Kritična točka plina označava tlak i temperaturu iznad kojih se plin i tekućina sjedinjuju u tzv. superkritični fluid, tvar koja gustoćom odgovara tekućini, a ponašanjem plinu (I. Cvrtila, e-škola HKD). Ona je za pojedini plin određena iznosima T_c (kritična temperatura, u K), p_c (kritični tlak) i $V_{\mathrm{m,c}}$ (kritični molarni volumen). Ako je temperatura konstantna i jednaka kritičnoj, te ako tlak p plina gledamo kao funkciju molarnog volumena V_m, onda je za molarni volumen jednak kritičnom odgovarajuća točka $(V_{\mathrm{m,c}}, p_\mathrm{c})$ grafa istovremeno stacionarna i točka infleksije za funkciju $p = p(V_\mathrm{m})$.

Za realne plinove često se koristi van der Waalsova jednadžba stanja plina

$$p = \frac{RT}{V_\mathrm{m} - b} - \frac{a}{V_\mathrm{m}^2},$$

gdje su a i b konstante ovisne o vrsti plina. Za ugljikov dioksid one iznose $a = 3{,}610\,\mathrm{atm\,dm^6\,mol^{-2}}$ i $b = 4{,}290 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{dm^3\,mol^{-1}}$. Iznos opće plinske konstante je $R = 8{,}20574 \cdot 10^{-2}\,\mathrm{dm^3\,atm\,K^{-1}\,mol^{-1}}$.

(a) Koristeći gornju definiciju, za ugljikov dioksid uz pretpostavku da je opisan van der Waalsovom jednadžbom odredite iznose T_c, p_c i $V_{\mathrm{m,c}}$.

(b) Koliko iznosi prosječni tlak ugljikovog dioksida opisanog van der Waalsovom jednadžbom za raspon temperatura od 273,15 K do T_c, ako je molarni volumen konstantan i jednak $V_{\mathrm{m,c}}$?

Rješenje.
(a) Po definiciji je $p(V_{\mathrm{m,c}}) = p_\mathrm{c}$, $p'(V_{\mathrm{m,c}}) = 0$ i $p''(V_{\mathrm{m,c}}) = 0$.

Deriviramo p po V_m dva puta te gornje tri jednakosti daju sustav

$$\frac{RT_\mathrm{c}}{V_{\mathrm{m,c}} - b} - \frac{a}{V_{\mathrm{m,c}}^2} = p_\mathrm{c}, \tag{1}$$

$$-\frac{RT_\mathrm{c}}{(V_{\mathrm{m,c}} - b)^2} + \frac{2a}{V_{\mathrm{m,c}}^3} = 0, \tag{2}$$

$$\frac{2RT_\mathrm{c}}{(V_{\mathrm{m,c}} - b)^3} - \frac{6a}{V_{\mathrm{m,c}}^4} = 0. \tag{3}$$

Jednadžbe 2 i 3 možemo zapisati i u obliku

$$2a(V_{\mathrm{m,c}} - b)^2 = RT_\mathrm{c}\,V_{\mathrm{m,c}}^3, \tag{4}$$

$$3a(V_{\mathrm{m,c}} - b)^3 = RT_\mathrm{c}\,V_{\mathrm{m,c}}^4. \tag{5}$$

Podijelimo li jednakost 5 s jednakošću 4, dobijemo

$$\frac{3}{2}(V_{\mathrm{m,c}} - b) = V_{\mathrm{m,c}},$$

dakle je $V_{\mathrm{m,c}} = 3b$, što za ugljikov dioksid iznosi $1{,}287 \cdot 10^{-1}\,\mathrm{dm^3\,mol^{-1}}$. Uvrstimo li $V_{\mathrm{m,c}} = 3b$ u jednakost 4, dobijemo $2a \cdot 4b^2 = R\,T_{\mathrm{c}} \cdot 27b^3$, dakle je $T_{\mathrm{c}} = \frac{8a}{27b\,R}$. To za ugljikov dioksid iznosi $303{,}8\,\mathrm{K}$. Naposlijetku, uvrštavanje $V_{\mathrm{m,c}} = 3b$ i $T_{\mathrm{c}} = \frac{8a}{27b\,R}$ u jednadžbu 1 daje $p_{\mathrm{c}} = \frac{a}{27b^2}$, što za ugljikov dioksid iznosi $72{,}65\,\mathrm{atm}$.
(b) Traženi prosječni tlak je

$$\overline{p} = \frac{1}{T_{\mathrm{c}} - 273{,}15\,\mathrm{K}} \cdot \int_{273{,}15\,\mathrm{K}}^{T_{\mathrm{c}}} \left(\frac{R\,T}{V_{\mathrm{m,c}} - b} - \frac{a}{V_{\mathrm{m,c}}^2} \right) \mathrm{d}T =$$

