

```
to bar = -56.5
to dm3 = -56.5
to cm3/mol = -56.5
sigp=0.001[bar] = 0.001 [bar]
```

Za teploty

$T=(300+\text{rnd}(78))*1[\text{K}] = 377 [\text{K}]$  jsme měřili tlak  $\text{SF}_6$  v nádobě o objemu  
 $V=(1+\text{rnd}(5))*1[\text{L}] = 1 [\text{dm}^3]$ . Získali jsme následující závislost absolutního tlaku na látko-  
vém množství plynu v nádobě:

```
Tc=318.7[K] = 318.7 [K]
pc=3.76[MPa] = 37.6 [bar]
a=R**2*Tc**2.5/pc/9/(cbirt(2)-1) = 14.25 [m5 kg s-2 K0.5 mol-2]
b=(cbirt(2)-1)/3*R*Tc/pc = 61.06 [cm3/mol]
def RK=R*T/(Vm-b)-a/sqrt(T)/Vm/(Vm+b) = (defined)
```

| $n$                                                                                                                                            | $p$ |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <pre>p=(0.38+0.04*rnd(0))*1[MPa] = 4.082 [bar] Vm=solve Vm=R*T/p RK-p = 7504 [cm3/mol] n=V/Vm = 0.1333 [mol] p+sigp*rnd(1) = 4.081 [bar]</pre> |     |
| <pre>p=(0.78+0.04*rnd(0))*1[MPa] = 8.145 [bar] Vm=solve Vm=R*T/p RK-p = 3672 [cm3/mol] n=V/Vm = 0.2723 [mol] p+sigp*rnd(1) = 8.145 [bar]</pre> |     |
| <pre>p=(1.18+0.04*rnd(0))*1[MPa] = 11.82 [bar] Vm=solve Vm=R*T/p RK-p = 2473 [cm3/mol] n=V/Vm = 0.4043 [mol] p+sigp*rnd(1) = 11.82 [bar]</pre> |     |
| <pre>p=(1.58+0.04*rnd(0))*1[MPa] = 16.13 [bar] Vm=solve Vm=R*T/p RK-p = 1764 [cm3/mol] n=V/Vm = 0.567 [mol] p+sigp*rnd(1) = 16.13 [bar]</pre>  |     |
| <pre>p=(1.98+0.04*rnd(0))*1[MPa] = 20.03 [bar] Vm=solve Vm=R*T/p RK-p = 1383 [cm3/mol] n=V/Vm = 0.723 [mol] p+sigp*rnd(1) = 20.04 [bar]</pre>  |     |

Vypočtěte druhý viriálový koeficient  $B$  za teploty

$T = 377 [\text{K}]$  a fugacitní koeficient  $\varphi$  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?

**Bonus** (+20 bodů) Vypočtete kompresibilitní faktor  $z$  za stejných podmínek a porovnejte s  $\varphi$ .

```
B2=b-a/R/T**1.5 = -173.1 [cm3/mol]
```

```
Vm=solve Vm=R*T/p RK-p = 1664 [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 = -0.09572
```

```
phi=exp(lnphi) = 0.9087
```

```
Z = 0.9023
```

**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 čtverečkovaný papír) závislost  $\tilde{B}(p)$ , kde  $V_m$  v rovnici (2) je  $V_m = V/n$ . 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, ale pokud ji zvládnete, dostanete body navíc) je použít metodu nejmenších čtverců a nafitovat  $\tilde{B}(p)$  na vhodný vzorec (zde stačí lineární funkce, jindy by mohla být vhodná např. 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).

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

**Návod – kompresibilitní faktor.** Můžete zinterpolovat (graficky nebo numericky) přímo data z tabulky. Numericky vhodnější je interpolovat  $z = pV_m/RT$  v závislosti na  $p$ , případně  $\tilde{B}(p)$ , z něhož  $z$  spočtete. Platí  $z \approx \varphi$ ? Proč?