

Осма ученическа научна сесия към Ученическия институт на БАН



Иво И. Лозанов, Явор М. Йорданов
НПМГ „Акад. Л. Чакалов“, гр. София

e-mail: 2017_ivoil@students.npmg.org
e-mail: 2017_yavormy@students.npmg.org

**Експериментално определяне на
специфичен топлинен капацитет като
функция на температурата на водни
разтвори на LiCl**

Научен ръководител:

*д-р Людмил Вл. Йовков,
СУ „Св. Климент Охридски“
e-mail: lyudmil.yovkov@gmail.com*

София, октомври 2021

<i>Съдържание</i>	1
-------------------	---

Съдържание

1 Уводни бележки	4
2 Постановка на основните цели и задачи на научния труд	8
3 Теоретичен фундамент	11
3.1 Същност на метода	11
3.2 Експериментална установка	13
3.3 Математически модел	17
3.4 Задача за намиране на приближено решение на обикновено диференциално уравнение от първи ред („права“ задача) .	20
3.5 Задача за намиране на оптимални стойности на неизвестни целеви параметри („обратна задача“, задача за параметрична идентификация)	22
4 Физични експерименти и обработка на данните	23
4.1 Числени и функционални характеристики на математическия модел	23
4.2 Методически изследвания	24
4.2.1 Методически изследвания в случая на „права“ задача	25
4.2.2 Методически изследвания в случая на „обратна“ задача	28
4.3 Валидиране на математическия модел срещу известни експериментални данни	31
4.3.1 Валидиране в случая на разтвор на LiCl с нулева масова концентрация на разтвореното вещество . . .	32
4.3.2 Валидиране в случая на разтвор на LiCl с ненулева масова концентрация на разтвореното вещество . . .	33
5 Заключения, изводи и научни приноси на проекта	39
5.1 Заключения и изводи от работата по научния проект	39
5.2 Научни приноси на проекта	41
Литература	42

Списък на фигури

1	<i>Калориметри</i>	6
2	<i>Адиабатен калориметър Phi-TEC I [28]</i>	7
3	<i>Схема на затворена система: осъществява се пренос на енергия от и във системата, но не и пренос на маса</i>	11
4	<i>Експериментална установка. Воден термостат: (a) – фронтален изглед, (б) – напречен изглед</i>	13
5	<i>Експериментална установка. Охладително тяло и начин на свързване с водния термостат</i>	14
6	<i>Детайлна схема на структурата на термостатната камера [20]</i>	14
7	<i>Експериментална установка</i>	16
8	<i>Експериментална установка. Електронни дисплеи на съпровдителните преобразуватели тип DTP09A – Precision Digital Thermometer</i>	16
9	<i>Експерименталната установка в цялост</i>	17
10	<i>Графики на функциите $c_0(T)$, $c(T)$ и $M(t)$</i>	26
11	<i>Сравнение между аналитичното решение на задача (15), (16) и приближеното решение, получено с четириетапния метод на Рунге-Кута</i>	28
12	<i>Параметрична идентификация на параметрите в зависимостта $\mu(T, p) = p_1 + p_2T + p_3T^2$</i>	30
13	<i>Параметрична идентификация на база лабораторни експерименти с 0%-ен разтвор на литиев хлорид</i>	33
14	<i>Параметрична идентификация на база лабораторни експерименти с 5%-ен разтвор на литиев хлорид</i>	35
15	<i>Параметрична идентификация на база лабораторни експерименти със 7%-ен разтвор на литиев хлорид</i>	36
16	<i>Параметрична идентификация на база лабораторни експерименти с 9%-ен разтвор на литиев хлорид</i>	37
17	<i>Параметрична идентификация на база лабораторни експерименти с 15%-ен разтвор на литиев хлорид</i>	38
18	<i>Графично представяне на зависимостта $c(T)$ при различни масови концентрации</i>	39

Списък на таблиците

1	<i>Описание на структурата на воднотермостатната камера</i>	15
2	<i>Стойности на входните данни за някои лабораторни експерименти</i>	24
3	<i>Числови стойности на константните величини в задача (15), (16)</i>	25
4	<i>Оптимални стойности на параметрите $p_{1,2,3}$ в квадратичната зависимост $c(T, \mathbf{p}) = p_1 + p_2 T + p_3 T^2$</i>	33

1 Уводни бележки

Термодинамиката е раздел от физиката, който присъства в почти всички природни науки. Той е посветен на изучаването на динамичните топлинни процеси, протичащи в природата. С цел ефективното им описание се дефинират различни количествени параметри на материалите, например специфичен топлинен капацитет, коефициент на топлопроводност, плътност, топлина на разтваряне, топлина на изгаряне. Познаването на термодинамичните характеристики на дадено вещества ни позволява да предвидим как то би участвало в процеси на топлообмен и топлопренос. На практика се оказва, че тези характеристики са ключов фактор при изследването на междумолекулните сили в отделните компоненти на фазата [13]. Още през XIX век се появяват първите компилации с данни, като началото е поставено от Пиер Марселин Бертолет (1827 – 1907) с публикуването на знаменитата му книга *Thermochimie* (1897 г.) [16]. Задълбочаването на познанията в областта на термодинамиката на течностите е от съществена важност за адекватното изучаване на техните свойства. В сфери като медицина, фармация и физикохимия например се борави предимно с многокомпонентни смеси, които притежават голяма практическа стойност: разтворители (диметилформамид, диетилов етер), антисептици (етилов спирт, разтвор на калиев перманганат, карболова вода, формалин), медикаменти (парацетамол, ибупрофен, паклиексел), болкоуспокояващи (морфин, кодеин, лидол) и др.

Една от фундаменталните термодинамични величини е специфичният топлинен капацитет c , [$J/(kg \cdot K)$]. Той изразява количеството топлина Q , необходимо за изменение на температурата на 1 kg от дадено вещество с $1^{\circ}C$ ($1K$), и има смисъл на *топлинна инертност*, т. е. показва доколко даден материал е податлив на загряване или охлаждане. В съвременната практика се използват два вида топлинни капацитети — изобарен топлинен капацитет c_p и изохорен топлинен капацитет c_V . Принципната разлика между тях е свързана с конкретните физични условия, наложени върху веществото. Докато първият се отнася към условието за постоянно налягане ($p = \text{const}$), то вторият е свързан с условието за постоянен обем ($V = \text{const}$). В сила е зависимостта

$$c_p - c_V = \frac{\alpha^2 TV}{\beta}, \quad (1)$$

където α е коефициентът на топлинно разширение, β — изотермичната

свиваемост на веществото, а T — абсолютната температура. При твърдите тела и течностите разликата (1) е пренебрежима ($c_p - c_V \rightarrow 0$), понеже стойностите на α и β са от порядъка на 10^{-6} K^{-1} и 10^{-10} Pa^{-1} . Оттук нататък ще считаме, че при условия, близки до нормалните, е изпълнено равенството $c_p = c_V = c$.

След разпространението на *Thermochimie* от Бертолет в научните среди по естествен път възниква въпросът за теоретичното определяне на специфичния топлинен капацитет при многокомпонентните субстанции (сплави, смеси от течни или твърди разтвори и др.). Най-простиия подход ще илюстрираме върху следния пример. Нека \mathcal{P} е хомогенна смес, съставена от n компонента. Да означим със c_i и w_i съответно топлинния капацитет и масовата част на i -тия компонент, $i = 1, 2, \dots, n$. Тогава за резултантния топлинен капацитет c_{mix} на \mathcal{P} получаваме

$$c_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^n c_i w_i = c_1 w_1 + c_2 w_2 + \cdots + c_n w_n \quad [1]. \quad (2)$$

В общия случай капацитетите $\{c_i\}_{i=1}^n$ са функции на T и равенството (2) се представя във вида

$$c_{\text{mix}}(T) = \sum_{i=1}^n c_i(T) w_i = c_1(T) w_1 + c_2(T) w_2 + \cdots + c_n(T) w_n, \quad (3)$$

като тук е прието, че отделните компоненти се намират в идеален топлинен контакт помежду си, т. е. цялата смес се намира при еднаква температура. Някои източници обаче твърдят, че се наблюдават големи отклонения от това правило при изследване на газови смеси и водни разтвори [1], което е логично, имайки предвид, че образуването на водни разтвори представлява химична реакция. За водните разтвори съществува тенденцията грешката при прилагането на (3) да се увеличава с увеличаването на масовата концентрация на солвента.

Научните изследвания до момента не предлагат общ, глобален закон, който задава специфичния топлинен капацитет на даден разтвор като функция на неговите съставляващи, концентрациите им и температурата. Това е причината в случая на водни разтвори и неидеални газови смеси той да се определя по чисто експериментален път. Съществуват различни начини за лабораторно получаване на желаните численни стойности. Най-разпространеният е калориметричният, при който се

използва специален уред — калориметър. Калориметърът представлява топлоизолиран съд, в който чрез нагревател с известна мощност първо се придава топлина на изследваната течност, а след това с термометър се отчита температурата ѝ (вж. фиг. 1). Методът се отличава с изключителна простота, но е технически по-трудно да се постигне висока точност на измерванията.

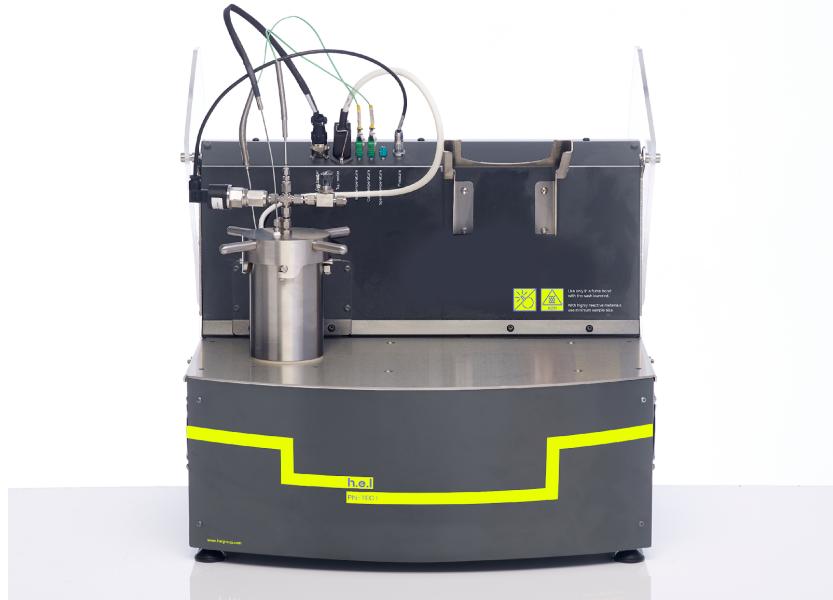


(а) Първият класически калориметър, конструиран през 1782 г. от Антоан Лавоазие и Пиер Лаплас [27]

(б) Съвременен вариант на класическия калориметър [30]

Фигура 1: Калориметри

В края на XIX и началото на XX век немските учени Валтер Нернст (1864 — 1941) и Арнолд Ойкен (1884 — 1950) разработват адиабатния калориметър. Повече информация за спецификата и начина на употреба може да бъде намерена в [12] и [14]. На фиг. 2 е представен съвременен калориметър.



