

# **Entwicklung und Untersuchung von Gruppenbeitragsmethoden zur Vorhersage thermodynamischer Stoffgrößen unter Verwendung von Methoden der Computational Intelligence**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
**Dr.-Ing.**  
vom Fachbereich Chemietechnik der Universität Dortmund  
genehmigte Dissertation

vorgelegt von  
**Dipl.-Ing. Hannes Geyer**  
aus  
Stuttgart

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 1999  
1. Gutachter: PD Dr.-Ing. habil. P. Ulbig  
2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. H.-P. Schwefel

**Dortmund 1999**



Berichte aus der Thermodynamik

**Hannes Geyer**

**Entwicklung und Untersuchung von  
Gruppenbeitragsmethoden zur Vorhersage  
thermodynamischer Stoffgrößen unter Verwendung  
von Methoden der Computational Intelligence**

D 290 (Diss. Universität Dortmund)

Shaker Verlag  
Aachen 2000

Die Deutsche Bibliothek - CIP-Einheitsaufnahme

*Geyer, Hannes:*

Entwicklung und Untersuchung von Gruppenbeitragsmethoden zur  
Vorhersage thermodynamischer Stoffgrößen unter Verwendung  
von Methoden der Computational Intelligence / Hannes Geyer.

- Als Ms. gedr. - Aachen : Shaker, 2000

(Berichte aus der Thermodynamik)

Zugl.: Dortmund, Univ., Diss., 1999

ISBN 3-8265-7000-6

Copyright Shaker Verlag 2000

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen  
oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungs-  
anlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISBN 3-8265-7000-6

ISSN 0946-0829

Shaker Verlag GmbH • Postfach 1290 • 52013 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • eMail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Thermodynamik des Fachbereichs Chemietechnik an der Universität Dortmund.

Herrn Prof. Dr.-Ing. S. Schulz, dem Lehrstuhlinhaber, möchte ich an dieser Stelle für die Ermöglichung zur Durchführung dieser Forschungstätigkeit und für die von ihm vertrauensvoll gewährte wissenschaftliche Freiheit danken.

Herrn PD Dr.-Ing. habil. P. Ulbig danke ich für die Übernahme des Referats. Bei ihm möchte ich mich ganz besonders für die enge Zusammenarbeit und seine stets konstruktiven Anregungen bedanken.

Für die Übernahme des externen Korreferats danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. H.-P. Schwefel vom Lehrstuhl für Systemanalyse, Fachbereich Informatik, für die Mitwirkung in der Prüfungskommission Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Schmidt-Traub und Herrn Prof. Dr. rer. nat. H.-G. Schecker.

Herzlich bedanken möchte ich mich zudem bei einigen wissenschaftlichen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Systemanalyse, Fachbereich Informatik, insbesondere bei Herrn Dipl.-Inform. M. Mandischer und Herrn Dipl.-Inform. D. Wiesmann, die mich in unserer interdisziplinären Zusammenarbeit im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 531 tatkräftig unterstützt und sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Allen Mitarbeitern, Angestellten und studentischen Hilfskräften des Lehrstuhls für Thermodynamik, insbesondere den Mitarbeitern meiner Arbeitsgruppe *Kalorimetrie und Phasengleichgewichte*, möchte ich meinen Dank für die harmonische Zusammenarbeit und für ihre tatkräftige Unterstützung während meiner Forschungstätigkeit aussprechen.

Dortmund im Dezember 1999

Hannes Geyer



## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit wurden zwei neue Gruppenbeitragsmethoden zur Vorhersage thermodynamischer Stoffgrößen entwickelt und vorgestellt: Das Gruppenbeitragsmodell EBGVAP zur Vorhersage der Verdampfungsenthalpien von Reinstoffen und die Gruppenbeitragszustandsgleichung VBGCM zur Vorausberechnung molarer Volumina fluider Reinstoffe. Ziel dieser Entwicklung war es, durch neue physikalische Ansätze die Korrelation und Vorhersage thermodynamischer Stoffgrößen im Vergleich zu konkurrierenden Methoden weiter zu verbessern.

