

```
to bar = -44.5
to dm3 = -44.5
to cm3/mol = -44.5
sigp=0.001[bar] = 0.001 [bar]
```

Za teploty

$T=(300+\text{rnd}(78))*1[\text{K}] = 363 [\text{K}]$  jsme měřili tlak  $\text{SF}_6$  v nádobě o objemu  
 $V=(1+\text{rnd}(5))*1[\text{L}] = 2 [\text{dm}^3]$ . Získali jsme následující závislost absolutního tlaku na látko-  
vém množství plynu v nádobě:  
 $T_c=318.7[\text{K}] = 318.7 [\text{K}]$   
 $p_c=3.76[\text{MPa}] = 37.6 [\text{bar}]$   
 $a=R*2*T_c**2.5/p_c/9/(\text{cbrrt}(2)-1) = 14.25 [\text{m}^5 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{0.5} \text{ mol}^{-2}]$   
 $b=(\text{cbrrt}(2)-1)/3*R*T_c/p_c = 61.06 [\text{cm}^3/\text{mol}]$   
 $\text{def RK}=R*T/(V_m-b)-a/\text{sqrt}(T)/V_m/(V_m+b) = (\text{defined})$

| $n$                                                                                                                                                                                                                                     | $p$ |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| $p=(0.38+0.04*\text{rnd}(0))*1[\text{MPa}] = 4.066 [\text{bar}]$<br>$V_m=\text{solve } V_m=R*T/p \text{ RK}-p = 7234 [\text{cm}^3/\text{mol}]$<br>$n=V/V_m = 0.2765 [\text{mol}]$<br>$p+\text{sigp}*\text{rnd}(1) = 4.065 [\text{bar}]$ |     |
| $p=(0.78+0.04*\text{rnd}(0))*1[\text{MPa}] = 7.919 [\text{bar}]$<br>$V_m=\text{solve } V_m=R*T/p \text{ RK}-p = 3620 [\text{cm}^3/\text{mol}]$<br>$n=V/V_m = 0.5524 [\text{mol}]$<br>$p+\text{sigp}*\text{rnd}(1) = 7.918 [\text{bar}]$ |     |
| $p=(1.18+0.04*\text{rnd}(0))*1[\text{MPa}] = 12.02 [\text{bar}]$<br>$V_m=\text{solve } V_m=R*T/p \text{ RK}-p = 2318 [\text{cm}^3/\text{mol}]$<br>$n=V/V_m = 0.8628 [\text{mol}]$<br>$p+\text{sigp}*\text{rnd}(1) = 12.02 [\text{bar}]$ |     |
| $p=(1.58+0.04*\text{rnd}(0))*1[\text{MPa}] = 16.01 [\text{bar}]$<br>$V_m=\text{solve } V_m=R*T/p \text{ RK}-p = 1689 [\text{cm}^3/\text{mol}]$<br>$n=V/V_m = 1.184 [\text{mol}]$<br>$p+\text{sigp}*\text{rnd}(1) = 16 [\text{bar}]$     |     |
| $p=(1.98+0.04*\text{rnd}(0))*1[\text{MPa}] = 19.9 [\text{bar}]$<br>$V_m=\text{solve } V_m=R*T/p \text{ RK}-p = 1318 [\text{cm}^3/\text{mol}]$<br>$n=V/V_m = 1.518 [\text{mol}]$<br>$p+\text{sigp}*\text{rnd}(1) = 19.9 [\text{bar}]$    |     |

Vypočtěte druhý viriálový koeficient  $B$  za teploty

$T = 363 [\text{K}]$  a fugacitní koeficient za téže teploty a tlaku

`p=1.6[MPa]+0.1[MPa]*rnd(3) = 17 [bar] .`

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

`B2=b-a/R/T**1.5 = -186.8 [cm3/mol]`

`Vm=solve Vm=R*T/p RK-p = 1578 [cm3/mol]`

`def Z=RK*Vm/R/T = (defined)`

`lnphi=ln(Vm/(Vm-b))+a/(R*T**(3/2)*b)*ln(Vm/(Vm+b))-ln(Z)+Z-1 = -0.1079`

`phi=exp(lnphi) = 0.8977`

**Návod – viriálový koeficient.** Z tlakového viriálového rozvoje

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

dostaneme, že funkce

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

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

Vyneste proto (pomocí vhodného softwaru, případně na čtverečkový papír) závislost  $\tilde{B}(p)$ , kde  $V_m$  v rovnici (2) je ovšem  $V_m = V/n$ . Pak proložte přímkou nebo hladkou křivku danými body a stanovte limitu  $\tilde{B}(p \rightarrow 0) = B$ . 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 zneprůjemňuje 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  $\tilde{B}(p)$  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:

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

Integrál od 0 do  $p =$

`p = 17 [bar]` spočtete numericky, zde stačí lichoběžníkové pravidlo (jindy by bylo vhodné třeba Simpsonovo pravidlo).

Profesionálové mohou nafitovanou funkci  $\tilde{B}(p)$  zintegrovat. Z rov. (3) pak dostanete  $\ln \varphi$ .