Фигура 2: Адиабатен калориметър *Phi-TEC I* [28]

През 70-те години на XX век в науката навлизат и други типове калориметри, които използват еталонна база за сравнение при определяне на специфичния топлинен капацитет. Принципът им на действие е следният: в две отделни камери са вградени два еднакви нагревателя, които за даден интервал от време Δt отделят равни количества топлина Q . Обемът на едната камера се запълва с течност, чийто топлинни характеристики са известни предварително, а обемът на другата — със субстанцията, чийто специфичен топлинен капацитет желаем да установим при съответните атмосферни условия. След определеното време Δt се записва разликата в температурните показания за всяко от веществата. Накрая с помощта на уравнението на топлинния баланс се пресмята стойността на търсената термодинамична величина [15], [21].

Основен недостатък на повечето калориметрични методи остава изискането за нулеви топлинни загуби в околната среда. Това обаче е трудна и практически непостижима задача.

С течение на годините в научните среди започват да се конструират измервателни уреди с принципно различно устройство спрямо това на класическия калориметър. Те имат и една концептуална модификация — отчитането на топлинни загуби към околната среда. Тук ще посочим

поточния калориметър, въведен за първи път в науката от Callender и Barne. Функционалността му се поддържа от наличието на постоянно течаша течна фаза и отчитането на топлинните загуби [13].

2 Постановка на основните цели и задачи на научния труд

Както беше споменато в секция 1, най-често специфичният топлинен капацитет е функция на температурата. Въпреки това аналитична формула в глобален мащаб за тази функционална зависимост все още не е открита. В теорията на термодинамиката са известни някои конкретни представления с локален характер.

На база експериментални данни, взети наготово от свободно достъпния **MATLAB**-файл **XSteam** [19], [23], в [24] е предложена апроксимация с полином от четвърта степен за топлинния капацитет на дестилирана вода в $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$:

$$\begin{aligned} c(T) \approx & 28.07 - 0.2817T + \\ & 1.250 \times 10^{-3}T^2 - 2.480 \times 10^{-6}T^3 + \\ & 1.857 \times 10^{-9}T^4, \quad [T] = \text{K}, \quad (4) \end{aligned}$$

при условие $293.15 \text{ K} \leq T \leq 363.15 \text{ K}$ ($20^\circ\text{C} \leq T \leq 90^\circ\text{C}$) и при предположение, че налягането по големина е равно на атмосферното ($p = 1 \text{ bar}$). Именно тя ще ни послужи като опорна точка по-нататък в изложението.

Статия [8] разширява мирогледа на изследванията и хвърля светлина към въпроса за определяне на топлинния капацитет на стъкло при различни физични условия, в това число не само температура, но и концентрация на легиращите съставки. На концептуално ниво е посочено, че в большинството от случаите емпиричната зависимост може успешно да се търси както във вид на полином от ниска степен (вж. отново [24] и въведената по-рано формула (3)), така и във вид на дробно-линейна функция:

$$c(T) \approx \frac{aT + b}{cT + d}, \quad ad - bc \neq 0, \quad |a| + |b| \neq 0, \quad |c| + |d| \neq 0.$$

В изследването си ние приемаме, че специфичният топлинен капацитет на лабораторното стъкло действително зависи от температурата по дробно-линейен закон.

Гореизложеното поражда два основни въпроса:

1. *От какъв тип е зависимостта на специфичния топлинния капацитет с относно температурата T за даден разтвор с масова концентрация wt ?*
2. *Какви методи съществуват за емпиричното построяване на тази зависимост?*

Ние ще се спрем на друг некалориметричен метод от класа на оптимизационните алгоритми, който разчита на използването на топлинните загуби като белег за характеристиките на изследваните вещества.

С напредването на годините се установява, че водните разтвори на който и да било електролит не се подчиняват на фундаменталните правила и принципи, отнасящи се за смесите. Това се дължи на факта, че спомнатите разтвори не удовлетворяват условието от делните компоненти в сместа да не встъпват във взаимодействие. Между кристала на твърдия електролит и водата протича процес на сolvатация. В резултат се получава субстанция, съдържаща както положителни, така и отрицателни свободни заредени частици. Като полярен разтворител водните молекули (диполи) се ориентират спрямо свободните йони, т. е. частиците на двета компонента си взаимодействват.

Да преминем сега към синтезирано представяне на конкретните цели и задачи, които си поставяме в настоящия научен труд, както и на съответната методология, с която ще ги постигнем.

I. Обект на изследването

Научният труд е посветен на експерименталното определяне на специфичния топлинен капацитет на водни разтвори на LiCl с различна масова концентрация. При математическото моделиране на реалния процес в качеството на база използваме уравнението на топлинния баланс и приемаме, че топлинният капацитет е в непрекъсната функционална зависимост от температурата. Лабораторните измервания осъществяваме за температурния интервал $20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 90^{\circ}\text{C}$. Той е подбран така, че текущата температура на изследвания разтвор да остава по-голяма от температурата на замръзване (0°C) и по-малка от температурата на кипене (100°C) на чистия разтворител. Ще акцентираме върху следните детайли. В температурния интервал $[20^{\circ}\text{C}; 90^{\circ}\text{C}]$ при налягания, близки до атмосферното, често се предполага, че капацитетът с остава константа по отношение на температурата. Обикновено този прийом е приложим

при работа с разтвори с много ниска масова концентрация. За прецизни изследвания, които изискват голяма точност, подобно допускане е неуместно и е предпоставка за натрупване на различни видове грешки (например от измерване и др.).

II. Цели на изследването

В рамките на настоящото изследване ще бъдат реализирани следните фундаментални цели.

1. Експериментално изследване на специфичния топлинен капацитет на водни разтвори на LiCl с различна масова концентрация.
2. Получаване на набор локални формули за зависимостта на специфичния топлинен капацитет на водни разтвори на LiCl от температурата им с отчитане на масовата концентрация.
3. Доказване на практическотта и предимствата на топлопреносния експеримент пред калориметричния.

III. Задачи на изследването

Формулираме следните основни задачи, които трябва да бъдат решени, за да се постигнат целите на изследването.

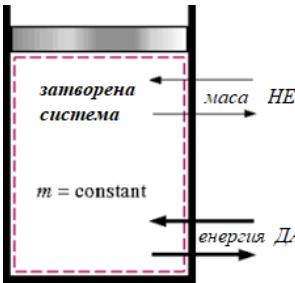
1. Конструиране на адекватен математически модел, съответстващ на реалния физичен процес.
2. Получаване на експериментални данни с висока степен на точност.
3. Извършване на параметризация на математическия модел.
4. Използване на оптимизационна процедура за идентификация на неизвестните параметри в математическия модел.
5. Разработване на компютърен алгоритъм за намиране на приближено решение на математическия модел.
6. Валидиране на математическия модел на база експерименталните данни и параметричната идентификация.
7. Конструиране на едномерни тестови примери за доказване коректността на числените алгоритми и проверка на програмната им реализация.
8. Доказване коректността на използваните методи и алгоритми чрез сравнение с тестовите примери.

3 Теоретичен фундамент

3.1 Същност на метода

Нека \mathcal{H} е затворена термодинамична система с n компонента (вж. фиг. 3). Да означим с T_i температурата на i -тия компонент, $i = 1, 2, \dots, n$, като за определеност приемаме, че са изпълнени неравенствата

$$T_1 < T_2 < \dots < T_n.$$



Фигура 3: Схема на затворена система: осъществява се пренос на енергия от и във системата, но не и пренос на маса

Характерът на процесите на топлообмен между телата в \mathcal{H} не зависи от техния брой. Всяка термодинамична система се стреми да достигне до състояние на термодинамично равновесие, в което всички нейни компоненти имат еднаква температура. В конкретния случай ще се окаже, че след определено време всички n компонента в системата \mathcal{H} са уеднаквили температурите си, достигайки т. нар. *равновесна* температура $T^* \in (T_1; T_n)$.

Да разгледаме по-прост случай, в който специфичният топлинен капацитет на изследваното вещества е константа по отношение на температурата му. Нека c_i и m_i са съответно специфичният топлинен капацитет и масата на i -тия компонент в системата \mathcal{H} . Да се спрем на въпроса как можем да определим по експериментален път топлинния капацитет c_k на k -тия компонент, $k \in [1; n]$. За целта трябва да са известни стойностите на масите и текущите температури на n -те компонента, топлинните капацитети на всички компоненти без k -тия, както и количеството обменена топлина Q . Действително, от уравнението на топлинния баланс имаме

$$Q = \sum_{i=1}^n c_i m_i (T_i - T^*) = \sum_{i=1, i \neq k}^n c_i m_i (T_i - T^*) + c_k m_k (T_k - T^*),$$

откъдето след непосредствено преобразуване веднага получаваме

$$c_k = \frac{Q - \sum_{i=1, i \neq k}^n c_i m_i (T_i - T^*)}{m_k (T_k - T^*)}.$$

Така показвахме, че търсеният специфичен топлинен капацитет може да бъде пресметнат, като се определят количеството обменена топлина Q и характеристиките на другите компоненти в системата. Установяването на Q обаче обикновено е трудноизпълната задача. Трудността произтича от факта, че по принцип системата \mathcal{H} не е напълно топлоизолирана и са налице топлинни загуби. Ето защо калориметричният метод **не е удачен** избор за измерване на специфичен топлинен капацитет.

Настоящият проект предлага използването на набор от експерименти, при които топлинните загуби в околната среда всъщност са търсен ефект и служат за отличителен белег на изследвания разтвор. Основният принцип на топлопреносния експеримент се изразява в това, че е достатъчно да разполагаме с данни за температурния ход $T(t)$ на дадения разтвор и температурния ход $M(t)$ на околната среда, за да получим информация за термодинамичните характеристики на течността. Използвайки този принцип, вече можем да реализираме концепциите за дефиниране на плътността ρ , топлинния капацитет c и коефициента на топлопроводност λ като функции на температурата T . С точната методология ще се запознаем по-нататък в изложението. Тук само ще представим в синтезиран вид предимствата на споменатия експеримент.

- По-лесно се постига по-голяма точност.
- Отчита почти целия страничен топлообмен.
- Допуска различни типове околнна среда при изискването тази среда да е хомогенна и температурата ѝ да може да бъде измерена.
- Осигурява получаването на голямо количество информация със значително по-малък брой лабораторни експерименти, отколкото при калориметричния анализ.
- Предлага относително свободен избор на закона за изменение на температурата на околната среда — линеен, квадратичен, тригонометричен, експоненциален и др., при предположение че това изменение се осъществява плавно във времето.

3.2 Експериментална установка

Да се заемем сега с детайлното описание на експерименталната установка, която ще заема ключова позиция в хода на лабораторните изследвания. Структурата ѝ е организирана в следните компоненти.