EBGVAP zeichnet sich im Vergleich zum Konkurrenz-Modell UNIVAP durch eine verbesserte Korrelations- und Vorhersagegüte aus und gestattet mit einem mittleren relativen Anpassungsfehler von 1.0% Vorhersagen von Verdampfungsenthalpien unbekannter Reinstoffe bis zu einer reduzierten Temperatur von  $T_r \approx 0.7$ , teilweise sogar bis  $T_r \approx 0.95$ . Für die vorgestellte Gruppenbeitragszustandsgleichung VBGCM zeigte sich, daß sich ein Local-Composition-Ansatz anstelle einer angenommenen zufälligen Verteilung der Moleküle für die Vorhersage molarer Mischungsvolumina nicht bewährte. Dennoch konnte aufgrund eines modifizierten Ansatzes zur Beschreibung der Wechselwirkungsenergie eine Verbesserung der Vorhersage bezüglich der Reinstoffe erzielt werden. Mit einem mittleren relativen Anpassungsfehler von 1.3% ist VBGCM in der Lage, molare Reinstoffvolumina über einen weiten Temperatur- und Druckbereich vorherzusagen. Um Literaturlücken zu schließen, wurden Dichtemessungen ausgesuchter Reinstoffe und binärer flüssiger Systeme bei verschiedenen Temperaturen und Drücken mit Hilfe eines Biegeschwingers durchgeführt.

Aufgrund des hochgradig nichtlinearen Einflusses der jeweiligen Modellparameter in die zugrundeliegenden Modellgleichungen zählen Parameteroptimierungen für die meisten der im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten und verglichenen Gruppenbeitragsmethoden zur Klasse multimodaler Optimierungsprobleme, deren Lösung die Verwendung von Methoden der Computational Intelligence notwendig machten. Aus diesem Grund wurden verschachtelte Evolutionsstrategien entwickelt und vorgestellt, die in bezug auf nichtlineare Regressionen oftmals effizienter sind als herkömmliche Evolutionsstrategien. Dies wurde anhand mehrerer Anwendungsbeispiele in  $\mathbb{R}^2$  bis  $\mathbb{R}^{36}$  demonstriert.

Mit Hilfe Künstlicher Neuronaler Netze wurde gezeigt, daß es mit ihrer Hilfe prinzipiell möglich ist, thermodynamische Stoffdaten von Substanzen vorherzusagen. So konnten sowohl Verdampfungsenthalpien von Reinstoffen mit einer ähnlich hohen Güte wie EBGVAP als auch kritische Größen ( $T_c$ ,  $p_c$  und  $v_c$ ) mit einer Unsicherheit von etwa 2%-3% vorausberechnet werden. Als Eingaben einfacher *feed-forward*-Netze dienten vorwiegend van der Waals'sche Oberflächen von funktionellen Gruppen.





---

# Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	viii
Tabellenverzeichnis	x
Formelzeichen	xi
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Theoretischer Hintergrund</b>	<b>3</b>
2.1 Relevante Grundlagen aus der Thermodynamik . . . . .	3
2.1.1 Zustandsgleichungen . . . . .	3
2.1.2 Kritische Größen . . . . .	4
2.1.3 Verdampfungsenthalpie . . . . .	4
2.1.4 Exzeßgrößen . . . . .	6
2.1.5 Molares Volumen . . . . .	8
2.1.6 Gruppenbeitragsmethoden . . . . .	8
2.1.7 Gruppendifinition . . . . .	9
2.1.8 Konzept der lokalen Zusammensetzung . . . . .	11
2.2 Grundlagen der Computational Intelligence . . . . .	12
2.2.1 Optimierung . . . . .	12
2.2.2 Regression . . . . .	13
2.2.3 Charakterisierung des Lösungsraums . . . . .	13
2.2.4 Deterministische Algorithmen . . . . .	14

