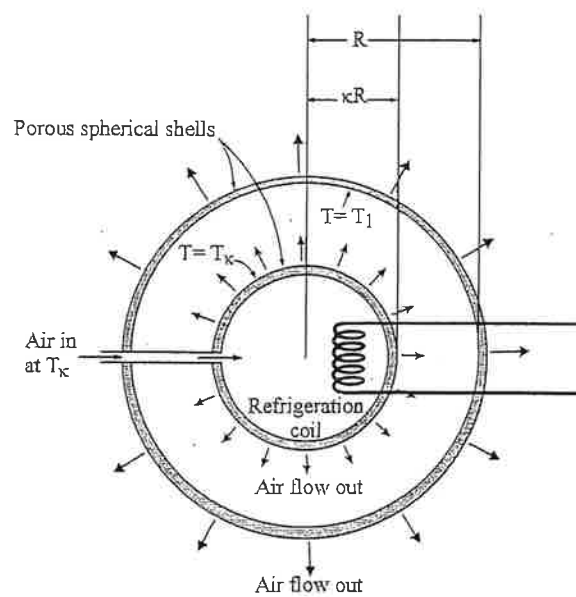


Fig. 1

Uppgift 3

(5 poäng)

- a) I globala kinetiska modeller anpassas reaktionsordningen till experiment och behöver därför ej vara heltal. Detta är fallet i detta exempel. Koncentrationen i en tubreaktor med axiell dispersion kan beskrivas med följande ekvation:

$$D_{ea} \frac{d^2C}{dz^2} - v \frac{dC}{dz} - kC^{1.5} = 0$$

Hur linjäriserar du ekvationen ovan? Beskriv i detalj.

- b) Ange ytterligare sex olika metoder (0.5 p för varje metod) för att förenkla kemitekniska matematiska modeller. Varje metod skall förklaras noggrant.

Denna uppgift löses av studenter som har läst kursen i år (2013).

Uppgift 4

(5 poäng)

1.) Numeriska algoritmer för lösning av ordinära differentialekvationer (ODE-IVP), exempelvis Matlab ode45 och ode23 justerar automatiskt steglängden.

- a. Ange två skäl till varför detta görs.
- b. Förklara vad som möjliggör steglängdsjustering och hur denna görs beräkningsmässigt effektiv.

1p

2.) Lösning av randvärdesproblem (ODE-BVP) kräver en annan metodologi än initialvärdesproblem. Beskriv tre principiellt olika metoder som möjliggör lösning av BVP.

2p

3.) Temperaturfördelningen, $\theta(\xi)$, i en kylfläns som från ena sidan värms och samtidigt kyls av omströmmande gas kan efter approximationer och

transformationer beskrivas av $\frac{d^2\theta}{d\xi^2} = \theta$ och randvärdena $\theta(0) = 1$ och $\left. \frac{d\theta}{d\xi} \right|_{\xi=1} = 0$

på domänen $\xi \in [0,1]$. Använd finita differensmetoden,

centraldifferensapproximation, och ställ upp det resulterande linjära ekvationssystemet i matrisform, dela in domänen i fyra lika stora intervall.

2p

Denna uppgift löses av studenter som EJ läst kursen i år, dvs FÖRE 2013.

Uppgift 4

(5 poäng)

En sfärisk katalysator används för en exoterm reaktion. Materialbalansen är

$$D_{eff} \left(\frac{d^2 c}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc}{dr} \right) - R_A = 0$$

och värmebalansen

$$\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} + \beta R_A = 0$$

Reaktionshastigheten beskrivs av

$$R_A = kc^2$$

Där hastighetskonstanten beskrivs av Arrhenius ekvationen:

$$k = Ae^{-E_a/(RT)}$$

Där A är den pre-exponentiella faktorn och E_a aktiveringsenergin.

- Använd kollokation för att beskriva hur koncentrationen c beror av radien. Motivera val av randvillkor.
- Beskriv hur du kontrollerar dina antaganden.
- Föreslå experiment man kan göra för att undersöka om lösningen går att förenkla ytterligare.

OBS: Ekvationerna behöver ej lösas, men lösningsgången måste beskrivas i detalj.

