Řezníček Matouš 28. listopadu 2023/`fcha-3a-39`

Za teploty 346 K jsme měřili tlak SF_6 v nádobě o objemu 1 dm^3. Získali jsme následující závislost absolutního tlaku na látkovém množství plynu v nádobě:

n	p
0.1501 mol	4.187 bar
0.3005 mol	8.125 bar
0.4588 mol	12.01 bar
0.6269 mol	15.85 bar
0.8329 mol	20.19 bar

Vypočtěte druhý viriálový koeficient B za teploty 346 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

$$V_\mathrm{m} = \frac{RT}{p} + B \tag{1}$$

dostaneme, že funkce

$$B^*(p) = V_\mathrm{m} - \frac{RT}{p} \tag{2}$$

konverguje pro $p \to 0$ 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 $V_\mathrm{m} = V/n$. Pak proložte přímku nebo hladkou křivku danými body a stanovte limitu $B^*(p \to 0) = B$. 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 spíš s nějakou nepřesností minout body pro nízký tlak.

Profesionální možností (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 LibreOfficu.

Návod – fugacitní koeficient. Pro fugacitní koeficient platí:

$$\ln\varphi = \int_0^p \left(\frac{V_\mathrm{m}}{RT} - \frac{1}{p'}\right)\mathrm{d}p' = \frac{1}{RT}\int_0^p B^*(p')\mathrm{d}p'. \tag{3}$$

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 $\ln\varphi$.