

**Zur Ermittlung und rechnerischen Überprüfung
thermodynamischer Daten
aus experimentell gefundenen Werten, 12. Mitt.¹:**

Ein Programm zum Ausgleich von Dampfdruckdaten

Von

O. Wolfbauer und F. Göllles

Aus dem Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik der Technischen Hochschule in Graz und aus dem Institut für Pharmakognosie der Universität Graz

(Eingegangen am 9. Oktober 1969)

Es wird ein Rechenprogramm zur Ermittlung der Konstanten der Dampfdruckgleichung nach *van Laar* beschrieben. Als Ausgleichsbedingung kann sowohl die kleinste Summe der Quadrate der absoluten, wie auch der relativen Fehler benützt werden. Das Programm wurde in FORTRAN IV für die UNIVAC-490 des Rechenzentrums Graz erstellt*.

Determination and Verification by Calculation of Thermodynamic Data from Experimentally Obtained Values, XII: A Computer Program for the Calculation of Vapor Pressure Parameters

A computer program for the calculation of the parameters of the *van Laar* vapor-pressure equation is presented. A least square approach of the absolute or of the relative deviations can be used.

Bei der Berechnung von Dampf—Flüssigkeits-Gleichgewichten ist eine genaue Kenntnis der Dampfdrücke der reinen Komponenten unerlässlich. Diese Dampfdrücke werden, um für die Verwendung am Rechner geeignet zu sein, in Form von Dampfdruckgleichungen mit empirisch bestimmten Parametern dargestellt. In der Literatur wurde eine große Zahl derartiger Beziehungen vorgeschlagen. Hier soll ein Programm zum

* Interessenten steht das Programm auf Anfrage zur Verfügung.

¹ 1.—6. Mitt.: *F. Göllles*, Mh. Chem. **92**, 981 (1961); **93**, 191, 201 (1962); **94**, 1108 (1963); **96**, 1656 (1964); **95**, 1366 (1965); 7.—9. Mitt.: *F. Göllles* und *A. Höpfner*, Mh. Chem. **97**, 368, 911 (1966); **99**, 230 (1968); 10. und 11. Mitt.: *F. Göllles* und *O. Wolfbauer*, Mh. Chem. **99**, 1814 (1968); **100**, 688 (1969).

Ausgleich von Dampfdruckdaten nach der Dampfdruckgleichung von *Van Laar*²

$$\ln P = C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 T + C_4 \ln T, \quad (1)$$

wie sie von *Prausnitz* et al.³ verwendet wird, beschrieben werden. In dem zitierten Werk ist auch ein Programm zur Bestimmung der Parameter dieser Gleichung aus experimentellen Daten angeführt. Es beruht darauf, daß der Parameter C_4 iterativ verändert wird, wobei jeweils die Bestimmung der übrigen Parameter auf einen Ausgleich durch eine Parabel 2. Ordnung zurückgeführt wird, wie im folgenden kurz zitiert sei.

Wenn man setzt

$$P_T = (\ln P - C_4 \ln T) T = C_1 T + C_2 + C_3 T^2, \quad (2)$$

so läßt sich die Bestimmung von C_1 bis C_3 bei festgehaltenem C_4 nach der Bedingung

$$\sum (P_{T, \text{exp}} - P_{T, \text{calc}})^2 = \sum \Delta P_T^2 = \text{Min!} \quad (3)$$

direkt als Ausgleich durch eine Parabel 2. Ordnung durchführen. (Auch im folgenden soll Δ stets die Abweichung zwischen dem exper. und dem ber. Wert bedeuten. Summiert wird jeweils über alle Meßpunkte.)

Die Suche nach dem besten Wert für C_4 erfolgt nach der Bedingung

$$\sum \left(\frac{\Delta P}{P} \right)^2 = \text{Min!} \quad (4)$$

Dieses Programm ist jedoch mit einigen Nachteilen behaftet:

a) C_4 wird durch Iteration bestimmt; dies ist sowohl hinsichtlich der Rechenzeit, wie auch hinsichtlich der Einfachheit des Programms von Nachteil.

b) Die Ausgleichsbedingungen (3) für die Bestimmung von C_1 bis C_3 und (4) für die Bestimmung von C_4 sind nicht identisch; darin liegt eine gewisse mathematische Inkonsistenz.

c) Da bei dem häufig verwendeten Quecksilbermanometer der absolute Fehler unabhängig vom Meßwert ist, wäre es wünschenswert, auch nach der Bedingung

$$\sum \Delta P^2 = \text{Min!} \quad (5)$$

ausgleichen zu können.

Da jedoch Gl. (1) linear in den Parametern ist, läßt sich unmittelbar ein Gleichungssystem zur Bestimmung der Parameter angeben, wie im folgenden sowohl für den Ausgleich nach dem kleinsten mittleren relati-

² *J. J. van Laar*, „Die Zustandsgleichung“, Leipzig 1924.

³ *J. M. Prausnitz*, „Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria“, Prentice Hall, 1967.

ven Fehler als auch für den Ausgleich nach dem kleinsten mittleren absoluten Fehler gezeigt wird (s. z. B.⁴).