(a) Воден термостат тип **ISOTECH Parallel Tube Liquid Bath 915** [20]

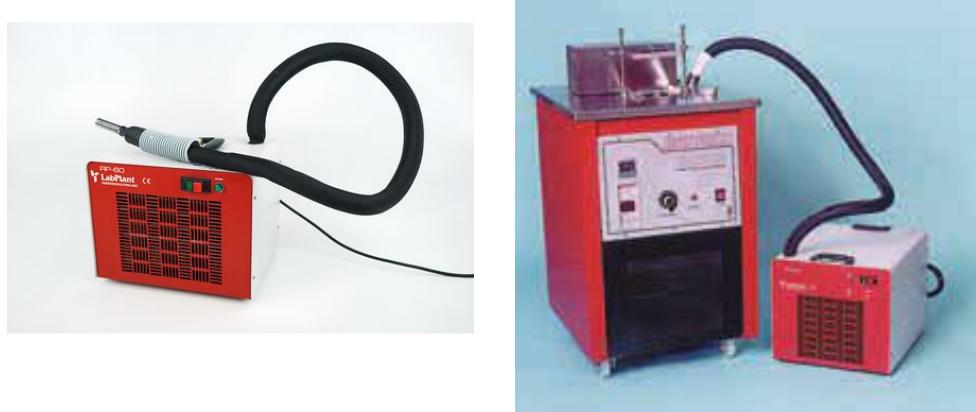
(б) Принципно устройство на воден термостат тип **ISOTECH Parallel Tube Liquid Bath 915** [20]

Фигура 4: Експериментална установка. Воден термостат: (a) – фронтален изглед, (б) – напречен изглед

Воден термостат тип **ISOTECH Parallel Tube Liquid Bath 915** (вж. фиг. 4а, 4б, 6, 7а и таблица 1)

Охладително тяло тип **LABPLANT Huddersfield England RP-60** (вж. фиг. 5а и 5б)

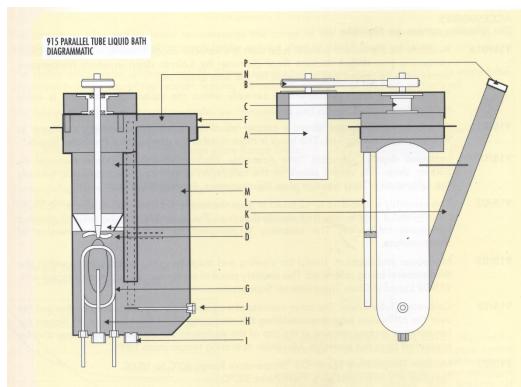
Охладителното тяло представлява хладилна машина за охлажддане на течности до -45°C . Намира широко приложение в химическите лаборатории за осигуряване на нискотемпературни среди за провеждането на специфични химични реакции. Ефектът от паралелната работа на водния термостат и това тяло е поддържане на сравнително ниска постоянна температура. Отнемането на топлинна енергия се извършва чрез контакт между охлаждданата среда и металната сонда на тялото (вж. фиг. 5б).



(а) Охладително тяло тип **LABPLANT Huddersfield England RP-60** [29]

(б) Принципна схема на свързване между водния термостат и охладителното тяло [20]

Фигура 5: Експериментална установка. Охладително тяло и начин на свързване с водния термостат



Фигура 6: Детайлна схема на структурата на термостатната камера [20]

- Водни разтвори на LiCl с различна масова концентрация, пригответи непосредствено преди провеждането на експериментите
- Механизмът на работа с установката се осъществява в няколко стъпки.

Платинен сопротивителен преобразувател за прецизно измерване на температурата тип **DTP09A – Precision Digital Thermometer** (вж. фиг. 8)

Цилиндър от лабораторно стъкло с вместимост 600 mL

Материали за топлоизолация на повърхността на ваната, необходима за предпазване на RPT-сондите от прегреваване

Елемент	Описание
A	нисковолтов мотор с възможност за контрол на скоростта на въртене
B	ремък за задвижване на въртящата се част
C	корпус с лагер
D	витло
E	кръгъл профил за предотвратяване появата на джобове с нециркулираща течност
F	обем, предвиден за обезпечаване на обемното разширение на течността във ваната на нагряване
G	нагревател с минерална изолация
H	сензор за прегряване
I	тръба за източване на течността от камерата на ваната
J	контролен сензор
K	тръба за сондата на охлаждащото тяло, която се потапя в течността
L	преливник
M	работна зона
N	разширение за калибриране на тънки стъкленоживачни термометри
O	отворен диск, който увеличава разликата във височините между предната и задната тръба
P	винтова капачка

Таблица 1: Описание на структурата на воднотермостатната камера

Стъпка 1. Първоначално в стъкления цилиндър се налива определено количество от предварително пригответия воден разтвор.

Стъпка 2. Запълненият цилиндър се поставя в термостатната камера така, че водата да не навлиза в него, и се изолира по горната повърхност (вж. фиг. 7а). По-нататък в изложението като синоними ще използваме двойките словосъчетания *воден разтвор в кухината на цилиндъра* – *вътрешна среда* и *воден обем в термостатната камера* – *околнна среда*.

Стъпка 3. Двата съпротивителни преобразувателя независимо един от друг започват да отчитат температурата на вътрешната и околната среда.

Стъпка 4. Разтворът и околната среда се загряват чрез термостата до температура T_0 (разтворът не е в контакт с други обекти освен със



(а) Горна повърхност на водния термостат

(б) Свързване на водния термостат и охладителното тяло

Фигура 7: Експериментална установка

сондата на съпротивителния преобразувател).

Стъпка 5. След стабилизиране на висока температура ($\approx 90^{\circ}\text{C}$) в двете среди се активира охладителното тяло, което започва постепенно да охлажда околната среда (вж. фиг. 7б и 9). Вследствие на нарастващата температурна разлика температурата на вътрешната среда също започва плавно да се понижава.

Стъпка 6. Извършва се отчитане на температурите на двете среди, докато тази на околната среда достигне $\approx 15^{\circ}\text{C}$.

Стъпка 7. Охладителното тяло се изключва и експериментът се счита за приключен.

Фигура 8: Експериментална установка. Електронни дисплеи на съпротивителните преобразуватели тип DTP09A — Precision Digital Thermometer

Последователното изпълнение на стъпки 1. — 7. ни осигурява експериментални данни за така необходимите величини температура на вътрешната и на околната среда.





Фигура 9: Експерименталната установка в цялост

3.3 Математически модел

В досегашните разглеждания говорихме за величините t , c , m , T , M и Q в най-общ смисъл. За нашите цели обаче е необходимо да разширим този смисъл до концептуалната структура, изложена в предходните две секции. Оттук нататък със c и m ще бележим специфичния топлинен капацитет и масата на електролитния разтвор като цяло. Величините t , T , M и Q запазват класическото значение, което вложихме в тях, а именно: време, абсолютна температура на разтвора, абсолютна температура на околната за разтвора среда и количество топлина. Освен тях в математическата постановка, която предстои да изложим, ще използваме още следните означения: m_0 — маса на стъкления цилиндър, m_s — маса на стоманената сонда на съпротивителния преобразувател, c_0 — специфичен топлинен капацитет на стъкления цилиндър, c_s — специфичен топлинен капацитет на стоманената сонда, k — коефициент на топлопроводност на лабораторното стъкло, разделен на дебелината на стената на стъкления цилиндър, S — повърхнина на цилиндъра, ε — излъчвателна способност на лабораторното стъкло, σ — константа на Стефан — Болцман, wt — масова концентрация на електролита в разтвора, $[t_0; t_{end}]$ — времеви интервал, T_0 — начална температура.

Вече изяснихме, че температурата $M(t)$ намалява с времето вследствие на работата на охладителното тяло. Два са основните ефекти, които влияят върху понижението на температурата $T(t)$. От една страна, това е разликата $d = M(t) - T(t) \leq 0$, която води до пренос на топлинна енергия Q_1 , а от друга — топлинното излъчване на стъкления цилиндър,

което води до загуба на топлинна енергия Q_2 . За мощността на топлинните загуби по закона на Нютон имаме

$$\frac{dQ_1}{dt} = kS[M(t) - T(t)],$$

а от закона на Стефан — Болцман за мощността на топлинното излъчване получаваме

$$\frac{dQ_2}{dt} = \varepsilon S\sigma[M^4(t) - T^4(t)].$$

Тогава за мощността на общото количество топлинни загуби $Q = Q_1 + Q_2$ е изпълнено

$$\frac{dQ}{dt} = kS[M(t) - T(t)] + \varepsilon S\sigma[M^4(t) - T^4(t)]. \quad (5)$$

В случая на един компонент, който отдава топлина към околната среда, от уравнението на топлинния баланс имаме

$$dQ = cm dT. \quad (6)$$

Ако компонентите са N на брой, от уравнение (6) получаваме

$$dQ = \left[\sum_{j=1}^N c_j m_j \right] dT. \quad (7)$$

Експерименталната установка, разгледана в предходната подсекция, представя план на термодинамична система, съставена от $N = 3$ компонента:

- $j = 1$ — стоманената сонда на **RPT**-термометъра със специфичен топлинен капацитет c_s и маса m_s ;
- $j = 2$ — стъклото, от което е изработен лабораторният цилиндър, със специфичен топлинен капацитет c_0 и маса m_0 ;
- $j = 3$ — изследвания разтвор със специфичен топлинен капацитет c и маса m .

Както беше споменато в секция 2, топлинните капацитети на водата и на стъклото, изобщо казано, са нелинейни функции на температурата. В интервала $[20^\circ\text{C}; 90^\circ\text{C}]$ стоманената сонда не търпи забележими

промени в специфичния си топлинен капацитет на фона на другите компоненти в системата. Тогава можем да приемем, че $c_s = \text{const}$ в този интервал. Като вземем предвид тези съображения, от уравнение (7) при $N = 3$ получаваме

$$dQ = [c_s m_s + c_0(T)m_0 + c(T)m] dT. \quad (8)$$

Най-сетне, отчитайки, че изменението на температурата и на общото количество отадена топлина се извършва за малък интервал от време dt , получаваме следното обикновено диференциално уравнение от първи ред относно температурата на електролитния разтвор:

$$\left[c_s m_s + c_0(T)m_0 + c(T)m \right] \frac{dT}{dt} = kS \left[M(t) - T(t) \right] + \varepsilon S \sigma \left[M^4(t) - T^4(t) \right], \quad t_0 < t \leq t_{\text{end}}, \quad (9)$$

при начално условие

$$T(t_0) = T_0. \quad (10)$$

Постановката на задачата за намиране на единственото решение на (9), (10) при липширова дясна част е класическа и е достатъчно широко разисквана в литературата по диференциални уравнения, например в [5]. Като синоним на тази постановка по-нататък в изложението ще употребяваме словосъчетанието „*права*“ задача. Широк спектър от приложни изследвания обаче се сблъскват с противоположната задача за идентификация на неизвестни параметри в математическия модел на база експериментални данни за аналитичното решение. Тази задача ние ще наричаме „*обратна*“ задача и ще решаваме с известните техники на математическата оптимизация.

Ще си позволим да направим следната забележка. Логично е за температурен интервал да изберем този, в който изследваните вещества са в течно агрегатно състояние. Оказва се обаче, че когато температурата на водата в термостата е по-ниска от 20°C , вследствие мощното действие на охладителното тяло тя започва да замръзва в областта на сондата. Появата дори на малки ледени кристали в циркулиращата вода крие сериозен риск за термостата и съществено изкривява данните от експеримента. Горното ограничение от 90°C се дължи на факта, че при температури, по-високи от тази, водата се изпарява усилено и започва да кипи, което също би могло да доведе до повреда в уредите.