Matematisk modellering Tentamen augusti 2013

Uppgift 5 (5 poäng)

Flera polyesterifieringsreaktioner har egenskapen att de vid låga omsättningsgrader är av första ordningen med avseende på reaktanterna, medan de för högre omsättningsgrader närmar sig andra ordningen. Salmi et al har föreslagit en modell för att beskriva detta. För ett fall med ekvimolära mängder av reaktanter kan reaktionshastigheten uttryckas som:

$$r = \theta_1 c_0^{n(c_*)} c_*^{n(c_*)+1}, \text{ där } n(c_*) = \left[1 - (1 - 2^{1-\theta_2})(1 - c_*) \right]^{1/(1-\theta_2)}$$

$$\text{och } c_* = c / c_0$$

Här är θ_1 och θ_2 modellens parametrar.

I ett försök (med $c_0 = 1$) så uppskattades reaktionshastigheterna vid olika tidpunkter/koncentrationer till

Tid/min	c_*	$r \cdot 10^6$
6	0,8621	343,0
12	0,7530	242,8
129	0,2487	20,9
170	0,2106	14,5
596	0,0916	1,55
690	0,0837	1,16
1147	0,0646	0,496
1370	0,0595	0,339

Det antogs att mätosäkerheten var högre för de högre koncentrationerna/hastigheterna, vilket gjorde att vid parameterbestämningen så gjordes transformationen

$$y = \ln(r)$$

Genom minimering av residualkvadratsumman $SS = \sum (y_{\text{modell}} - y_{\text{experiment}})^2$ för ovanstående data bestämdes θ och SS mm till

θ_1	$4,671 \cdot 10^{-4}$	
θ_2	7,40	
SSE	0,0416	
$\mathbf{J}^T \mathbf{J}$	$3,67 \cdot 10^7$	1769,8
	1769,8	0,1345
$(\mathbf{J}^T \mathbf{J})^{-1}$	$7,478 \cdot 10^{-8}$	$-9,8419 \cdot 10^{-4}$
	$-9,8419 \cdot 10^{-4}$	20,39

I en rapport där man använt en annan metod att bestämma parametrarna anges $\theta_{1\text{rapport}} = 4,5 \cdot 10^{-4}$ och $\theta_{2\text{rapport}} = 8,4$. Med de parametervärdena blir vår residualkvadratsumma $SSE_{\text{rapport}} = 0,110$.

- Ligger rapportens parametervärden inom 95%-iga individuella konfidensintervall för våra θ_1 respektive θ_2 ?
- Ligger rapportens parametervärden inom ett sammansatt konfidensintervall med korrekt form med approximativt 95 % konfidensgrad?
- Ligger rapportens parametervärden inom ett sammansatt konfidensintervall med approximativ form med 95% konfidensgrad?

Se bilaga för tabeller och formler.

Uppgift 6 (5 poäng)

En alternativ bestämning av parametrar gjordes också med $y_{\text{alternativ}} = r$.

Tid/min	y (beräknad med modell i uppg 5)	$y \cdot 10^6$ (beräknad med alternativ modell)
6	-7,9778	335,2
12	-8,3233	252,9
129	-10,7758	18,83
170	-11,1414	12,15
596	-13,3773	1,123
690	-13,6671	0,852
1147	-14,5167	0,379
1370	-14,8973	0,292

- Vilken av modellerna, den i uppgift 5 eller den alternativa, uppfyller bäst förutsättningen "konstant varians"?
- Undersök på lämpligt sätt om det, för modellen i uppgift 5, finns anledning att anta att modellen kan förbättras vad gäller koncentrationsberoendet.
- Medelkvadratsummor MS_i definieras som kvot mellan en kvadratsumma SS_i och dess så kallade frihetsgrader v_i , dvs. $MS_i = SS_i / v_i$. Några inom regressionsanalys vanliga medelkvadratsummor är:

$$MS_1 = \frac{\sum_{j=1}^m n_j (\hat{y}_j - \bar{y}_j)^2}{m - p} \quad MS_2 = \frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} (\hat{y}_j - y_{ij})^2}{n - p} \quad MS_3 = \frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} (\bar{y}_j - y_{ij})^2}{n - m}$$

- Förklara beteckningarna n , n_j , m , p , \hat{y}_j och \bar{y}_j !
- Två av medelkvadratsummorna kan, under olika förutsättningar, användas för att skatta variansen σ^2 . Vilka, och när kan den ena resp. den andra användas?
- Kvoten mellan två av medelkvadratsummorna kan användas för att bedöma om en utvecklad modell är "tillräckligt" bra relativt osäkerhet i mätdata. Vilka, och vad innebär det om kvotens värde är större än F-fördelningens värde för motsvarande frihetsgrader och en given signifikansgrad?

