

## Posudek oponenta bakalářské práce **Gabriely Spilkové**

### *Optimization of PC-SAFT Equation of State Parameters for Modeling Thermophysical Properties of Fluids*

Předložená bakalářská práce, která je napsána v anglickém jazyce, se věnuje tématu optimalizace parametrů stavové rovnice PC-SAFT. Text práce lze přibližně rozdělit na tři části, z nichž první popisuje fyzikální pozadí problematiky, druhá přibližuje vybrané metody nelineární regrese a třetí se věnuje vlastní práci s cílem optimalizace parametrů stavové rovnice PC-SAFT pro tři konkrétní látky, jmenovitě methan, pentan a pentafluoroethan. Přílohou bakalářské práce je elektronický archiv „bp\_apin\_\_22\_spilkova-CD.zip“ obsahující jak vlastní programy autorky, tak další soubory potřebné pro běh hlavního programu.

Z kompozičního hlediska nepůsobí text práce příliš uceleným dojmem a postrádá propracovanější logickou strukturu. Teoretická část obsahuje řadu nepřesností, chyb nebo nepravdivých tvrzení. Pro ilustraci je níže uvedeno několik příkladů:

- Tvrzení „*For example with pressure equal to 0.3 atm, the boiling point of water is 30 °C*“ (str. 10) není pravdivé. Tvrzení je možné rovnou vyvrátit na základě grafu tlaku nasycených par vody v závislosti na teplotě uvedeném na obrázku 3.
- „*density of saturated liquid, ..., decreases with increasing temperature*“ (str. 11). Platí toto tvrzení obecně?
- „*The temperature-volume diagram (Fig. 5) shows that as the pressure of saturation is increased, the amount of heat needed to change the phase from liquid to vapor is smaller...*“ (str. 12). Jak konkrétně informuje graf na obr. 5 o množství tepla potřebného pro fázovou přeměnu kapalina-pára?
- „*This equation of state is well suited for describing the temporary physical state of a gas at normal temperature.*“ (str. 14). Platí toto tvrzení pro stavovou rovnici ideálního plynu obecně?
- „*Perturbed Hard-Chain Theory (PHCT) was the first to be introduced by S. Berthaim.*“ (str. 14). Je možné toto tvrzení doložit nějakou referencí? Obvykle bývají počátky zmíněné teorie spojovány se jmény S. Beret, J. M. Prausnitz a M. D. Donohue.
- V matematické definici potenciálu „*Square-well*“ na str. 17 je chyba. Namísto  $u(r) = \infty$  for  $r < 0$  je správně  $u(r) = \infty$  for  $r < \sigma$ .
- V matematické definici modifikovaného „*Square-well*“ potenciálu na str. 18 je chyba. Místo  $u(r) = -3\epsilon$  for  $(\sigma - s_1) \leq r < \sigma$  je správně  $u(r) = 3\epsilon$  for  $(\sigma - s_1) \leq r < \sigma$ .
- Na str. 20 je chybně vysvětlen význam doplňkové veličiny (residual property).
- Přibližná rovnost v rovnicích 20 a 21 není obecně pravdivá. Nemají být v rovnici 21 místo výrazů  $f(x_i, \beta)$  a  $\beta_j$  spíše členy odpovídající  $(k + 1)$ . iteraci, tedy  $f(x_i, \beta^{k+1})$  a  $\beta_j^{k+1}$ ?
- Tvrzení „*This equation may be solved for  $\Delta\beta$  by Cholesky decomposition.*“ (str. 26) je značně zkratkovité. Choleského dekompozice sice může být využita při řešení soustavy lineárních rovnic, nejedná se však přímo o metodu řešení soustavy lineárních rovnic.
- V rovnici 28 na str. 26 chybí horní index  $k$ .
- Na str. 50 a dále jsou prohozeny jednotky pro střední kvadratické chyby tlaku nasycených par a hustot syté kapaliny. Např. „*The mean square error here is  $7.93038^{-6}$  (mol/m<sup>3</sup>)<sup>2</sup> for the saturated pressure and  $237.78636$  MPa<sup>2</sup> for the saturated liquid density.*“

- Desetinná čísla ve vědecké notaci nejsou správně prezentována na více místech v bakalářské práci. Např. viz výše uvedená citace, kde je místo správného tvaru  $7.93038 \times 10^{-6}$  uvedeno  $7.93038^{-6}$ .

Cením, že autorka použila pro psaní práce anglický jazyk. Text je srozumitelný, bohužel jako oponent nedokáži kvalifikovaně posoudit úroveň angličtiny, nicméně některá slovní spojení a výrazy nejsou použity vhodně nebo jsou chybně. Např. „*defusion curve*“ (str. 11), „*instaneous*“ (str. 16), „*cathegory*“ (str. 28), „*extend*“ (str. 29).