3.4 Задача за намиране на приближено решение на обикновено диференциално уравнение от първи ред („права“ задача)

Да разгледаме задачата на Коши

$$\begin{cases} \mu(u)u'(t) = g(t, u), & t_0 < t \leq \tilde{T}, \\ u(t_0) = u_0, \end{cases} \quad (11)$$

за която предполагаме, че $\mu(u) \geq \mu_0 > 0$. Тя може да бъде записана и във вида

$$\begin{cases} u'(t) = f(t, u), & t_0 < t \leq \tilde{T}, \\ u(t_0) = u_0, \end{cases} \quad (12)$$

където $f(t, u) = \frac{g(t, u)}{\mu(u)}$. В сила е следната теорема, която осигурява съществуване и единственост на решението на задача (12) [4], [5].

Теорема 1 Нека дясната част $f(t, u)$ е дефинирана и непрекъсната навсякъде в правоугълника

$$D = \{|t - t_0| \leq a, |u - u_0| \leq b\}$$

и удовлетворява условието на Липшиц по втория аргумент:

$$|f(t, u_2) - f(t, u_1)| \leq K|u_2 - u_1|, \quad \forall(x; u_1) \in D, \quad \forall(x; u_2) \in D,$$

с константа $K > 0$. Тогава задачата (12) има единствено решение $u(t)$ за $t \in [t_0 - \delta; t_0 + \delta]$, където $\delta = \min(a; b/M)$, а $M = \max_D |f(t, u)|$.

В большинството от случаите задачата на Коши (11) или (12) е нелинейна спрямо $u(t)$. Дори и функцията $f(t, u)$ да е липшицова по u , е трудно да се достигне с аналитични преобразования до точното решение.

Да се спрем на класа на едностъпковите методи за приближено решаване на по-общата задача (12) („права“ задача). Нека

$$\bar{\omega}_h = \left\{ t_i = t_0 + ih, i = 0, 1, \dots, N, h = \frac{\tilde{T} - t_0}{N} \right\}$$

е равномерна мрежа със стъпка h в интервала $[t_0; \tilde{T}]$. Въвеждаме мрежовите функции $\{y_i\}_{i=0}^N$ — стойностите на приближеното решение във възлите на мрежата, и $\{\psi_i\}_{i=0}^N = \{u_i - y_i\}_{i=0}^N$ — локалната грешка на апроксимация във възела t_i . Най-често използваните на практика диференчни методи са *методите на Ойлер* [2], [4] и *методите на Рунге-Кута* [2], [4], [22].

- **Явен метод на Ойлер**

$$y_{i+1} = y_i + hf(t_i, y_i), \quad \psi_i = O(h)$$

- **Неявен метод на Ойлер**

$$y_{i+1} = y_i + hf(t_{i+1}, y_{i+1}), \quad \psi_i = O(h)$$

- **Подобрен метод на Ойлер (трапецидна схема)**

$$y_{i+1} = y_i + \frac{h}{2} \left[f(t_i, y_i) + f(t_{i+1}, y_{i+1}) \right], \quad \psi_i = O(h^2)$$

Обикновено трапецидната схема се прилага в двойка методи от тип предиктор — коректор:

$$\begin{aligned} \tilde{y}_{i+1} &= y_i + hf(t_i, y_i) \quad (\text{предиктор}), \\ y_{i+1} &= y_i + \frac{h}{2} \left[f(t_i, y_i) + f(t_{i+1}, \tilde{y}_{i+1}) \right] \quad (\text{коректор}). \end{aligned}$$

Представена в този вид, тя носи названието **метод на Хюн (Heun's method)** и представлява явен двуетапен метод на Рунге-Кута.

- **Явен четириетапен метод на Рунге-Кута**

$$k_1 = hf(t_i, y_i), \quad k_2 = hf\left(t_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_1}{2}\right),$$

$$k_3 = hf\left(t_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_2}{2}\right), \quad k_4 = hf(t_i + h, y_i + k_3),$$

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4), \quad \psi_i = O(h^4).$$

3.5 Задача за намиране на оптимални стойности на неизвестни целеви параметри („обратна задача“, задача за параметрична идентификация)

Съвременните математически модели са обединени около идеята да представлят реалните процеси колкото е възможно по-точно. Те обхващат широк спектър от научни направления: биология, физика, медицина, химия, икономика и др. Поради динамиката на околната среда е логично да изискваме от математическите модели да бъдат адаптивни, т. е. да поддържат опции за моделиране на променливите природни условия. Тази цел може да бъде постигната, ако във формулировката на модела се включи и набор от входни параметри. Добре известно е, че само в ограничен брой случаи действителните стойности на параметрите са известни и могат да бъдат намерени в справочна литература [18]. Във всички останали случаи се налага да ги определим (идентифицираме) чрез локална оптимизация на база експериментални данни. Така достигаме до фундаменталния клас задачи в приложната математика, наречен *задачи за параметрична идентификация* (*Parameter Estimation Problems*).

Да разгледаме постановката на задачата за параметрична идентификация в контекста на началната задача (12). Нека $\{t_i\}_{i=0}^N$ и $\{y_i\}_{i=0}^N$ са експериментално установени стойности съответно за независимата и зависимата променлива. Нека още $\{u(t_i)\}_{i=0}^N$ са известни стойности на аналитичното решение в точките $\{t_i\}_{i=0}^N$ и нека дясната част f зависи допълнително и от r на брой входни параметъра p_1, p_2, \dots, p_r :

$$f = f(t, u, p_1, p_2, \dots, p_r) \equiv f(t, u, \mathbf{p}).$$

Получаваме следната формулировка, изразена в термините на условната оптимизация:

$$\text{да се минимиизира } z(\mathbf{p}) = \sum_{i=0}^N |u(t_i) - y_i|^2 \quad (13)$$

$$\text{при ограничения } u'(t) = f(t, u, \mathbf{p}), \quad u(t_0) = u_0. \quad (14)$$

Оптимационният проблем на практика използва предварително известна информация за аналитичното решение u при идентифицирането на параметрите и в този смисъл се явява противоположен на задачата на Коши (12). Ето защо оттук нататък ще го наричаме „обратна“ задача.

По своята същност „обратната“ задача (13), (14) е свързана с намирането на най-добро средноквадратично приближение върху множество от ограничения равенства. Класическият подход за построяване на апроксимацията е методът на най-малките квадрати (*Least Squares Method, LSM*). Счита се, че появата му датира още от 1795 г. и се приписва на Гаус, но основната концепция е спомената за първи път от Лежандър в научната му разработка *Nouvelles methodes pour la determination des orbites des cometes* (1805 г.) [6], [9]. Съвременните софтуери за научни изчисления предлагат голямо разнообразие от вградени процедури за нелинейна условна оптимизация. В средата **MATLAB** такива са например функциите `lsqcurvefit()` и `lsqnonlin()` [3] (III част), [10], [11], [26].

4 Физични експерименти и обработка на данните

4.1 Числени и функционални характеристики на математическия модел

Броят на извършените лабораторни експерименти в рамките на настоящото изследване е много голям. Ние ще представим стойностите на числените характеристики и формулите за функционалните характеристики на математическия модел само в два типични случая: при масова концентрация на разтвора 0% и при масова концентрация на разтвора 5%. Таблици 2а и 2б отразяват синтезирано информацията за числените характеристики. За аналитичното представяне на функционалните зависимости $c_0(T)$ и $M(t)$ използваме следните представления:

- при $wt = 0\%$:

$$c_0(T) = 4184 \cdot \frac{0.000468(T - 273.15) + 0.1657}{0.00146(T - 273.15) + 1},$$

$$M(t) = 11.8315110822 \exp(-0.000820580502875t) + 354.563772006 \exp(-0.0000327710375049t);$$

Величина	Стойност
m , [kg]	0.423 ± 0.001
m_0 , [kg]	0.321 ± 0.001
m_s , [kg]	0.020 ± 0.001
c_s , [J/(kg · K)]	420
S , [m^2]	0.02561
k , [W/($\text{m}^2 \cdot \text{K}$)]	390
σ , [W/($\text{m}^2 \cdot \text{K}^4$)]	5.67e-08
ε , [-]	0.85
t_0 , [s]	0
t_{end} , [s]	6700
T_0 , [K]	365.689 ± 0.001

(а) Лабораторен експеримент с дестилирана вода

Величина	Стойност
m , [kg]	0.414 ± 0.001
m_0 , [kg]	0.321 ± 0.001
m_s , [kg]	0.020 ± 0.001
c_s , [J/(kg · K)]	420
S , [m^2]	0.02401
k , [W/($\text{m}^2 \cdot \text{K}$)]	390
σ , [W/($\text{m}^2 \cdot \text{K}^4$)]	5.67e-08
ε , [-]	0.85
t_0 , [s]	0
t_{end} , [s]	5900
T_0 , [K]	365.366 ± 0.001

(б) Лабораторен експеримент с 5%-ен разтвор на LiCl

Таблица 2: Стойности на входните данни за някои лабораторни експерименти

- при $wt = 5\%$:

$$c_0(T) = 4184 \cdot \frac{0.000468(T - 273.15) + 0.1657}{0.00146(T - 273.15) + 1},$$

$$M(t) = 19.4064625438 \exp(-0.000946399628683t) + 346.364620316 \exp(-0.0000331066213697t).$$

Формулите за $M(t)$ са получени в хода на проведените лабораторни експерименти, а тази за $c_0(T)$ е взета от [8].

4.2 Методически изследвания

Ще съставим едномерни тестови примери в случая на „права“ и „обратна“ задача. С тяхна помощ ефикасно ще проверим коректността на използваните диференчни методи, както и програмната им реализация. Обръщаме внимание, че стойностите на величините в тази глава са фиктивни и са подбрани така, че операциите с тях да са лесноизпълними. На този етап те нямат физичен смисъл и не бива да се приемат за действителни по отношение на истинските експерименти.

4.2.1 Методически изследвания в случая на „права“ задача

В интервала $(t_0; t_{\text{end}}]$ разглеждаме едномерното уравнение

$$\left[c(T)m + c_0(T)m_0 + c_s m_s \right] \frac{dT}{dt} = \varepsilon S \sigma [M^4(t) - T^4(t)] + kS [M(t) - T(t)] + g(t, T) \quad (15)$$

при начално условие

$$T(t_0) = T_0. \quad (16)$$

Стойностите на топлофизичните характеристики m , m_0 , c_s , m_s , на константите ε , S , σ , k , на началния (t_0) и на крайния (t_{end}) момент от време, както и на началното условие T_0 са представени в таблица 3. Функциите $c_0(T)$ и $M(t)$ избираме така:

$$c_0(T) = \frac{3T+2}{T+1}, \quad M(t) = \frac{t+2}{t+3}. \quad (17)$$

Очевидно тези две дефиниции удовлетворяват условията за ограниченност $0 < c_0(T) < 3$, $0 < M(t) < 1$, както и условията за положителност на производните $c'_0(T) > 0$, $M'(t) > 0$. Последният факт, от своя страна, осигурява монотонно нарастващо на функциите.

По-нататък: нека

$$c(T) = 2T^2 - T + 2. \quad (18)$$

Дискриминантата на този квадратен тричлен е $D_c = -15 < 0$, което означава, че функцията $c(T)$ приема само положителни стойности за всяко T . На фиг. 10 функциите $c_0(T)$, $c(T)$ и $M(t)$ са изобразени графично.