Bilaga till tentamen i Matematisk modellering:

The maximum likelihood estimate of the parameters β , \mathbf{b} , can be obtained as

$$\mathbf{b} = (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}'\mathbf{y}$$

The variance can be estimated as the residual mean square:

$$s^2 = \frac{SSE(\mathbf{b})}{n-p}$$

A $1-\alpha$ joint confidence region for β , i.e. accounting for the simultaneous variation of all the parameters is defined by

$$SSE(\beta) \leq SSE(\mathbf{b}) \left[1 + \frac{p}{n-p} F(p, n-p, \alpha) \right]$$

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

$$(\beta - \mathbf{b})' \mathbf{X}'\mathbf{X}(\beta - \mathbf{b}) \leq ps^2 F(p, n-p, \alpha)$$

where $F(p, n-p; \alpha)$ is the upper α quantile for the F distribution with p and $n-p$ degrees of freedom. Note also that $SSE(\mathbf{b})$ is the minimum residual sum of squares.

A $1-\alpha$ marginal confidence interval for the parameter β_p is

$$b_p \pm se(b_p) t(n-p, \alpha/2)$$

where $t(n-p; \alpha/2)$ is the upper $\alpha/2$ quantile for the Student's t -distribution with $n-p$ degrees of freedom and the standard error of the parameter estimator is

$$se(b_p) = s \sqrt{\{(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\}_{pp}}$$

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

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

$$\mathbf{x}_0' \mathbf{b} \pm s \sqrt{\mathbf{x}_0' (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{x}_0} t(n-p, \alpha/2)$$

A $1-\alpha$ confidence band for the response function at any \mathbf{x} is

$$\mathbf{x}' \mathbf{b} \pm s \sqrt{\mathbf{x}' (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \mathbf{x}} \sqrt{p F(p, n-p, \alpha)}$$

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 β by θ , \mathbf{b} by θ^* , \mathbf{X} by \mathbf{J}^* , $\mathbf{x}_0' \mathbf{b}$ by $f(\mathbf{x}_0, \theta^*)$, and \mathbf{x}_0 by

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

where $*$ denotes "at minimum of SSE".

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 $F(t) = 0.60, 0.75, 0.90, 0.95, 0.975, 0.99, 0.995, \text{ and } 0.9995$. The *t*-distribution is symmetrical, so that $F(-t) = 1 - F(t)$

<i>n</i> \ <i>F</i>	.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.

2013-08-26

1. Se boken kap. 3.4

2.

Med användande av skalbalans och Fourier's lag blir energiekvationen:

$$w_r C_p \frac{dT}{dr} = 4\pi k \frac{d}{dr} r^2 \frac{dT}{dr}$$

Randvillkor:

$$T(kR) = T_k$$

$$T(R) = T_1$$

MMIKT 2013-08-26

3. a) Linjärisering

$$\text{Den } \frac{d^2 c}{dz^2} - v \frac{dc}{dz} - k \cdot c \cdot c_{IN}^{0,5} = 0$$

\Rightarrow G_1 sätt sedan in G_1 istället
för $c_{IN} \Rightarrow G_2$ osv tills
konvergens.

b) Se kursbok, kapitel 5.

Uppgift 4 (2013)

1a. uppfylla acceptanskriterier för relativa och absoluta fel; minimera antal steg/beräkningar

1b. redogör för hur feluppskattning möjliggör steglängdsjustering, förklara att den görs med metoder olika ordning ex 4 och 5, (kapitel 6.1).

2. redogör för metoderna i) shooting, ii) finita differenser iii) kollokation, (beskrivet i kap 6.2).