2.2.5	Evolutionäre Algorithmen . . . . .	16
2.2.6	Wahl eines geeigneten Algorithmus . . . . .	17
2.2.7	Künstliche Neuronale Netze . . . . .	18
<b>3</b>	<b>Verschachtelte Evolutionsstrategien</b>	<b>23</b>
3.1	Motivation . . . . .	23
3.2	Klassische $(\mu, \lambda)$ -/ $(\mu + \lambda)$ -Evolutionsstrategien . . . . .	24
3.3	Verschachtelung von Evolutionsstrategien . . . . .	27
3.3.1	Zugrundeliegender Algorithmus . . . . .	28
3.3.2	Notation . . . . .	30
3.4	Anwendungsbeispiele in $\mathbb{R}^n$ . . . . .	30
3.4.1	Korrelation von Oberflächenspannungen ( $\mathbb{R}^2$ ) . . . . .	31
3.4.2	Gruppenbeitragsmodelle mod. UNIFAC/EBGCM ( $\mathbb{R}^6$ ) . . . . .	37
3.4.3	Gruppenbeitragsmodell EBGCM ( $\mathbb{R}^{18}$ / $\mathbb{R}^{36}$ ) . . . . .	41
3.5	Ausblick . . . . .	43
<b>4</b>	<b>EBGVAP – Vorhersage der Verdampfungsenthalpien von Reinstoffen</b>	<b>45</b>
4.1	Gängige Methoden zur Berechnung von Verdampfungsenthalpien . . . . .	45
4.2	Das Gruppenbeitragsmodell UNIVAP . . . . .	46
4.3	Das Gruppenbeitragsmodell EBGVAP . . . . .	49
4.3.1	Ableitung des EBGVAP-Modells . . . . .	49
4.3.2	Gruppdefinition . . . . .	52
4.3.3	Aufbereitung der Datenbasis . . . . .	53
4.3.4	Anpassung der Wechselwirkungsparameter . . . . .	54
4.3.5	Einfluß der gewählten Gruppdefinition . . . . .	64
4.3.6	Korrelationsgüte . . . . .	66
4.3.7	Vorhersagegüte . . . . .	67
4.3.8	Variation der Temperaturabhängigkeit . . . . .	68
4.3.9	Entwicklungspotential des EBGVAP-Modells . . . . .	70
4.4	Vorhersage durch Künstliche Neuronale Netze . . . . .	71

---

<b>5</b>	<b>Dichtemessung von Reinstoffen und binären Gemischen</b>	<b>79</b>
5.1	Motivation . . . . .	79
5.2	Auswahl der zu vermessenden binären Systeme . . . . .	80
5.3	Experimentelle Methoden . . . . .	81
5.3.1	Absolute Meßverfahren . . . . .	81
5.3.2	Relative Meßverfahren . . . . .	82
5.4	Dichtemessung mit dem Biegeschwinger . . . . .	83
5.4.1	Kalibrierung des Biegeschwingers . . . . .	84
5.4.2	Aufbau der Meßapparatur DMA 60/602 – SP 3 . . . . .	85
5.4.3	Versuchsdurchführung mit der DMA 602 – SP 3 . . . . .	87
5.4.4	Temperaturregelung der DMA 602 . . . . .	88
5.4.5	Einfluß der Probenviskosität . . . . .	89
5.4.6	Fehlerbetrachtung DMA 602 . . . . .	90
5.4.7	Meßergebnisse der DMA 602 . . . . .	93
5.4.8	Aufbau der Meßapparatur DMA 60/512 p . . . . .	95
5.4.9	Versuchsdurchführung mit der DMA 512 p . . . . .	96
5.4.10	Temperaturregelung der DMA 512 p . . . . .	97
5.4.11	Druckregelung der DMA 512 p . . . . .	98
5.4.12	Fehlerbetrachtung DMA 512 p . . . . .	98
5.4.13	Meßergebnisse der DMA 512 p . . . . .	99
<b>6</b>	<b>VBGCM - Vorhersage von Reinstoffdichten</b>	<b>101</b>
6.1	Inkrementenmethoden . . . . .	101
6.2	Zustandsgleichungen . . . . .	102
6.3	Gruppenbeitragszustandsgleichungen . . . . .	102
6.4	Das Molekularmodell nach Nitta <i>et al.</i> . . . . .	103
6.5	Gruppenbeitragszustandsgleichung VBGCM . . . . .	106
6.5.1	Ableitung des VBGCM-Modells . . . . .	107
6.5.2	Erreichen des idealen Gaszustandes . . . . .	108

