

**Punkt krytyczny funkcji różniczkowalnej**  $f(x)$  – dowolny punkt  $x$ , należący do jej dziedziny, w którym pierwsza pochodna przyjmuje wartość zero. Geometrycznie punkt krytyczny występuje zawsze, gdy nachylenie stycznej do wykres funkcji wynosi zero, tzn. styczna jest równoległa względem osi poziomej. Punkty krytyczne odgrywają ważną rolę podczas analizowania przebiegu funkcji rzeczywistych: punkt krytyczny funkcji może stanowić jej lokalne **minimum**, **maksimum** lub **punkt przegięcia** (punkt krytyczny, w którym zmienia się wklęsłość funkcji).

W wysokich temperaturach  $T$  izoterma  $P = f(V)$  van der Waalsa (vdW) jest funkcją wypukłą i monotonicznie malejącą. Jednak dla pewnej temperatury (tzw. **temperatura krytyczna**  $T_k$ ) izoterma posiada punkt przegięcia (z wypukłej staje się wklęsła).

Zapiszmy równanie vdW dla temperatury krytycznej  $T_k$

$$P = \frac{nRT_k}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

Z analizy matematycznej wiadomo, że w celu wyznaczenia punktu przegięcia wykresu funkcji należy rozwiązać układ dwóch równań:

$$\frac{dP}{dV} = 0$$

$$\frac{d^2P}{dV^2} = 0$$

Równanie vdW zapisujemy w alternatywnej postaci:  $P = nRT_k(V - nb)^{-1} - an^2V^{-2}$

$$\frac{dP}{dV} = -nRT_k(V - nb)^{-2} + 2an^2V^{-3} = 0$$

↓

$$RT_k(V - nb)^{-2} = 2anV^{-3} \quad \mathbf{I}$$

$$\frac{d^2P}{dV^2} = 2nRT_K(V - nb)^{-3} - 6an^2V^{-4} = 0$$

↓

$$2RT_K(V - nb)^{-3} = 6anV^{-4} \quad \text{II}$$

Podzielmy teraz obustronnie równanie II przez równanie I

$$\frac{2RT_K(V - nb)^{-3}}{RT_K(V - nb)^{-2}} = \frac{6anV^{-4}}{2anV^{-3}}$$

↓

$$2(V - nb)^{-1} = 3V^{-1}$$

↓

$$\frac{2}{V - nb} = \frac{3}{V}$$

↓

$$2V = 3V - 3nb \rightarrow V = 3nb = V_K$$

Zauważmy, że objętość własna  $b$  (**kowolumen**, ang. *co-volume*) jednego mola ( $n = 1$ ) cząsteczek gazu vdW stanowi dokładnie jedną trzecią objętości krytycznej  $V_K$ ! Wyznaczoną objętość krytyczną  $V_K$  wstawiamy teraz do równania I

$$RT_K(3nb - nb)^{-2} = 2an(3nb)^{-3}$$

↓

$$RT_K(2nb)^{-2} = 2an(3nb)^{-3}$$

↓

$$\frac{RT_K}{4n^2b^2} = \frac{2an}{27n^3b^3}$$

↓

$$\frac{RT_K}{4} = \frac{2an}{27nb} \rightarrow 27bRT_K = 8a \rightarrow T_K = \frac{8a}{27bR}$$

Po wyznaczeniu objętości krytycznej  $V_K$  i temperatury krytycznej  $T_K$  powracamy do równania vdW w celu wyznaczenia ciśnienia krytycznego  $P_K$

$$P_K = \frac{nRT_K}{V_K - nb} - \frac{an^2}{V_K^2}$$

↓

$$P_K = \frac{nR \frac{8a}{27Rb}}{3nb - nb} - \frac{n^2 a}{(3nb)^2} = \frac{8an}{27b} - \frac{n^2 a}{9n^2 b^2} = \frac{4a}{27b^2} - \frac{a}{9b^2} = \frac{4a}{27b^2} - \frac{3a}{27b^2} = \frac{a}{27b^2}$$

**Warunki krytyczne** - warunki, w których nie ma różnicy między fazą ciekłą i gazową ponieważ obie fazy współistnieją równocześnie:

$$V_K = 3nb$$

$$T_K = \frac{8a}{27bR}$$

$$P_K = \frac{a}{27b^2} = \frac{RT_K}{8b}$$

Wprowadzając tzw. **parametry zredukowane**  $\bar{P}$ ,  $\bar{V}$  i  $\bar{T}$  równanie vdW możemy zapisać w postaci zwanej **zredukowanym równaniem stanu** vdW

$$\bar{P} = \frac{P}{P_K} \rightarrow P = \bar{P}P_K$$

$$\bar{V} = \frac{V}{V_K} \rightarrow V = \bar{V}V_K$$

$$\bar{T} = \frac{T}{T_K} \rightarrow T = \bar{T}T_K$$

Jeszcze raz korzystamy z równania vdW

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}$$

↓

$$\bar{P}P_K = \frac{nR\bar{T}T_K}{\bar{V}V_K - nb} - \frac{an^2}{(\bar{V}V_K)^2}$$