Ve věci používání referencí považuji za nedostatek citování neúplných internetových odkazů. Např. odkaz „<https://www.researchgate.net/>“ na str. 11 je značně obecný. Dále jako oponent plně nerozumím důvodu, proč byla v kapitole věnované SAFT použita jako zdroj internetová prezentace z Youtube (str. 14) místo relevantní odborné literatury, např. článku uvedeného hned na prvním místě seznamu doporučené literatury k bakalářské práci. Z hlediska práce s citacemi, by bylo vhodné některá tvrzení nebo údaje v textu doplnit příslušnou referencí, např. jednotlivé milníky ve vývoji SAFT na str. 14 nebo jednotlivé modifikace SAFT uvedené na str. 15.

V části týkající se praktické činnosti bohužel chybí řada podstatných informací, např.:

- Na str. 35 autorka uvádí, že testovací kvadratická funkce byla lehce modifikována. Detailní informace o této modifikaci však chybí.
- V případě optimalizace parametrů vybraných látek chybí zdroj experimentálních dat použitých pro optimalizaci.
- Na str. 50 autorka uvádí počáteční odhad 11 parametrů pro pentafluoroethan. Řada z parametrů je nulových. V textu práce není uvedeno, jaký je konkrétní význam těchto 11 parametrů.
- Z hlediska implementace Levenbergova-Marquardtova (LM) algoritmu chybí např. informace, jakým způsobem je nastaven nebo měněn parametr  $\lambda$  v rovnici 38.

Jako vážný nedostatek vidím značný nesoulad mezi popisem LM metody v textu práce a vlastní implementací, který je zřejmý při bližším prozkoumání elektronické přílohy. Např. vzhledem k rovnici 38 na straně 28 je místo jednotkové matice  $I$  použita diagonální matice tvořená diagonálními prvky matice  $J^T J$ . Největším rozdílem je patrně použití odlišného reziduálu  $r_i$ , než je uvedeno v rovnici 32. Implementovaná odchylková funkce má tvar

$$r_i = \frac{y_i - f(x_i, \beta)}{\sqrt{|y_i f(x_i, \beta)|}}$$

a liší se i např. od běžně používané relativní odchylky ve tvaru  $r_i = (y_i - f(x_i, \beta))/y_i$ . Jaký je důvod, použití uvedené složitější odchylkové funkce? Vzhledem k tomu, že byla minimalizována suma čtverců výše uvedených odchylek, nedává logický smysl porovnávat schopnosti jednotlivých metod prostřednictvím střední kvadratické chyby. Míra kvality optimalizace by měla být porovnána pomocí sumy čtverců odchylek, která byla prostřednictvím příslušných metod minimalizována. Z tohoto hlediska, po zkusmém spuštění programu „*main.py*“ pro methan a porovnání výsledných hodnot minimalizovaná funkce „*pc\_saft\_error*“, se bohužel ukazuje, že vlastní LM algoritmus nepředčí Trf metodu implementovanou v Pythonovské funkci „*least\_squares*“ z balíku SciPy.

Z metodického hlediska mám rovněž drobnou výhradu k použití kvadratické funkce, která je ve svých parametrech lineární, pro testování vlastní implementace LM metody, která je nástrojem řešení problémů „*nelineárních nejmenších čtverců*.“ Logicky nedává smysl linearizovat již lineární problém.

Ve věci elektronické přílohy bakalářské práce je poněkud nešťastným nedostatkem absence adresářové struktury, na kterou je odkazováno v jednotlivých programech a bez které např. hlavní program „*main.py*“ nefunguje. Po doplnění adresářové struktury a umístění příslušných souborů do této struktury program již funguje.

Závěrem lze konstatovat, že předmětná problematika optimalizace parametrů stavových rovnic je značně složitá a vyžaduje dobrou úroveň jak fyzikálně-chemických, tak i matematických znalostí. Chápu, že je velice obtížné požadované úrovně docílit v rámci bakalářské práce, navíc když obor fyzikální chemie, konkrétněji pak oblast stavového chování a fázových rovnováh není pravděpodobně odborným zaměřením autorky. V souhrnu text předložené bakalářské práce trpí celou řadou vážných nedostatků. Na druhou stranu je patrné, že autorka práce si osvojila programování v programovacím jazyce Python, vytvořila funkční implementaci Levenbergova-Marquardtova algoritmu a alespoň částečně splnila většinu pokynů pro vypracování bakalářské práce. Poslední z pokynů, *Napočítání termofyzikálních dat pro vybrané doposud nedostatečně popsáné a technicky zajímavé látky*, nebyl splněn, zároveň je však nutné zmínit, že závazek splnění všech pokynů bakalářské práce je dosti ambiciózní.

Vzhledem k výše uvedeným skutečnostem doporučuji práci k obhajobě a navrhuji ji ohodnotit klasifikačním stupněm

**E (dostatečně).**

Praha 10. 8. 2022

Ing. Aleš Blahut, Ph.D.

---

Ing. Aleš Blahut, Ph.D.  
Ústav termomechaniky AV ČR, v. v. i.  
Dolejškova 1402/5  
182 00 Praha 8  
tel. +420 26605 3024