6.5.3	Iterative Bestimmung des molaren Volumens . . . . .	108
6.5.4	Gruppendefinition . . . . .	110
6.5.5	Anpassung an molare Reinstoffvolumina . . . . .	110
6.5.6	Korrelationsgüte . . . . .	114
6.5.7	Vorhersagegüte . . . . .	115
6.5.8	Variation der Temperaturabhängigkeit . . . . .	116
6.5.9	Anpassung an molare Mischungsvolumina . . . . .	117
6.5.10	Schlußfolgerung und Ausblick . . . . .	119
<b>7</b>	<b>Vorhersage kritischer Größen durch Künstliche Neuronale Netze</b>	<b>121</b>
7.1	Korrelationsmethoden . . . . .	121
7.2	Inkrementenmethoden . . . . .	122
7.3	Vorhersage durch Künstliche Neuronale Netze . . . . .	123
7.3.1	Datenaufbereitung . . . . .	124
7.3.2	Auswahl der Netze . . . . .	127
7.3.3	Resultate bei Berücksichtigung einer Ausgabegröße . . . . .	128
7.3.4	Resultate bei Berücksichtigung dreier Ausgabegrößen . . . . .	129
7.4	Ausblick . . . . .	132
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>133</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>134</b>
<b>A</b>	<b>Verdampfungsenthalpien, Molvolumina</b>	<b>147</b>
A.1	Gruppeneinteilung für EBGVAP und VBGCM . . . . .	147
A.2	Neu angepaßte UNIVAP-Parameter für $\Delta h_v$ . . . . .	153
A.3	EBGVAP-Parameter für $\Delta h_v$ . . . . .	155
A.4	mod. Nitta-Chao-Parameter für $v$ . . . . .	157
A.5	VBGCM-Parameter für $v$ . . . . .	158

---

<b>B Messungen: Reinstoffdichten, Gemischdichten und Exzeßvolumina</b>	<b>159</b>
B.1 Kalibrierdichten von <i>n</i> -Hexan [Span99] . . . . .	159
B.2 Kalibrierdichten von Wasser [Wagn99] . . . . .	159
B.3 Reinstoffdichten (DMA 602) bei $p=0.1$ MPa . . . . .	160
B.4 Gemischdichten / Exzeßvolumina (DMA 602) . . . . .	160
B.5 Reinstoffdichten (DMA 512 p) . . . . .	194
B.6 Gemischdichten und Exzeßvolumina (DMA 512 p) . . . . .	194
<b>C VBGCM: Partielle Ableitungen in Gleichung (6.17)</b>	<b>219</b>
<b>D Kritische Größen</b>	<b>221</b>
D.1 Inkrementenmethoden nach CONSTANTINOU und GANI für $T_c$ , $p_c$ und $v_c$	221
D.2 Gruppeneinteilung nach CONSTANTINOU+GANI . . . . .	222
<b>E Rechnerausstattung</b>	<b>223</b>



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Anzahl existierender Substanzen seit 1966 [CAS99] . . . . .	1
2.1	Klassifizierung des Begriffs Optimierung . . . . .	12
2.2	Aufbau eines (3-4-4-2)-NN mit Rückkopplung und <i>shortcut</i> -Verbindung . . . . .	19
3.1	Schematischer Ablauf einer (2,4)-ES mit intermediärer Rekombination und 2-dimensionaler Schrittweite in $\mathbb{R}^2$ . . . . .	25
3.2	Algorithmus einer verschachtelten Evolutionsstrategie . . . . .	29
3.3	Typische Sprungprozession einer verschachtelten Evolutionsstrategie . . . . .	31
3.4	Lösungsraum der Umgebung von $M_1$ bis $M_5$ . . . . .	33
3.5	Lösungsraum der Umgebung von $M_6$ und $M_7$ . . . . .	33
3.6	Unterraum des mod. UNIFAC-Testsystems . . . . .	38
3.7	Unterraum des EBGCM-Testsystems . . . . .	39
3.8	Konvergenzgeschwindigkeiten diverser Algorithmen . . . . .	41
4.1	Hauptgruppenwechselwirkungsmatrix EBGVAP mit modifizierter Gruppeneinteilung nach WU und SANDLER . . . . .	55
4.2	Lösungsraum der Anpassung $CH_4 \leftrightarrow CH_4$ (UNIVAP) . . . . .	59
4.3	Lösungsraum der Anpassung $CH_4 \leftrightarrow CH_4$ (EBGVAP) . . . . .	60
4.4	Unterraum der Anpassung $CH_3 \leftrightarrow CH_3$ / $CH_3 \leftrightarrow CH_2$ / $CH_2 \leftrightarrow CH_2$ (UNIVAP) . . . . .	61
4.5	Unterraum der Anpassung $CH_3 \leftrightarrow CH_3$ / $CH_3 \leftrightarrow CH_2$ / $CH_2 \leftrightarrow CH_2$ (EBGVAP) . . . . .	61
4.6	Korrelationsabweichung ausgewählter Kohlenwasserstoffe . . . . .	66

