

Za teploty 331 K jsme měřili tlak SF₆ v nádobě o objemu 2 dm³. Získali jsme následující závislost absolutního tlaku na látkovém množství plynu v nádobě:

n	p
0.3145 mol	4.177 bar
0.6119 mol	7.86 bar
0.9636 mol	11.9 bar
1.372 mol	16.17 bar
1.768 mol	19.91 bar

Vypočtete druhý viriálový koeficient B za teploty 331 K a fugacitní koeficient za téže teploty a tlaku 17 bar.

Bonus (+10 bodů) Která hodnota je zatížena menší chybou? Proč?

Návod – viriálový koeficient. Z tlakového viriálového rozvoje

$$V_m = \frac{RT}{p} + B \quad (1)$$

dostaneme, že funkce

$$B^*(p) = V_m - \frac{RT}{p} \quad (2)$$

konverguje pro $p \rightarrow 0$ k druhému viriálovému koeficientu B .

Vyneste proto (pomocí vhodného softwaru, případně na čtverečkovaný papír) závislost $B^*(p)$, kde V_m v rovnici (2) je ovšem $V_m = V/n$. Pak proložte přímkou nebo hladkou křivku danými body a stanovte limitu $B^*(p \rightarrow 0) = B$. Prokládat můžete od ruky. Uvědomte si, že data jsou zatížena konstantní nejistotou v měření tlaku, ale vzhledem k dělení tlakem je nejistota výrazu (2) větší pro menší tlaky, což znepříjemňuje extrapolaci. Prokládaná přímka či křivka nemusí procházet přesně všemi body, ale měla by být hladká s tím, že může spíše s nějakou nepřesností minout body pro nízký tlak.

Profesionální možnosti (nevyžadovanou v této úloze) je použít metodu nejmenších čtverců a nafitovat $B^*(p)$ na vhodný vzorec (zde stačí lineární funkce, jindy by byla vhodná kvadratická funkce). Tím dostanete extrapolovanou $B(0) = B$ včetně odhadu nejistoty. V případě fitování dejte bodům váhu úměrnou kvadrátu tlaku (tj. standardní chyba σ bodu je nepřímo úměrná tlaku). **Příklad fitování v Excelu a LibreOffice.**

Návod – fugacitní koeficient. Pro fugacitní koeficient platí:

$$\ln \varphi = \int_0^p \left(\frac{V_m}{RT} - \frac{1}{p'} \right) dp' = \frac{1}{RT} \int_0^p B^*(p') dp'. \quad (3)$$

Integrál od 0 do $p = 17$ bar spočtete numericky, zde stačí lichoběžníkové pravidlo (jindy by bylo vhodné třeba Simpsonovo pravidlo).

Profesionálové mohou nafitovanou funkci $B^*(p)$ zintegrovat. Z rov. (3) pak dostanete $\ln \varphi$.