Нека аналитичното решение на задача (15), (16) да бъде

$$T(t) = t^2 - 6t + 10, \quad 0 \leq t \leq 3. \quad (19)$$

Величина	Стойност
m	2
m_0	1
c_s	1
m_s	1
ε	$1/2$
S	4
σ	$1/4$
k	$1/8$
t_0	0
t_{end}	3
T_0	10

Таблица 3: Числови стойности на константните величини в задача (15), (16)

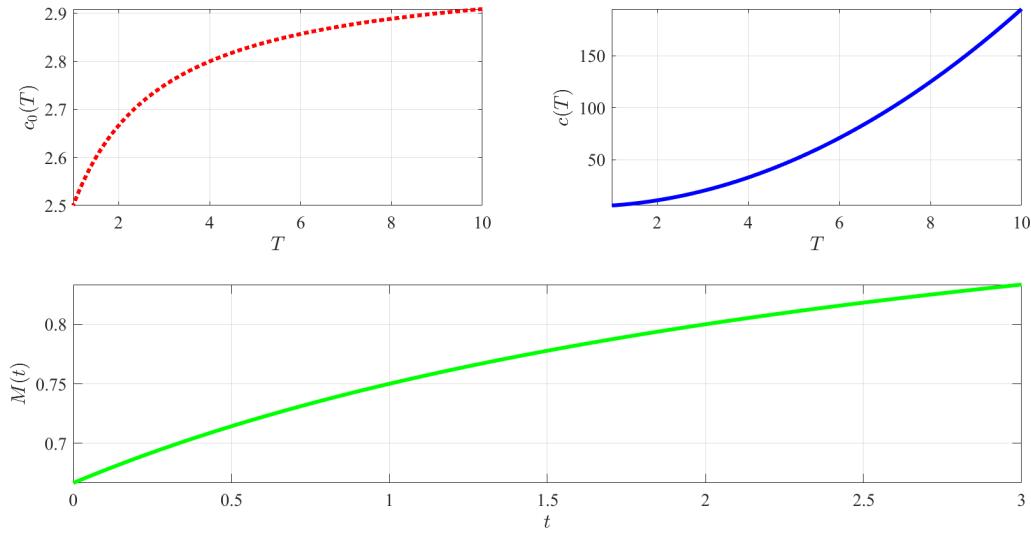
Квадратната функция (19) удовлетворява началното условие $T(0) = 10$. Върхът на съответната ѝ парабола е точката $V(3; 1)$. Следователно $T(t)$ е намаляваща функция в интервала $[0; 3]$ (и растяща в интервала $[3; +\infty)$, което обаче ние няма да използваме в следващите разглеждания).

Събираемото $g(t, T)$ в дясната част на (15) ще определим, като използваме равенствата (17) – (19) и данните от таблица 3. Последователно имаме:

$$\begin{aligned} g(t, T) &= \left[c(T)m + c_0(T)m_0 + c_s m_s \right] \frac{dT}{dt} - \\ &\quad \varepsilon S \sigma \left[M^4(t) - T^4(t) \right] - kS \left[M(t) - T(t) \right] = \\ &\quad \left[2c(T) + c_0(T) + 1 \right] (2t - 6) - \\ &\quad \frac{1}{2} \left[M^4(t) - T^4(t) \right] - \frac{1}{2} \left[M(t) - T(t) \right]. \end{aligned}$$

След преобразувания получаваме

$$g(t, T) = \frac{1}{2} \left[T^4 + T - \frac{(t+2)^4}{(t+3)^4} - \frac{t+2}{t+3} \right] + \frac{2(t-3)(4T^3 + 2T^2 + 6t + 7)}{T+1}. \quad (20)$$



Фигура 10: Графики на функциите $c_0(T)$, $c(T)$ и $M(t)$

Въвеждаме означенията:

$$\begin{aligned}\alpha(T) &:= c(T)m + c_0(T)m_0 + c_s m_s > 0, \\ \beta(t, T) &:= \varepsilon S \sigma [M^4(t) - T^4(t)] + kS [M(t) - T(t)] + g(t, T), \\ \varphi(t, T) &:= \frac{\beta(t, T)}{\alpha(T)}\end{aligned}$$

и записваме задача (15), (16) във вида

$$\left| \begin{array}{l} \frac{dT}{dt} = \varphi(t, T), \quad 0 < t \leq 3, \\ T(0) = 10. \end{array} \right. \quad (21)$$

Това е едно нелинейно диференциално уравнение от първи ред, разрешено относно производната. Ще намерим приближение за общия му интеграл, като приложим четириетапния метод на Рунге-Кута. В интервала $[0; 3]$ въвеждаме равномерната мрежа

$$\bar{\omega}_h = \left\{ t_i = ih, i = 0, 1, \dots, N = 600, h = \frac{3}{600} \right\},$$

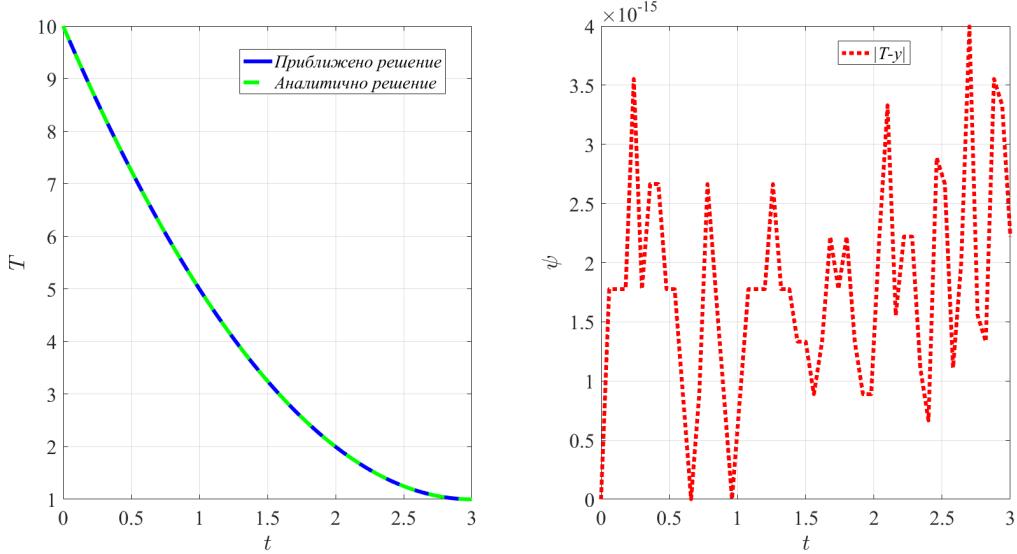
както и мрежовите функции $\{y_i\}_{i=0}^N$ — стойностите на приближеното решение във възлите на мрежата, и $\{\psi_i\}_{i=0}^N = \{u_i - y_i\}_{i=0}^N$ — локалната грешка на апроксимация. Върху $\bar{\omega}_h$ построяваме диференчната схема

$$y_0 = 10, \quad k_1 = h\varphi(t_i, y_i), \quad k_2 = h\varphi\left(t_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_1}{2}\right),$$

$$k_3 = h\varphi\left(t_i + \frac{h}{2}, y_i + \frac{k_2}{2}\right), \quad k_4 = h\varphi(t_i + h, y_i + k_3),$$

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6}(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4), \quad i = 0, 1, \dots, N - 1,$$

която притежава четвърти ред на сходимост. Максималната абсолютна грешка между аналитичното и приближеното решение в конкретния случай е 10^{-15} (вж. фиг. 11), т. е. $\max |\psi_i| = \max |u_i - y_i| \leq 10^{-15}$.



Фигура 11: Сравнение между аналитичното решение на задача (15), (16) и приближеното решение, получено с четириетапния метод на Рунге-Кута

4.2.2 Методически изследвания в случая на „обратна“ задача

Да се спрем сега по-подробно върху методологията, която ще прилагаме при извършване на параметричната идентификация. Разглежданятията ще проведем отново върху моделната задача

$$\left| \begin{array}{l} \mu(T) \frac{dT}{dt} = f(t, T), \quad 0 < t \leq t_{\text{end}}, \\ T(0) = T_0, \end{array} \right. \quad (22)$$

в която $\mu(T) > 0$ и дясната част $f(t, T)$ е липшицова по втория аргумент.

Нека аналитичното решение на (22) е известно. Освен задача (22), да разгледаме и задачата

$$\left| \begin{array}{l} \mu(T, \mathbf{p}) \frac{dT}{dt} = f(t, T), \quad 0 < t \leq t_{\text{end}}, \\ T(0) = T_0. \end{array} \right. \quad (23)$$

Тя се различава от (22) по водещия коефициент пред производната, който зависи от r на брой неизвестни параметъра p_1, p_2, \dots, p_r , съхраня-

вани във вектора \mathbf{p} . Основната цел на „обратната“ задача е идентифицирането на стойностите на параметрите $\{p_j\}_{j=1}^r$ в следния смисъл. Ако $\{(t_i; y_i)\}_{i=1}^n$ е множество от експериментални данни, което съответства на решението на (22) (респ. на (23)), то да се намери векторът $\mathbf{p} = (p_1; p_2; \dots; p_r)$, удовлетворяващ оптимизационната задача

$$\text{да се минимизира } z(\mathbf{p}) = \sum_{i=0}^n |T(t_i) - y_i|^2 \quad (24)$$

$$\text{при ограничения } \mu(T, \mathbf{p}) \frac{d}{dt} T = f(t, T), \quad T(0) = T_0. \quad (25)$$

Както вече беше посочено в секция *Задача за намиране на оптимални стойности на неизвестни целеви параметри* („обратна“ задача, задача за параметрична идентификация), съвременните системи за компютърна математика (**MATLAB**, **Wolfram Mathematica**, **Maple**, **SageMath** и др.) поддържат значителен брой вградени оптимизационни процедури. Най-често задача (24), (25) е нелинейна по отношение на целевата функция $z(\mathbf{p})$ и прилагането на директните теоретични методи не завършва с намирането на оптимално решение. В течение на годините са разработени различни класове числени методи за приближено решаване на (24), (25). Тук ще отбележим **методите с линейно търсене** (метод на най-бързото спускане, метод на Нютон, метод на Гаус — Нютон) и **методите с търсене в доверителна област** (метод на Levenberg — Marquardt).