4.7	Korrelation von $n$ -Propan, $n$ -Hexan und Benzol . . . . .	67
4.8	Struktur eines (4-4-1) feed-forward-Netzes mit 25 Verbindungen . . . . .	75
4.9	Korrelation und Vorhersage von Ethan (3HG) . . . . .	77
4.10	Korrelation und Vorhersage von Ethan (5HG) . . . . .	77
5.1	Aufbau der Meßapparatur DMA 60/602 – SP 3 . . . . .	86
5.2	Dichtekorrektur für DMA 602 aufgrund des Viskositätseinflusses . . . . .	90
5.3	Literaturvergleich DMA 602 ( $T=298.15\text{ K}$ , $p=0.1\text{ MPa}$ ) . . . . .	93
5.4	Reproduzierbarkeit DMA 602 ( $T=298.15\text{ K}$ , $p=0.1\text{ MPa}$ ) . . . . .	94
5.5	$v^E$ von 1,2-Ethandiol / Wasser bei $p=0.1\text{ MPa}$ . . . . .	94
5.6	Aufbau der Meßapparatur DMA 60/512 p . . . . .	95
5.7	Meßzellenvergleich: 1,2-Propandiol / Wasser (288.15 K, 0.1 MPa) und 1,2-Butandiol / Wasser (308.15 K, 0.1 MPa) . . . . .	99
5.8	Druckabhängigkeit $v^E$ bei 1,2-Butandiol (1) / Wasser (2) . . . . .	100
6.1	Nullstellensuche für Ethan ( $T=260\text{ K}$ , $p=1.5\text{ MPa}$ ) . . . . .	109
6.2	Hauptgruppenwechselwirkungsmatrix VBGCM mit modifizierter Gruppeneinteilung nach WU und SANDLER . . . . .	112
6.3	Korrelation von 2-Propanol und 1-Chlornaphthalin ( $p=0.1\text{ MPa}$ ) . . . . .	115
6.4	Korrelation von $n$ -Hexan ( $T=298.15\text{ K}$ ) . . . . .	115
6.5	$v_M$ -Korrelation von $n$ -Undecan / $n$ -Heptan . . . . .	118
6.6	$v^E$ -Korrelation von $n$ -Undecan / $n$ -Heptan . . . . .	119
7.1	Hauptgruppenabdeckung der 197 herangezogenen $T_c$ -Daten bei Verwendung einer modifizierten Gruppeneinteilung nach WU und SANDLER . . . . .	125
7.2	Hauptgruppenabdeckung der 141 herangezogenen $p_c$ -Daten bei Verwendung einer modifizierten Gruppeneinteilung nach WU und SANDLER . . . . .	126
7.3	Hauptgruppenabdeckung der 116 herangezogenen $v_c$ -Daten bei Verwendung einer modifizierten Gruppeneinteilung nach WU und SANDLER . . . . .	126
7.4	Struktur eines verwendeten (5-4-3) <i>feed-forward</i> -Netzes zur simultanen Präsentation von $T_c$ -, $p_c$ - und $v_c$ -Mustern . . . . .	128
7.5	Overtraining der $p_c$ -Daten eines (8-20-3)-NN . . . . .	131



---

# Tabellenverzeichnis

3.1	Lokale Minima des Regressionsproblems in $\mathbb{R}^2$ . . . . .	32
3.2	Deterministische Algorithmen zur nichtlinearen Regression in $\mathbb{R}^2$ . . . . .	34
3.3	Evolutionstrategien zur nichtlinearen Regression in $\mathbb{R}^2$ . . . . .	35
3.4	Strategienvergleich bei nichtlinearer Regression in $\mathbb{R}^6$ . . . . .	39
3.5	Strategienvergleich bei nichtlinearer Regression in $\mathbb{R}^{18}$ . . . . .	42
3.6	Strategienvergleich bei nichtlinearer Regression in $\mathbb{R}^{36}$ . . . . .	43
4.1	Initialisierungsintervalle für UNIVAP / EBGVAP . . . . .	62
4.2	Anpassungsergebnisse UNIVAP / EBGVAP (modifizierte Gruppeneinteilung nach WU und SANDLER) . . . . .	63
4.3	Anpassungsergebnisse UNIVAP / EBGVAP (ursprüngliche Gruppeneinteilung nach WU und SANDLER) . . . . .	65
4.4	Vorhersagen mit EBGVAP . . . . .	68
4.5	Variation der Temperaturabhängigkeit für EBGVAP . . . . .	69
4.6	Beispielhafte Generierung der Eingabeeinheiten eines Neuronalen Netzes unter Verwendung des Gruppenbeitragsprinzips . . . . .	72
4.7	Anzahl herangezogener $\Delta h_v$ -Daten (3 Hauptgruppen) . . . . .	73
4.8	Anzahl herangezogener $\Delta h_v$ -Daten (5 Hauptgruppen) . . . . .	73
4.9	MAF / kJ/mol aller Datensets (3 Hauptgruppen) . . . . .	75
4.10	MAF / kJ/mol aller Datensets (5 Hauptgruppen) . . . . .	76
5.1	Zur Dichtemessung verwendete Reinstoffe . . . . .	80
5.2	Dynamische Viskositäten $\eta$ / mPa s relevanter Reinstoffe . . . . .	90
5.3	Gesamtfehler der Dichtemessung mit der DMA 602 . . . . .	92

