

Za teploty 321 K jsme měřili tlak  $\text{SF}_6$  v nádobě o objemu  $5 \text{ dm}^3$ . Získali jsme následující závislost absolutního tlaku na látkovém množství plynu v nádobě:

$n$	$p$
0.7861 mol	4.042 bar
1.662 mol	8.194 bar
2.534 mol	11.98 bar
3.607 mol	16.18 bar
4.67 mol	19.87 bar

Vypočtete druhý viriálový koeficient  $B$  za teploty 321 K a fugacitní koeficient za téže teploty a tlaku 16 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 spíš 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  $\sigma$  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  $p = 16$  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  $\ln \varphi$ .