Нека $\Delta = [0; 10]$ е интервалът на единственост за задача (22). Избираме аналитичното решение $T(t) = t^2 - 1$, водещия коефициент $\mu(T) = T^2 + 1$ и дясната част $f(t, T) = 2t(t^4 - 2t^2 + 2)$. За началното условие имаме $T(0) = T_0 = -1$. Коефициента $\mu(T, \mathbf{p})$ ще търсим във вид на квадратична зависимост относно T :

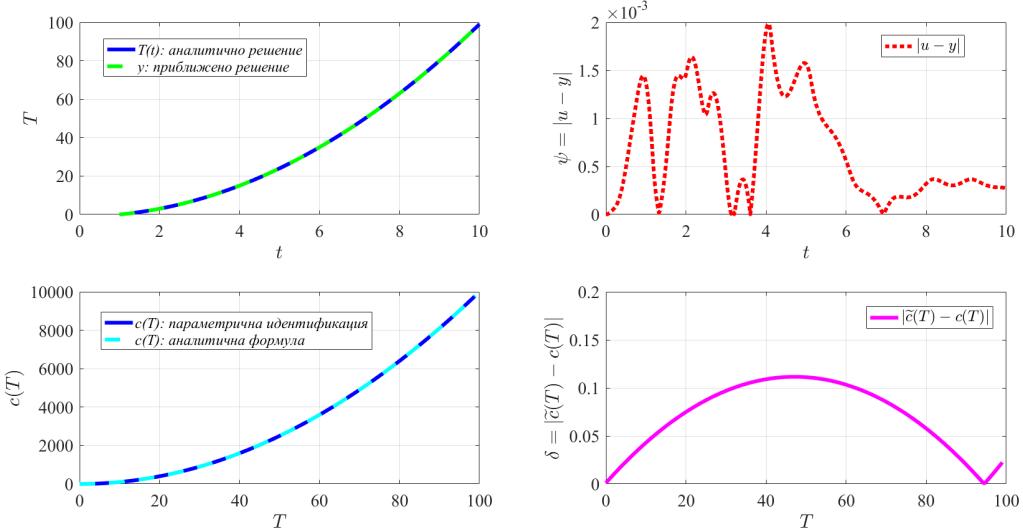
$$\mu(T, \mathbf{p}) = p_3 T^2 + p_2 T + p_1, \quad p_3 \neq 0, \quad \mathbf{D}_\mu = p_2^2 - 4p_1 p_3 < 0. \quad (26)$$

Добре известно е, че въпросът за построяването на началното приближение $\mathbf{p}^0 = (p_1^0; p_2^0; p_3^0)$, което се предава като аргумент на оптимизационната процедура, въобще не е тривиален, затова на него тук няма да се спирате. В качеството на стартова точка вземаме $\mathbf{p}^0 = \left(\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}\right)$, която очевидно удовлетворява условията $p_3 \neq 0$ и $\mathbf{D}_\mu < 0$. Параметричната идентификация извършваме в интегрираната среда на **MATLAB**

с използване на функцията `lsqcurvefit()` (или `lsqnonlin()`), елемент от **Optimization Toolbox**. Получаваме оптималното решение

$$\mathbf{p}^* = (1; -0.0046914; 0.99899).$$

Тогава $\mu(T, \mathbf{p}) = 0.99899T^2 - 0.0046914T + 1$.



Фигура 12: Параметрична идентификация на параметрите в зависимостта $\mu(T, \mathbf{p}) = p_1 + p_2T + p_3T^2$

След числено пресмятане на решението на задачата на Коши (22) в случая на параметрично идентифицираната емпирична зависимост (например с помощта на четириетапния метод на Рунге-Кута) и сравняване с избраното аналитично решение получаваме максимална абсолютна грешка от порядък 10^{-3} (вж. фиг. 12). Действителните стойности на параметрите $\{p_j\}_{j=1}^3$, за които е изпълнено тъждеството $\mu(T, \mathbf{p}) \frac{dT}{dt} = f(t, T)$, са $p_1 = 1$, $p_2 = 0$, $p_3 = 1$. По абсолютна стойност отклонението между реалния коефициент $\mu(T)$ и параметричният му аналог $\mu(T, \mathbf{p})$ не надхвърля 0.15 (вж. фиг. 12).

В заключение ще отбележим следното. Проведените методически изследвания по отношение на „правата“ и „обратната“ задача потвърждават коректността на пресмятанията и съответната програмна реализация. С голяма сигурност можем да очакваме достоверни резултати при

прилагането на числените алгоритми и върху реалната физична задача за параметрична идентификация на специфичния топлинен капацитет.

4.3 Валидиране на математическия модел срещу известни експериментални данни

Математическите модели в науката и практиката са отражение на различни закономерности от реалния свят. Като такива те изискват потвърждаване на тяхната точност и коректността им по отношение на предварително събрано множество от експериментални данни за разглеждания процес. Този фундаментален етап от моделирането се нарича валидиране.

Да се спрем отново на диференциалната задача (9), (10). Алгоритъмът за решаването на съответната ѝ „права“ задача е свързан с прилагане на някой от известните числени методи (напр. четириетапния метод на Рунге – Кута). „Обратната“ задача обаче изисква съществено познаване на процедурите за условна оптимизация и използване на дискретни данни за аргумента и за зависимата променлива.

Да разгледаме съответната „обратна“ задача, съответстваща на (9), (10):

Нека $A_{n \times 2} = \{t_i; T_i\}_{i=1}^n$ е матрица от експериментални данни, съответстващи на изследвания процес. Да се намерят оптималните стойности на координатите на вектора $\mathbf{p} = (p_1; p_2; \dots; p_r)$ в модела

$$\begin{aligned} & \left[c_s m_s + c_0(T) m_0 + c(T, \mathbf{p}) m \right] \frac{d T}{d t} = \\ & k S \left[M(t) - T(t) \right] + \varepsilon S \sigma \left[M^4(t) - T^4(t) \right], \quad 0 < t \leq t_{end}, \\ & T(0) = T_0 \quad (27) \end{aligned}$$

така, че единственото решение на диференциалното уравнение да се отличава минимално в средноквадратичен смисъл от експерименталните данни $\{T_i\}_{i=1}^n$.

В хода на изследванията сме провели различни калибровъчни експерименти и сме събрали необходимите лабораторни данни. Осъществени са:

1. Един лабораторен експеримент за 0%-ен разтвор на LiCl (дестилирана вода).
2. Два лабораторни експеримента за 5%-ен разтвор на LiCl.
3. Два лабораторни експеримента за 7%-ен разтвор на LiCl.
4. Два лабораторни експеримента за 9%-ен разтвор на LiCl.
5. Два лабораторни експеримента за 15%-ен разтвор на LiCl.

Данните от тези експерименти са база за извършване на параметрична идентификация. Експериментът с 0%-ен разтвор на LiCl е само един, защото в този случай качеството на идентификацията лесно може да бъде потвърдено чрез сравнение с формулата (4), получена в [24]. В останалите експерименти използваме метода на усредняване на резултатите.

В (27) неизвестни са не само стойностите $\{p_j\}_{j=1}^r$, но и класът на функциите, към който $c(T, \mathbf{p})$ принадлежи. Не съществува строго правило, по което да се подбере аналитичният вид. Обикновено ключова роля играят компетентностите и опитът на изследващия. В най-простия случай, както се вижда от [8] и [24], може да се избере полиномиална или дробно-рационална апроксимация. Ние ще се спрем на квадратична апроксимация, т. е. предполагаме, че

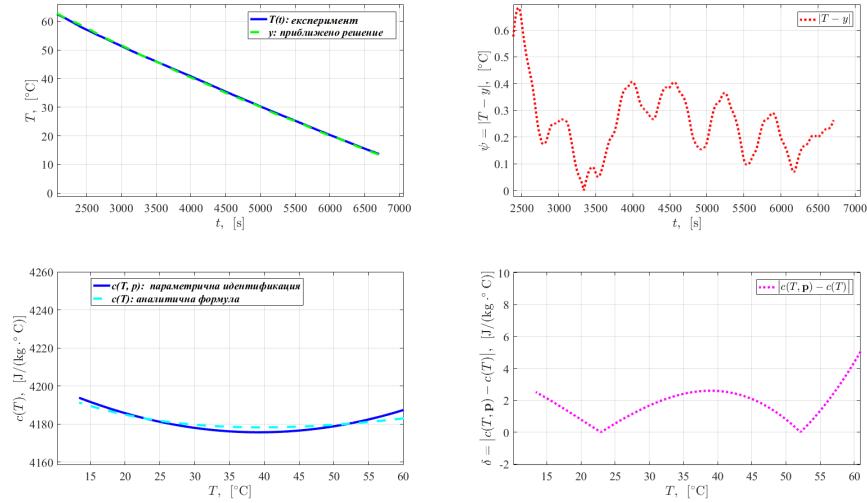
$$c(T, \mathbf{p}) = p_1 + p_2 T + p_3 T^2, \quad p_{1,2,3} \in \mathbb{R}, \quad p_2^2 - 4p_1 p_3 < 0, \quad p_3 \neq 0.$$

4.3.1 Валидиране в случая на разтвор на LiCl с нулева масова концентрация на разтвореното вещество

Задачата за параметрична идентификация (27) решаваме числено с вградената в **MATLAB** процедура `lsqcurvefit()`, която неявно използва метода с търсене в доверителна област. Оптималното решение е векторът

$$(\mathbf{p}^*)^T = (p_1^*; p_2^*; p_3^*)^T = \begin{pmatrix} 6831.000 \\ -17.00000 \\ 0.02720917 \end{pmatrix}.$$

На фиг. 13 сме показали графичните резултати. Наблюдаваме добро съвпадение както между експерименталните данни $\{T_i\}_{i=1}^n$ и решението $\{y_i\}_{i=1}^n$ на диференциалното уравнение след идентифицирането на параметрите, така и между експерименталната крива $c(T)$ от [24] и идентифицираната такава $c(T, \mathbf{p})$.



Фигура 13: Параметрична идентификация на база лабораторни експерименти с 0%-ен разтвор на литиев хлорид

4.3.2 Валидиране в случая на разтвор на LiCl с ненулева ма- сова концентрация на разтвореното вещество

$wt, \%$	p_1^*	p_2^*	p_3^*
5%	4500.000	-4.300000	0.007520102
7%	4098.056	-2.788545	0.005798558
9%	3846.183	-1.687837	0.004000005
15%	2778.681	-2.250000	-6.000000e-04

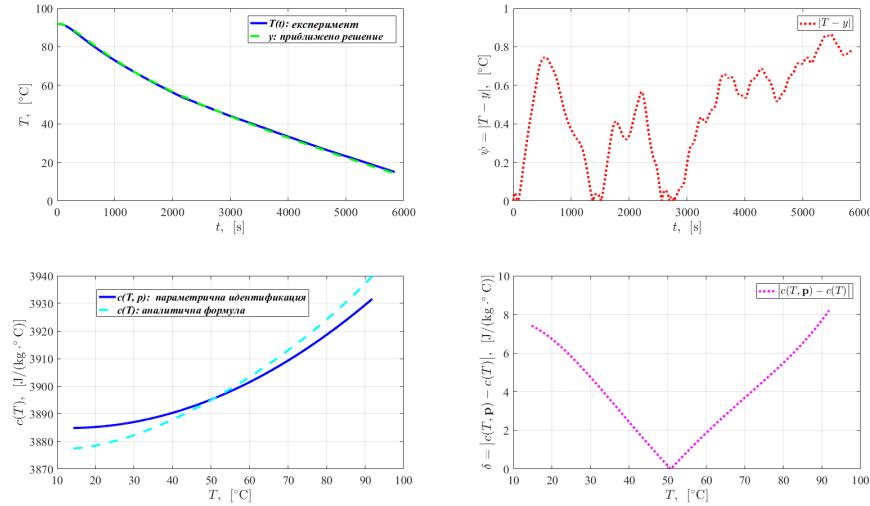
Таблица 4: Оптимални стойности на параметрите $p_{1,2,3}$ в квадратичната зависимост $c(T, \mathbf{p}) = p_1 + p_2 T + p_3 T^2$

По същия начин постъпваме с 5-, 7-, 9- и 15-процентните разтвори на литиев хлорид. За всяка двойка експерименти прилагаме метода с търсене в доверителна област и получаваме двойка оптимални решения \mathbf{p}_1^* и \mathbf{p}_2^* . В качеството на вектор с оптимални координати \mathbf{p}^* вземаме линейната комбинация на двета оптимума съответно с коефициенти 1/2:

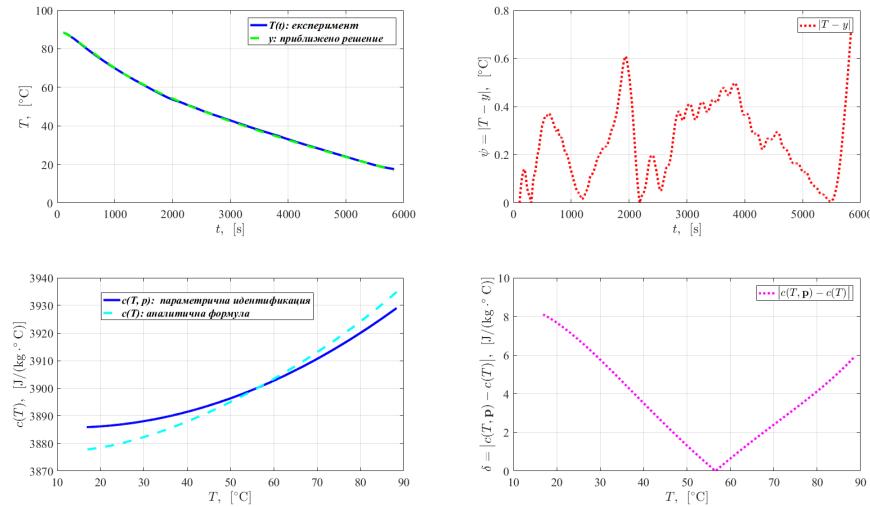
$$\mathbf{p}^* = \frac{1}{2}\mathbf{p}_1^* + \frac{1}{2}\mathbf{p}_2^*.$$

Числените резултати за оптималното решение \mathbf{p}^* са синтезирани в таблица 4, а графичните — на фиг. 14 — 17. Този път сравнението между кривата, чието уравнение е следствие от параметричната идентификация, и еталона извършваме, като използваме формулата от стр. 375 — 376 в [17]. Във всички случаи отново забелязваме добро съвпадение. Този резултат можеше да се очаква, имайки предвид съдържанието в секция *Методически изследвания*. Максималното абсолютно отклонение между температурните криви е от порядъка на 1.4 K, а между кривите на специфичния топлинен капацитет — около 14 J/(kg · K). На фиг. 18 са представени графичните резултати за получената зависимост на специфичния топлинен капацитет от температурата в случаите на 5-, 7-, 9- и 15-процентен воден разтвор на литиев хлорид. Наблюдавайки резултатите, можем да заключим, че те следват характера на съответните криви от [7].

Оптимизационната процедура по извършване на параметрична идентификация улесняваме и обобщаваме чрез паралелно пренасяне на основните изложени концепции на ниво интерактивност. В интегрираната вградена среда **GUIDE** на платформата **MATLAB** конструираме графичен потребителски интерфейс (**Graphical User Interface, GUI**) **HeatEstim** за решаване на нелинейната оптимизационна задача в диалогов режим. Приложението допуска вариране в дефиниционния интервал, началното условие, физичните характеристики, набора от експериментални данни и класа на функциите $c_0(T)$, $c(T, \mathbf{p})$ и $M(t)$. Също така то поддържа някои класически функционалности като съхраняване на числови данни във файл, построяване и редактиране на графики в реално време. Повече подробности могат да бъдат намерени в приложената към научния проект документация (на англ. език). Последователните етапи при изграждането на облика на един графичен интерфейс със средствата на **MATLAB** са детайлно описани в [25].

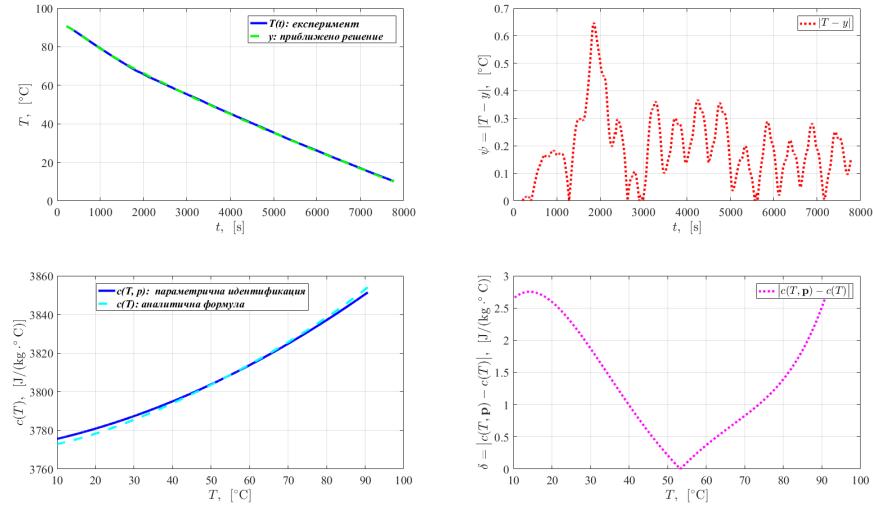


(а) Лабораторен експеримент №1

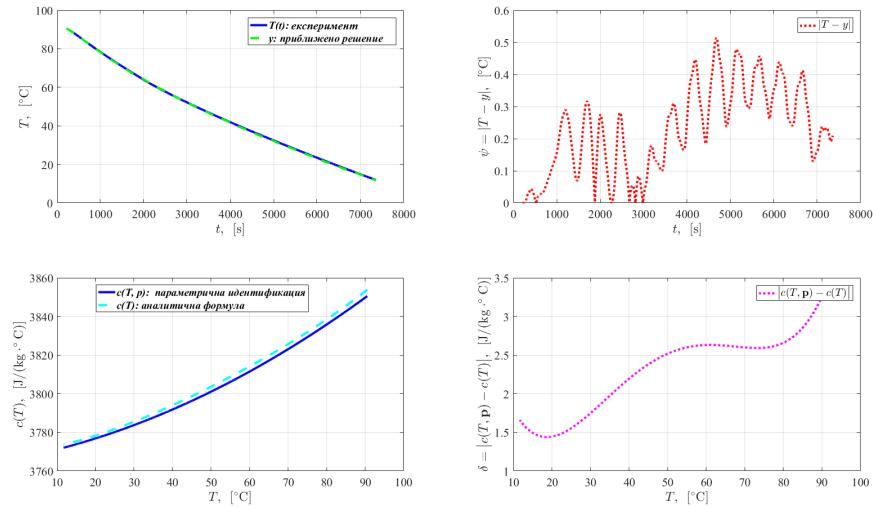


(б) Лабораторен експеримент №2

Фигура 14: Параметрична идентификация на база лабораторни експерименти с 5%-ен разтвор на литиев хлорид

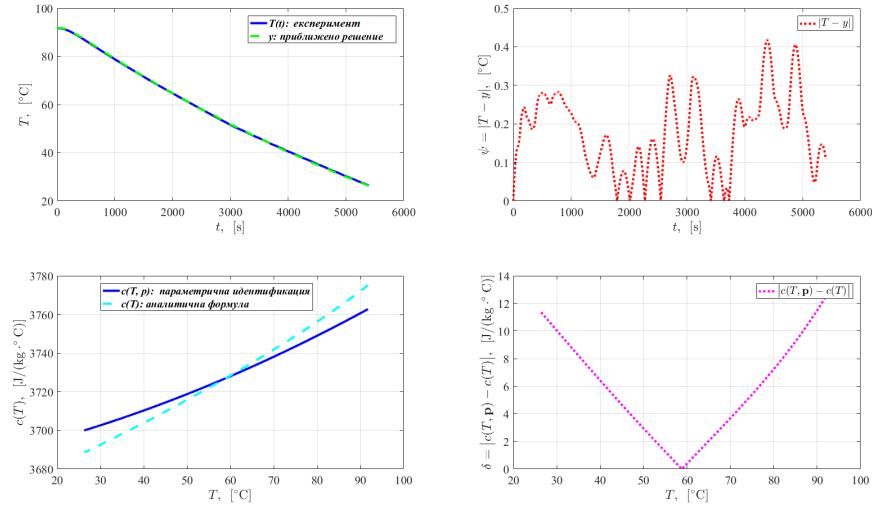


(а) Лабораторен експеримент №1

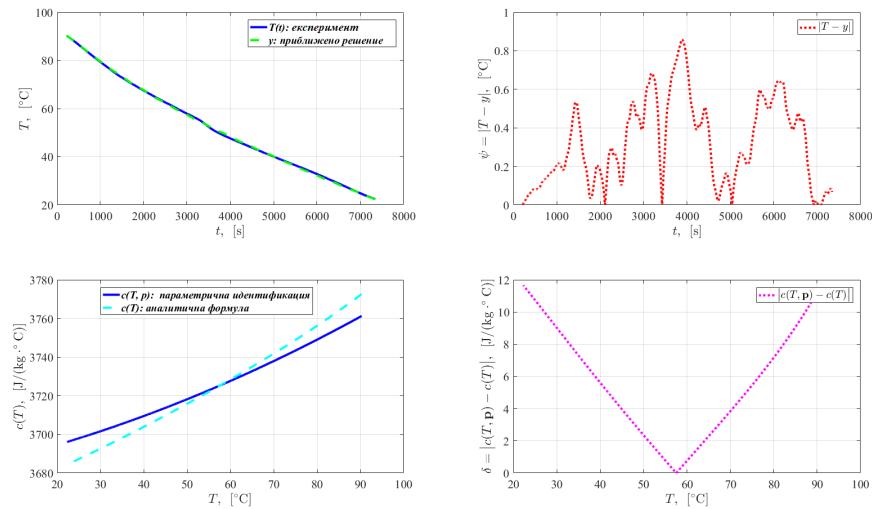


(б) Лабораторен експеримент №2

Фигура 15: Параметрична идентификация на база лабораторни експерименти със 7%-ен разтвор на литиев хлорид