---

5.4	Gesamtfehler der Dichtemessung mit der DMA 512 p . . . . .	98
6.1	Anpassungsergebnisse ( $v$ ) Nitta-Chao / VBGCM (modifizierte Gruppeneinteilung nach WU und SANDLER) . . . . .	113
6.2	Initialisierungsintervalle (NITTA, mod. NITTA und VBGCM) . . . . .	114
6.3	Vorhersagen mit VBGCM . . . . .	116
6.4	Variation der Temperaturabhängigkeit für VBGCM . . . . .	117
6.5	Anpassungsergebnisse ( $v^E$ ) Nitta-Chao / VBGCM (modifizierte Gruppeneinteilung nach WU und SANDLER) . . . . .	117
7.1	Einteilung kritischer Daten zum Training und zur Generalisierung Neuroner Netze in Abhängigkeit der Ausgabegröße . . . . .	127
7.2	Ergebnisse Neuroner Netze mit einer Ausgabegröße . . . . .	129
7.3	Ergebnisse Neuroner Netze mit drei Ausgabegrößen . . . . .	130
7.4	Vergleich trainierter Netze mit einer Inkrementenmethode . . . . .	131

# Formelzeichen

## Lateinische Formelzeichen

$-$	/ -	Symbol für den Verzicht einer Rekombination
$a$	/ -	Individuum einer Evolutionsstrategie
$a$	/ -	Aktivierungszustand eines Neurons
$a$	/ -	Anzahl bereits angepaßter Wechselwirkungskombinationen
$a$	/ -	Parameter des EBGVAP-Modells
$a$	/ K	Parameter des UNIVAP-Modells
$a$	/ K	Koeffizient des temperaturabhängigen Hartschalenvolumens
$A$	/ $\text{m}^3 \text{s}^2 \text{kg}^{-1}$	Apparatekonstante des Biegeschwingers
$b$	/ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	Parameter des EBGVAP-Modells
$b$	/ -	Parameter des UNIVAP-Modells
$b$	/ -	Anzahl an Bias-Neuronen eines Neuronalen Netzes
$B$	/ $\text{s}^2$	Apparatekonstante des Biegeschwingers
$B$	/ $[B]$	Betragsmäßig max. Spanne eines Exzeßgrößendatensatzes
$c$	/ $\text{K}^{-2}$	Parameter des UNIVAP- und EBGVAP-Modells
$c$	/ $\text{kg s}^{-1}$	Federkonstante des Biegeschwingersystems
$c$	/ -	Externer Freiheitsgrad
$c$	/ -	Konstante des Evolutionsstrategie-Mutationsfaktors
$d$	/ -	Symbol für diskrete bisexuelle Rekombination
$E$	/ J	Energie, Gitterenergie
$f$	/ -	Zielfunktionsauswertung der Objektvariablen
$f$	/ $\text{s}^{-1}$	Eigenfrequenz des Biegeschwingers
$g$	/ -	Verallgem. intermediäre bisexuelle Rekombination
$g$	/ -	Gewichtungsfaktor eines Fehlerkriteriums
$g$	/ $\text{J mol}^{-1}$	molare freie Enthalpie
$g$	/ -	Kombinatorischer Faktor
$\bar{g}$	/ $\text{J mol}^{-1}$	partielle molare freie Enthalpie
$G$	/ J	freie Enthalpie