$$= \frac{1}{30{,}70\,\mathrm{K}} \cdot \left(\frac{R\,T^2}{V_{\mathrm{m,c}} - b} - \frac{a\,T}{V_{\mathrm{m,c}}^2} \right) \Bigg|_{273{,}15\,\mathrm{K}}^{T_{\mathrm{c}}} = \frac{1}{30{,}70\,\mathrm{K}} \cdot \left(\frac{R\,(T_{\mathrm{c}}^2 - 273{,}15^2\,\mathrm{K}^2)}{V_{\mathrm{m,c}} - b} - \frac{a \cdot 30{,}70\,\mathrm{K}}{V_{\mathrm{m,c}}^2} \right) = \ldots$$

Langmuirova apsorpsijska izoterma je funkcijska ovisnost najveće (ravnotežne) količine adsorbirane tvari o tlaku (u plinskoj fazi) ili koncentraciji (u kapljevitoj fazi) na stalnoj temperaturi (Tehnički leksikon, 2007.). U jednom od čestih modela apsorpcije koristi se Langmuirova izoterma

$$V = V_{\max} \cdot \frac{K\,p}{1 + K\,p},$$

gdje su $V_{\max}$ i K konstante ovisne o plinu koji se adsorbira i adsorbensu. U jednom eksperimentu s adsorpcijom CO na aktivnom ugljenu dobivene su sljedeće vrijednosti:

p/kPa	13,3	40,0	66,7	93,3
V/mL	10,2	25,5	36,9	46,1

(a) (10) Izračunajte K i $V_{\max}$ za navedeni eksperiment.

(b) (10) Skicirajte graf polinoma stupnja 2 koji najbolje aproksimira ovisnost V o p za tlakove blizu 0.

Rješenje.
(a) Ovisnost V o p nije afina, pa ju treba linearizirati prije primjene metode najmanjih kvadrata:

$$V = V_{\max} \cdot \frac{K\,p}{1 + K\,p} \Leftrightarrow \frac{V}{V_{\max}} = \frac{K\,p}{1 + K\,p} \Leftrightarrow \frac{V_{\max}}{V} = \frac{1 + K\,p}{K\,p} = \frac{1}{K} \cdot \frac{1}{p} + 1,$$

dakle

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{K\,V_{\max}} \cdot \frac{1}{p} + \frac{1}{V_{\max}}.$$

Stavimo $x = \frac{\mathrm{kPa}}{p}$, $y = \frac{\mathrm{mL}}{V}$, $a = \frac{\mathrm{mL}}{K\,V_{\max}}$, $b = \frac{\mathrm{mL}}{V_{\max}}$. Iz zadanih podataka dobivamo $n = 4$ i

x_i	y_i	x_i^2	$x_i y_i$
0.07518797	0.09803922		
0.025	0.003921569		
0.01499250	0.02710027		
0.01071811	0.02169197		
$s_x = 0.12589859$	$s_y = 0.18604715$	$s_{x^2} = 0.00661788$	$s_{xy} = 0.00899056$

Pa je $a = 1.18059405$ i $b = 0.00935301$. Slijedi da je $V_{\max} = 1{,}07 \cdot 10^2\,\mathrm{mL}$ i $K = 7{,}92 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{kPa}^{-1}$.
(b) Potreban nam je Maclaurinov razvoj funkcije $V(p)$:

$$V = V_{\max} \cdot \frac{K\,p}{1 + K\,p} = V_{\max} \cdot \frac{-1 + 1 + K\,p}{1 + K\,p} = V_{\max} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + K\,p}\right) =$$

(koristimo geometrijski red s $x = K\,p$: $\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 + \ldots$ za $|x| < 1$)

$$= V_{\max} \cdot (1 - 1 + K\,p - K^2 p^2 + K^3 p^3 - \ldots) = V_{\max} K\,p - V_{\max} K^2 p^2 + \ldots,$$

što konvergira za $p < \frac{1}{K}$ (u našem eksperimentu za tlakove ispod $126\,\mathrm{kPa}$). Dakle, traženi polinom je

$$p \approx V_{\max} K\,p - V_{\max} K^2 p^2 = V_{\max} K\,p \cdot (1 - K\,p).$$

Graf je stoga dio parabole (u koordinatnom sustavu u kojem je os apscisa označena s p/kPa, a os ordinata s V/mL) koja prolazi kroz ishodište i točku $(K\,p, 0)$ i okrenuta je prema dolje, ali samo onaj dio te parabole koji je u prvom kvadrantu.