1. Ausgleich nach dem kleinsten mittleren relativen Fehler

Hier gilt die Ausgleichsbedingung (4). Sie läßt sich auf Grund der Beziehung

$$d \ln P = \frac{dP}{P} \quad (6)$$

näherungsweise umformen zu

$$\sum (\Delta \ln P)^2 = \text{Min!} \quad (7)$$

Setzt man hierin Gl. (1) ein, so erhält man

$$\sum \left[C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 T + C_4 \ln T - \ln P_{exp} \right]^2 = \text{Min!} \quad (8)$$

Durch Differenzieren nach dem Parametern und Nullsetzen erhält man ein Gleichungssystem zur Bestimmung der Parameter

$$C_1 G_{i1} + C_2 G_{i2} + C_3 G_{i3} + C_4 G_{i4} = D_i \quad i = 1 \div 4 \quad (9)$$

Die Koeffizienten dieser Gleichungen ergeben sich aus den Beziehungen

$$G_{ij} = \sum \Psi_i \Psi_j \quad i = 1 \div 4, \quad j = 1 \div 4 \quad (10)$$

$$D_i = \sum \Psi_i \ln P_{exp} \quad i = 1 \div 4, \quad (11)$$

wobei zur Abkürzung gesetzt wurde:

$$\Psi_1 = 1 \quad (12)$$

$$\Psi_2 = \frac{1}{T} \quad (13)$$

$$\Psi_3 = T \quad (14)$$

$$\Psi_4 = \ln T. \quad (15)$$

Die Lösung des Gleichungssystems (9) wurde nach der *Gaußschen* Eliminationsmethode (z. B.⁴) durchgeführt. Da dieses Verfahren relativ anfällig auf Rundungsfehler ist, erwies es sich als notwendig, für diesen Teil der Rechnung Gleitkommazahlen doppelter Genauigkeit (DOUBLE PRECISION) zu verwenden. Wo diese nicht zur Verfügung stehen, ist ein anderes Lösungsverfahren für das Gleichungssystem (9) heranzuziehen.

⁴ L. Lapidus, „Digital Computation for Chemical Engineers“, McGraw Hill, 1962.

In Tab. 1 ist der Ausgleich von Dampfdruckdaten für Butan (entnommen aus³⁾) gezeigt. Es ergibt sich ein mittlerer relativer Fehler von 0,000429, was etwas besser ist als in³; der mittlere absolute Fehler beträgt 0,006554 atm.

2. Ausgleich nach dem kleinsten mittleren absoluten Fehler

In diesem Fall gilt die Ausgleichsbedingung (5). Sie läßt sich auf Grund von Gl. (6) näherungsweise umformen zu

$$\sum (P_{\text{exp}} \Delta \ln P)^2 = \text{Min!} \quad (16)$$

Auf Grund dieser Bedingungen erhält man für die Koeffizienten des Gleichungssystems (9)

$$G_{ij} = \sum P_{\text{exp}}^2 \Psi_i \Psi_j \quad i = 1 \div 4 \quad j = 1 \div 4 \quad (17)$$

$$D_i = \sum P_{\text{exp}}^2 \Psi_i \ln P_{\text{exp}} \quad i = 1 \div 4. \quad (18)$$

Im übrigen erfolgt die Rechnung völlig analog zu der vorhin beschriebenen.

Die Dampfdruckdaten für Butan wurden auch nach diesem Verfahren ausgeglichen; die Ergebnisse sind ebenfalls in Tab. 1 den experimentellen Werten gegenübergestellt. Auch hier ist die Übereinstimmung als sehr gut zu bezeichnen.

Tabelle 1. Ausgleich von Dampfdruckdaten für Butan
(T in °K, P in atm)

Exper. Werte		Ausgleich nach dem relativen Fehler			Ausgleich nach dem absoluten Fehler		
T	P_{exp}	P_{calc}	ΔP	$\frac{\Delta P}{P_{\text{calc}}}$	P_{calc}	ΔP	$\frac{\Delta P}{P_{\text{calc}}}$
292,93	2,0414	2,0402	— 0,0011	— 0,00056	2,0353	— 0,0060	— 0,00296
302,21	2,7218	2,7229	0,0011	0,00040	2,7200	— 0,0018	— 0,00067
309,82	3,4023	3,4038	0,0015	0,00043	3,4026	0,0003	0,00009
316,32	4,0827	4,0822	— 0,0005	— 0,00013	4,0825	— 0,0002	— 0,00005
322,09	4,7632	4,7665	0,0032	0,00070	4,7680	0,0048	0,00102
327,21	5,4437	5,4434	— 0,0002	— 0,00004	5,4459	0,0022	0,00041
331,87	6,1241	6,1204	— 0,0038	— 0,00061	6,1235	— 0,0006	— 0,00010
336,21	6,8046	6,8059	0,0014	0,00020	6,8095	0,0050	0,00073
345,71	8,5057	8,5059	0,0002	0,00002	8,5098	0,0041	0,00048
353,87	10,2069	10,2026	— 0,0043	— 0,00042	10,2059	— 0,0010	— 0,00010
361,09	11,9080	11,9023	— 0,0057	— 0,00048	11,9043	— 0,0037	— 0,00031
367,59	13,6091	13,6036	— 0,0055	— 0,00041	13,6039	— 0,0052	— 0,00039
373,54	15,3103	15,3119	0,0016	0,00010	15,3103	0,0000	0,00000
378,98	17,0114	17,0069	— 0,0045	— 0,00027	17,0035	— 0,0079	— 0,00047
384,09	18,7126	18,7206	0,0080	0,00043	18,7154	0,0028	0,00015
388,82	20,4137	20,4162	0,0024	0,00012	20,4095	— 0,0042	— 0,00020
394,26	22,4823	22,5018	0,0195	0,00087	22,4939	0,0116	0,00052
425,17	37,4299	37,4162	— 0,0137	— 0,00037	37,4286	— 0,0013	— 0,00004
Mittlere Fehler			0,0065	0,00043		0,0046	0,00082