3. diskretisering med centraldifferensapproximation

$$\frac{\theta(\xi_{i+1}) - 2\theta(\xi_i) + \theta(\xi_{i-1}))}{h^2} - \theta(\xi_i) = 0$$

förenkling

$$\theta(\xi_{i-1}) - (2+h^2)\theta(\xi_i) + \theta(\xi_{i+1}) = 0$$

Dirichlet BC vänster del av domän $\theta_0 = 1$

Neuman BC på högra randen, kräver fiktiv nod, ger linjärt ekv. syst.

$$\theta_0 - (2+h^2)\theta_1 + \theta_2 = 0$$

$$\theta_1 - (2+h^2)\theta_2 + \theta_3 = 0$$

$$\theta_2 - (2+h^2)\theta_3 + \theta_4 = 0$$

$$\theta_3 - (2+h^2)\theta_4 + \theta_5 = 0$$

approximering Neuman BC

$$\left. \frac{d\theta}{d\xi} \right|_{\xi_4} \approx \frac{\theta_5 - \theta_3}{2h} = 0$$

ger

$$\theta_5 - \theta_3 = 0$$

Matrisform (fem obekanta + fem ekv)

$$\begin{bmatrix} -(2+h^2) & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -(2+h^2) & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -(2+h^2) & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -(2+h^2) & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \theta_3 \\ \theta_4 \\ \theta_5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Dirichlet BC vänster del av domän $\theta_0 = 1$

Lösningen på domänen ges således av $\theta_0, \theta_1, \theta_2, \theta_3, \theta_4$, däremot är θ_5 fiktiv nod.

MMIKT 2013-08-26 (Före 2013)

~~B.~~ Def $\left(\frac{d^2 c}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc}{dr} \right) - kc^2 = 0$

4. a)

$$\frac{d^2 T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} + \beta kc^2 = 0$$

Kopplade elv.

Randvillkor: vid $r=R$ c_R, T_R

$$r=0 \quad \left. \frac{dc}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=R} = 0$$

Kollokation:

$$c = A + Br + Dr^2$$

$$T = E + Fr + Gr^2$$

$$c_R = A + BR + DR^2 \Rightarrow \boxed{A = c_R - BR - DR^2}$$

$$T_R = E + FR + GR^2 \Rightarrow \boxed{E = T_R - FR - GR^2}$$

$$\frac{dc}{dr} = B + 2Dr \Rightarrow \boxed{B = 0}$$

$$\frac{dT}{dr} = F + 2GR \Rightarrow \boxed{F = 0}$$

$$\frac{dC^2}{dr^2} = 2D$$

$$\frac{dT^2}{dr^2} = 2G$$

$$\text{Res 1} = D_{\text{eff}} \left(2D + \frac{2}{r} (B + 2Dr) \right) - \\ - k_e (A + Br + Dr^2)^2$$

$$\text{Res 2} = 2G + \frac{2}{r} (F + 2Gr) + \beta k_e \cdot (\\ (A + Br + Dr^2)^2$$

Satt Res 1 = 0 och Res 2 = 0

vid koldrättningspunkten.

$$\frac{4\pi r_k^3}{3} = \frac{4\pi R^3}{3 \cdot 2}$$

$$r_k^3 = \frac{R^3}{2}$$

$$r_k = \frac{R}{\sqrt[3]{2}}$$

4 b) Se kurskompendiet 2012 kapitel 5.4.

c) Gör experiment där temperaturen mäts med och utan reaktanter. Undersök temperaturvariationen. Om temperaturen är liknande kan MB lösas separat.

Uppgift 5

a) Vi behöver 95%-iga individuella konfidensintervall. Då gäller (från formelbladet)

$$b_p \pm se(b_p) t(n-p, \alpha/2)$$

Ur uppgiftstexten fås att antal parametrar $p = 2$ och antal mätdata $n = 8$. Ur tabell fås $t((8-2), 0.975) = 2.449$. För att beräkna se så behövs en skattning av variansen

$$s^2 = \frac{SSE(\mathbf{b})}{n-p} = 0.0069 \Rightarrow s = 0.0833$$

Från formelbladet

$$se(b_p) = s \sqrt{\left\{ (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1} \right\}_{pp}} = \frac{2.3 \cdot 10^{-5}}{0.376}$$

Vilket ger att konfidensintervallen blir

$$4,671 \cdot 10^{-4} \pm 5,57 \cdot 10^{-5} \text{ resp. } 7,40 \pm 0,92.$$

Svar: Rapportens parametervärden ligger inom intervallet för parameter 1 men inte det för parameter 2.

b) Vi behöver ett sammansatt konfidensintervall med korrekt form. Det ges av (formelbladet)

$$SSE(\boldsymbol{\beta}) \leq SSE(\mathbf{b}) \left[1 + \frac{p}{n-p} F(p, n-p, \alpha) \right]$$

Från tabell $F(2, 6, 0.95) = 5.1433$, vilket ger att gränsen i högerledet blir 0.1130, vilket (på gränsen) innefattar det SSE vi får för rapportens parametrar.