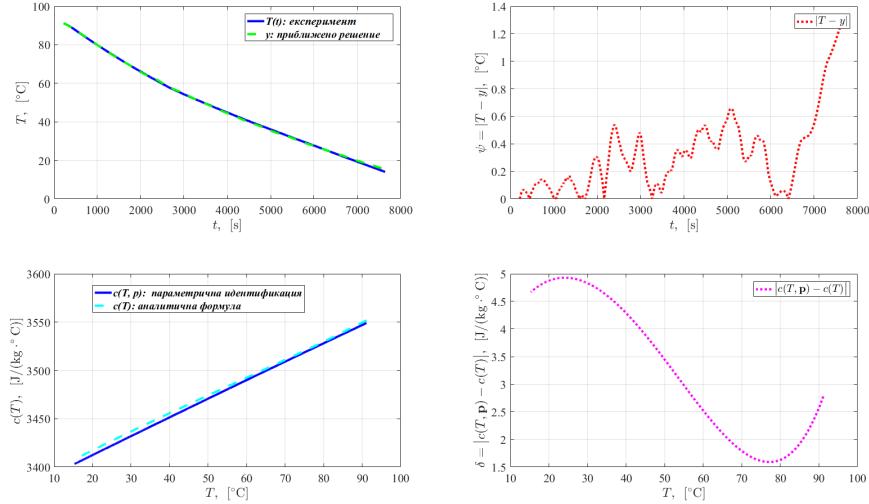


(а) Лабораторен експеримент №1

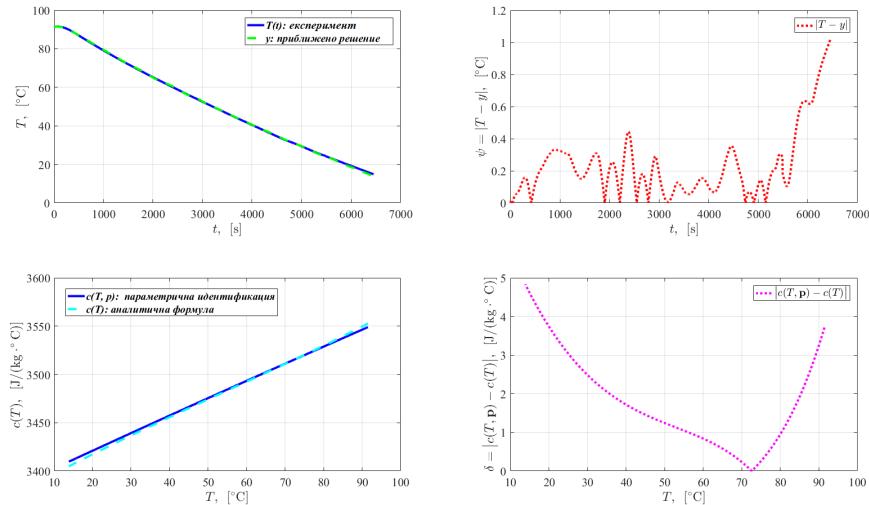


(б) Лабораторен експеримент №2

Фигура 16: Параметрична идентификация на база лабораторни експерименти с 9%-ен разтвор на литиев хлорид

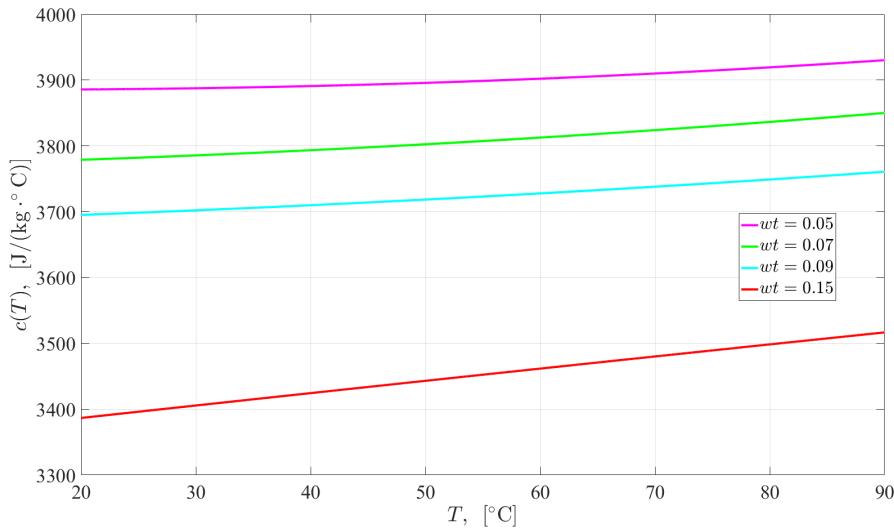


(а) Лабораторен експеримент №1



(б) Лабораторен експеримент №2

Фигура 17: Параметрична идентификация на база лабораторни експерименти с 15%-ен разтвор на литиев хлорид



Фигура 18: Графично представяне на зависимостта $c(T)$ при различни масови концентрации

5 Заключения, изводи и научни приноси на проекта

5.1 Заключения и изводи от работата по научния проект

- Предложен е метод за експерименталното определяне на специфичен топлинен капацитет на течност като функция на температурата ѝ.
- Проведени са експерименти с водни разтвори на литиев хлорид с различна масова концентрация на разтвореното вещество и в широк температурен диапазон.
- Конструиран е теоретичен модел на база уравнението на топлинния баланс, отчитащ преноса на топлина по закона на Нютон и по закона на Стефан — Болцман.

4. Разгледана е едномерна нестационарна задача за параметрична идентификация за определяне на специфичен топлинен капацитет на течности, в частност водни разтвори на LiCl.
5. Параметричната идентификация е извършена успешно с използване на метода за търсене в доверителна област.
6. Конструирани са тестови примери в случаите на „права“ и „обратна“ задача.
7. Чрез сравнение с тестовите примери е доказана коректността на избраните числени и оптимизационни алгоритми, както и на съответните компютърни имплементации.
8. В температурния интервал $[20^{\circ}\text{C}; 90^{\circ}\text{C}]$ са получени локални формули за специфичния топлинен капацитет на 0-, 5-, 7-, 9- и 15- процентен разтвор на литиев хлорид.
9. Математическият модел е валидиран на база известни локални формули за специфичния топлинен капацитет на дестилирана вода и литиев хлорид.
10. Установено е добро съвпадение между резултатите, публикувани в литературните източници по темата, и емпирично получените вследствие на параметричната идентификация.
11. Бъдещи изследвания по темата на настоящия проект могат да използват постигнатото до момента за получаване на още по-точни или нови формули за функционалната зависимост $c(T)$, а също така за експериментално определяне като функция на температурата на плътност, коефициент на топлопроводност и др.
12. Предложението в проекта подход успешно може да се прилага и при експериментално определяне на топлинния ефект на някои химични процеси (сolvатация, неутрализация, горене и др.).
13. Основната задача на бъдещите изследвания в тази област се заключава в това, да се изследва кои физични величини отчитат вида на компонентите в разтвора и да се установи дали е възможно да се достигне до глобална формула за пресмятане на специфичния топлинен капацитет.

В заключение можем да кажем, че целите на научния труд са постигнати, като са изпълнени поставените задачи.

5.2 Научни приноси на проекта

1. Разработен е оригинален метод за определяне на специфичен топлинен капацитет на течности, който използва топлопреноса между течността и дадена хомогенна околна среда.
2. Осъществено е безконтактно измерване на температурата $T(t)$ в дадена среда в условията на топлопреносен експеримент при известна температура на околната среда $M(t)$ и други физични характеристики.
3. Получени са локални емпирични формули за зависимостта $c(T)$ на водни разтвори на LiCl при фиксирана масова концентрация.
4. Създадена е компютърна програма за параметрична идентификация на $c(T, \mathbf{p})$ при зададен аналитичен вид (полиномиална, експоненциална и пр. зависимост).

Литература

- [1] **В. Г. Аверин, Б. А. Аронзон, Н. С. Бабаев и др.** *Таблицы физических величин. Справочник*. Издательство „Атомиздат“, стр. 141, 155 — 157. Москва, 1976
- [2] **Е. А. Волков.** *Численные методы*. Издательство „Наука“, Главная редакция физико-математической литературы. Москва, 1982
- [3] **Й. Тончев.** *Matlab 7. Преобразования, изчисления, визуализация*. Издателство „Техника“, I, II, III част. София, 2009
- [4] **Ст. Димова, Т. Черногорова, А. Йотова.** *Числени методи за диференциални уравнения*, стр. 21 — 24. Университетско издателство „Св. Климент Охридски“. София, 2010
- [5] **Т. Генчев.** *Обикновени диференциални уравнения*, стр. 42 — 49, стр. 51 — 53. Университетско издателство „Св. Климент Охридски“. София, 2009
- [6] **A. M. Legandre.** *Nouvelles methodes pour la determination des orbites des cometes*, pp. 72 — 80. Chez Firmin Didot. Paris, 1805
- [7] **A. Melinder.** *Thermophysical Properties of Aqueous Solutions Used as Secondary Working Fluids*, p. 70. Doctoral thesis. Stockholm, 2007
- [8] **D. E. Sharp, L. B. Ginther.** *Effect of Composition and Temperature on the Specific Heat of Glass*. Journal of American Ceramic Society, vol. 34, issue 9, p. 260 — 271. Westerville, OH, 1951
- [9] **D. E. Smith.** *A Source Book in Mathematics*. McGraw-Hill (1929) and Dover (1959), vol. 2, pp. 576 — 579
- [10] *Documentation of the built-in MATLAB procedure lsqcurvefit()*. Online access: <https://www.mathworks.com/help/optim/ug/lsqcurvefit.html>
- [11] *Documentation of the built-in MATLAB procedure lsqnonlin()*. Online access: <https://www.mathworks.com/help/optim/ug/lsqnonlin.html>
- [12] **E. Cohen and A. L. Th. Moesveld.** *Phys. Chem.*, **95**, 305, 1920

- [13] **Em. Wilhelm, Trevor M. Letcher.** *Heat Capacities Liquids, Solutions and Vapours*, 42, 54. The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House. Cambridge, 2010
- [14] **F. Lange.** *Phys. Chem.*, **110**, 343, 1924
- [15] **J.-P. E. Grolier, G. C. Benson and P. Picker.** *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 243, 1975
- [16] **M. P. E. Berthelot.** *Thermochimie*, vol. I and II. Gautier-Villars et Fils. Paris, 1897
- [17] **M. R. Conde.** *Properties of aqueous solutions of lithium and calcium chlorides: Formulations for use in air conditioning equipment design*, 367 — 382. International Journal of Thermal Sciences, 43(4), 2004
- [18] **M. Woobbekind, A. Kemper, Chr. Buskens, M. Schollmeyer.** *Nonlinear Parameter Identification for Ordinary Differential Equations*. Proceedings in Applied Mathematics and Mechanics, vol. 13, pp. 457 — 458. Weinheim, 2013
- [19] **Magnus Holmgren (2021).** *X Steam. Thermodynamic properties of water and steam*. Online access: <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/9817-x-steam-thermodynamic-properties-of-water-and-steam>. MATLAB Central File Exchange
- [20] *Parallel Tube Liquid Bath Model 915 User Maintenance Manual/Handbook*
- [21] **P. Picker, P.-A. Leduc, P. R. Philip and J. E. Desnoyers.** *J. Chem. Thermodyn.*, **3**, 631, 1971
- [22] *Runge-Kutta methods*. Online access: https://en.wikipedia.org/wiki/Runge-Kutta_methods
- [23] *Short XSteam documentation*. Online access: https://en.wikiversity.org/wiki/MATLAB/Engineering_thermodynamics
- [24] **Syeilendra Pramuditya.** *Water thermodynamic properties*. Online access: <https://syeilendrapramuditya.wordpress.com/2011/08/20/water-thermodynamic-properties/>. Updated in 2011. 18 May 2014

- [25] **The MathWorks, Inc.** *Creating Graphical User Interface with MatlabR2015b. User's Guide*. Natick, MA, 2015
- [26] **The MathWorks, Inc.** *Optimization Toolbox. User's Guide*, p. 775 — 799 (`lsqcurvefit()` procedure), p. 818 — 842 (`lsqnonlin()` procedure). Natick, MA, 2016
- [27] <https://en.wikipedia.org/wiki/Calorimeter>
- [28] <https://helgroup.com/>
- [29] https://profcontrol.de/Labplant-RP-60-Refrigerated-Immersion-Probe-Trap-Cooling-Eintauchkuehler-45C_1
- [30] <https://uchmag.com/bg-bg/category/product/kalorimetar-ured-za-izmervane-na-kol-toplina-300052694540749741/>