---

$G$	/ -	Verallgem. intermediäre panmiktische Rekombination
$h$	/ $\text{J kg}^{-1}$	spezifische Enthalpie
$h$	/ $\text{J mol}^{-1}$	molare Enthalpie
$H$	/ $\text{J}$	Enthalpie
$i$	/ -	Intermediäre bisexuelle Rekombination
$I$	/ -	Intermediäre panmiktische Rekombination
$I$	/ -	Menge aller Individuen
$I$	/ $[I]$	Eingabegröße eines Neuronalen Netzes
$k$	/ $\text{J K}^{-1}$	Stefan-Boltzmann-Konstante
$K$	/ -	Anzahl der Kontakte einer Strukturgruppe
$m$	/ $\text{g}$	Masse
$m$	/ -	Mutationsoperator
$m$	/ -	Anzahl der Neuronen einer Eingabeschicht
$M$	/ $\text{g mol}^{-1}$	Molmasse
$N$	/ -	Normalverteilte Zufallszahl
$N$	/ $\text{mol}^{-1}$	Avogadro-Konstante
$N$	/ $\text{mol}$	Anzahl der Moleküle
$N$	/ -	Anzahl der Strukturgruppenpaare
$N$	/ -	Anzahl der Komponenten eines Gemischs
$N$	/ -	Anzahl der Datensätze / Anzahl der Datenpunkte
$n$	/ -	Anzahl der Datenpunkte
$n$	/ -	Anzahl der Objektvariablen
$n$	/ -	Anzahl der Neuronen einer versteckten Schicht
$n$	/ -	Anzahl der Strukturgruppen in einem Molekül
$n$	/ $\text{mol}$	Stoffmenge
$o$	/ $[o]$	Ausgabe des Neurons eines Neuronalen Netzes
$p$	/ $\text{Pa}$	Druck
$p$	/ -	Parameter (Objektvariable)
$P$	/ -	Population einer Evolutionsstrategie
$Q$	/ -	Relative van der Waals'sche Oberfläche
$Q$	/ -	Konfigurable Verteilungsfunktion
$\overline{Q}$	/ -	Mittlerer energetischer Wechselwirkungskoeffizient
$r$	/ -	Rekombinationsoperator
$r$	/ -	Glied der Rotationsmatrix $R(\alpha_{kl})$
$R$	/ -	Relatives van der Waals'sches Hartschalenvolumen
$R$	/ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	Universelle Gaskonstante
$R$	/ -	Rotationsmatrix für Korrelation

---

$\mathcal{R}$	/ -	Menge aller reellen Zahlen
$s$	/ -	Selektionsoperator
$s$	/ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	molare Entropie
$t$	/ -	Generation einer Evolutionsstrategie
$t$	/ -	Muster eines Neuronalen Netzes
$t$	/ $^{\circ}\text{C}$	Temperatur
$u$	/ $\text{J kg}^{-1}$	spezifische innere Energie
$T$	/ $\text{K}$	absolute Temperatur
$T$	/ $\text{s}$	Schwingungsdauer
$u$	/ $\text{J mol}^{-1}$	energetische Wechselwirkung
$v$	/ $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	molares Volumen
$V$	/ $\text{cm}^3$	Volumen
$w$	/ $\text{g g}^{-1}$	Massenanteil
$w$	/ $[w]$	Gewicht einer neuronalen Netzverbindung
$w$	/ $\text{J mol}^{-1}$	Austauschenergie zwischen zwei Strukturgruppen
$x$	/ $\text{mol mol}^{-1}$	Molanteil
$x$	/ -	Exponent einer Strukturoptimierung
$X$	/ -	Molanteil einer Strukturgruppe
$y$	/ -	Experimenteller Wert bei Regression
$y$	/ -	Exponent einer Strukturoptimierung
$\hat{y}$	/ -	beliebiges Modell bei Regression
$z$	/ -	Anzahl an Ausgabeeinheiten eines Neuronalen Netzes
$z$	/ -	Faktor der Dichtekorrektur aufgrund der Probenviskosität
$z$	/ -	Koordinationszahl
$z$	/ -	Anzahl gleichzeitig angepaßter Wechselwirkungen