Svar: Rapportens parametrar ligger inom ett konfidensintervall med korrekt form och approximativt 95 % konfidensgrad.

c) Vi behöver ett sammansatt konfidensintervall med korrekt konfidensgrad men med approximativ form. Det ges av (formelbladet)

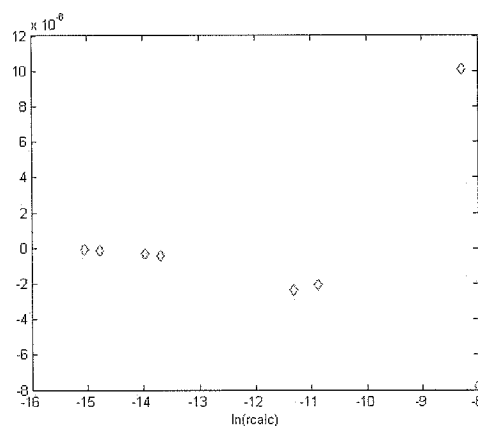
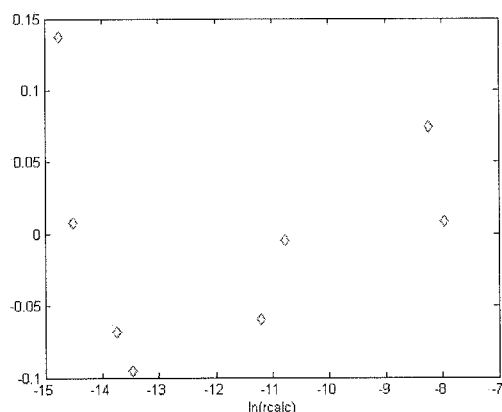
$$(\boldsymbol{\beta} - \mathbf{b})' \mathbf{X}' \mathbf{X} (\boldsymbol{\beta} - \mathbf{b}) \leq p s^2 F(p, n-p, \alpha)$$

Högerledet blir 0.0848 medan vänsterledet med rapportens parametervärden blir 0.0714.

Svar: Rapportens parametrar ligger inom ett konfidensintervall med approximativ form men med exakt 95% konfidensgrad.

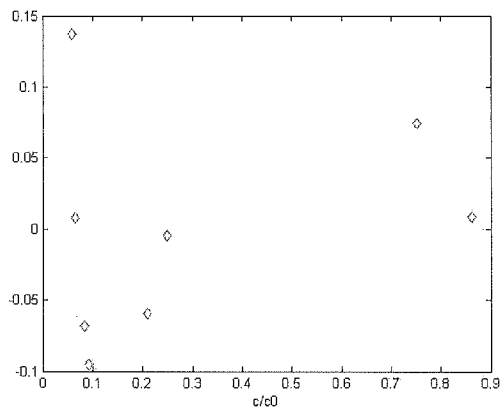
Uppgift 6

a) Eftersom vi inte har ett flertal upprepade försök i olika områden, så återstår bara residualanalys som undersökningsmetod.



Bilden till vänster är den ursprungliga modellen och den till höger den alternativa. Som synes så uppfyller den ursprungliga kravet på konstant varians bäst.

b) Undersökningen görs med hjälp av att plotta residualen mot c



Som synes så finns inget påtagligt koncentrations-beroende.

c)

i) n =totalt antal observationer, inklusive upprepningar

n_i = antalet upprepade försök i punkten i

m =antal försökspunkter (punkter med olika värden på x)

p =antal parametrar

\hat{y}_j och \bar{y}_j : Modellens värde resp. observationernas medelvärde i punkt j .

ii) MS_2 kan användas om vi inte har signifikant "Lack-of fit", medan MS_3 kan användas om vi har upprepade försök i några punkter.

iii) Kvot (testvariabel) är MS_1/MS_3 . Om den är större än motsvarande F -värde, så har vi "lack-of-fit", dvs. det finns troligtvis möjlighet att förbättra modellen.