## Griechische Formelzeichen

$\alpha$	/ rad	Rotationswinkel bei Korrelation
$\alpha$	/ -	Momentumwert des Backpropagation-Verfahrens
$\beta$	/ rad	Schrittweite für Rotationswinkelmutation
$\varepsilon$	/ K	Gruppenverdampfungsenthalpiefaktor
$\varepsilon$	/ J mol <sup>-1</sup>	Gruppenwechselwirkungsparameter für VBGCM
$\eta$	/ Pa s	kinematische Viskosität
$\eta$	/ -	Lernrate des Backpropagation-Verfahrens
$\eta$	/ -	dimensionslose Dichte
$\gamma$	/ -	Anzahl Generationsschritte
$\gamma$	/ -	Aktivitätskoeffizient
$\Gamma$	/ -	Abbruchkriterium einer Evolutionsstrategie
$\Gamma$	/ -	Gruppenaktivitätskoeffizient
$\Delta h_v$	/ J mol <sup>-1</sup>	molare Verdampfungsenthalpie
$\delta$	/ -	Aktivierungsdifferenz im Backpropagation-Verfahren
$\kappa$	/ -	Konstante
$\lambda$	/ -	Anzahl Nachkommen in einer Population
$\mu$	/ -	Anzahl Eltern in einer Population
$\mu$	/ J mol <sup>-1</sup>	Chemisches Potential
$\nu$	/ -	Anzahl Strukturgruppen
$\omega$	/ -	azentrischer Faktor
$\varphi$	/ J mol <sup>-1</sup>	Wechselwirkungsenergie zwischen Molekülen
$\phi$	/ J mol <sup>-1</sup>	Wechselwirkungsenergie zwischen Gruppen
$\Phi$	/ -	Bewertungsoperator bei Evolutionsstrategien
$\Psi$	/ -	Wechselwirkungsterm
$\Psi$	/ -	Zellenverteilungsfunktion
$\rho$	/ kg m <sup>-3</sup>	Dichte
$\tau$	/ -	Konstante eines Mutationsfaktors
$\sigma$	/ [ $\sigma$ ]	Standardabweichung (Schrittweite)
$\sigma$	/ S m <sup>-1</sup>	spezifische Leitfähigkeit
$\sigma$	/ N m <sup>-1</sup>	Oberflächenspannung
$\sigma$	/ J mol <sup>-1</sup>	Chemische Assoziationsenergie
$\Theta$	/ -	Oberflächenanteil einer Strukturgruppe
$\Theta$	/ -	Schwellenwert eines neuronalen Netzes

**Indizes hochgestellt**

$l$	Abwandlung einer Größe
$*$	auf das globale Optimum bezogene Größe
$*$	auf die Hartschale bezogene Größe
$C$	kombinatorischer Anteil
$E$	Exzeßgröße
$(i)$	reine Komponente
$id$	ideal
$R$	residueller Anteil

**Indizes tiefgestellt**

$0$	Referenzzustand
$0$	auf den globalen Faktor bezogene Größe
$A$	auf das Molekül $A$ bezogene Größe
$ber$	berechnet
$c$	auf den kritischen Punkt bezogene Größe
$C$	auf das Kohlenstoffatom bezogene Größe
$exp$	experimentell
$ges$	gesamt
$i, j$	Komponente, Untergruppe
$I, J$	Molekül
$k, m$	Achsenbezeichnung der Rotationswinkel
$k, m$	Untergruppe
$K, M$	Hauptgruppe
$n$	auf einen Nennwert bezogene Größe
$k$	auf eine Kalibrierung bezogene Größe
$m$	auf ein Mol bezogene Größe
$M$	auf eine Mischung bezogene Größe
$n$	auf einen Nennwert bezogene Größe
$r$	reduzierte Größe
$s$	auf den Siedepunkt bezogene Größe
$s$	auf den Sättigungszustand bezogene Größe
$s$	auf den Biegeschwinger bezogene Größe
$s$	auf den Start einer Evolutionsstrategie bezogene Größe
$\alpha$	auf Korrelationswinkel bezogene Größe
$\sigma$	auf die Standardabweichung (Schrittweite) bezogene Größe

**Konstanten**

$k = 1.380662 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	Boltzmannkonstante
$N = 6.022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Avogadrozahl
$R = 8.31441 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Universelle Gaskonstante
$\pi = 3.141592654$	Kreiszahl
$\kappa = 0.7$	Konstante
$A_{ws} = 3.161 \cdot 10^9 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	Proportionalitätskonstante
$A_{\text{Bondi}} = 2.5 \cdot 10^9 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	Bezugsfläche nach BONDİ
$v_{\text{Bondi}} = 15.17 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	Bezugsvolumen nach BONDİ