↓

$$\frac{\bar{P}a}{27b^2} = \frac{\frac{8anR\bar{T}}{27bR}}{3\bar{V}nb - nb} - \frac{an^2}{(3\bar{V}nb)^2} = \frac{\frac{8an\bar{T}}{27b}}{nb(3\bar{V} - 1)} - \frac{an^2}{9\bar{V}^2n^2b^2}$$

↓

$$\frac{\bar{P}a}{27b^2} = \frac{8an\bar{T}}{27nb^2(3\bar{V} - 1)} - \frac{a}{9\bar{V}^2b^2}$$

↓

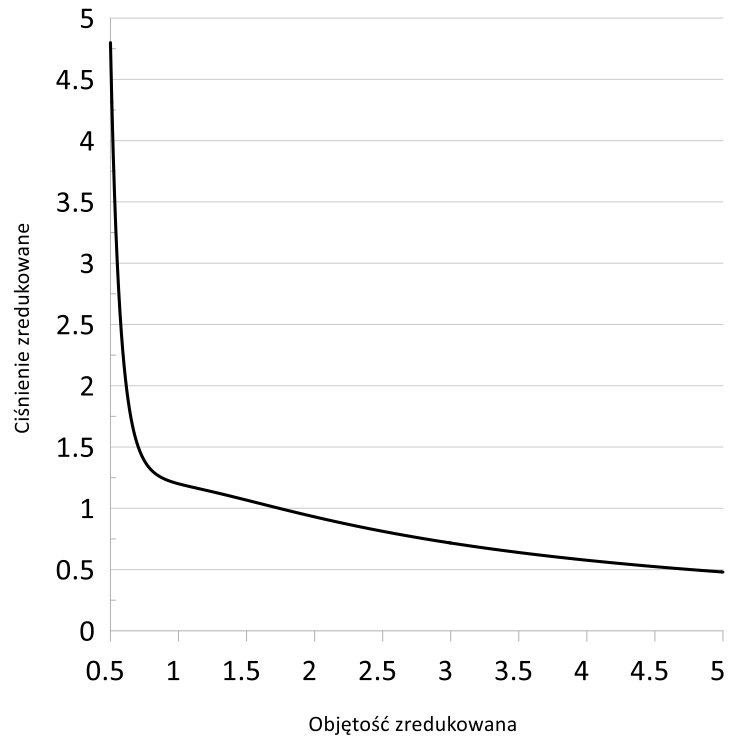
$$\frac{\bar{P}}{27} = \frac{8n\bar{T}}{27n(3\bar{V} - 1)} - \frac{1}{9\bar{V}^2}$$

↓

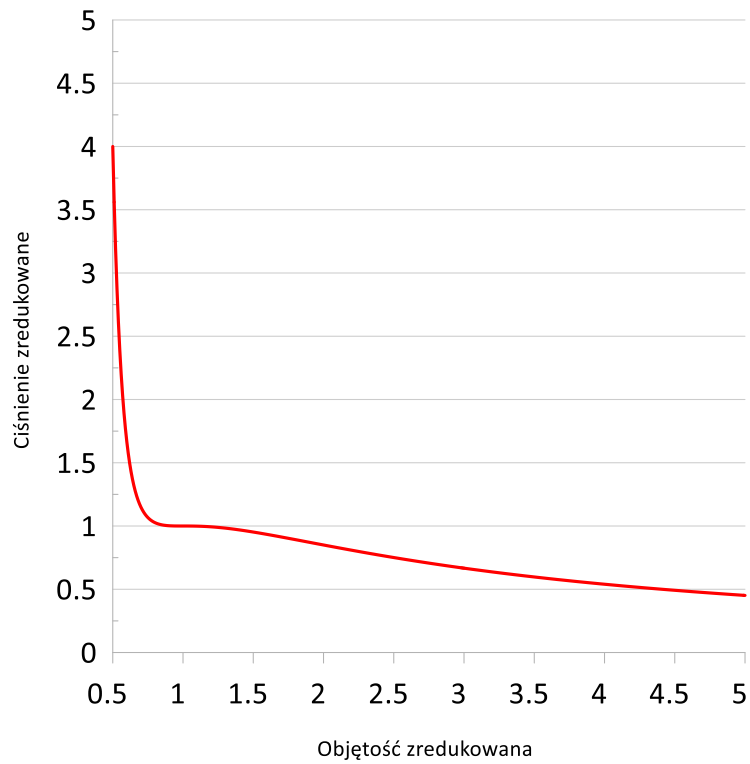
$$\bar{P} = \frac{8\bar{T}}{3\bar{V} - 1} - \frac{3}{\bar{V}^2} \rightarrow \bar{P} + \frac{3}{\bar{V}^2} = \frac{8\bar{T}}{3\bar{V} - 1}$$

**Zredukowane równanie stanu gazu vdW** ma więc następującą postać

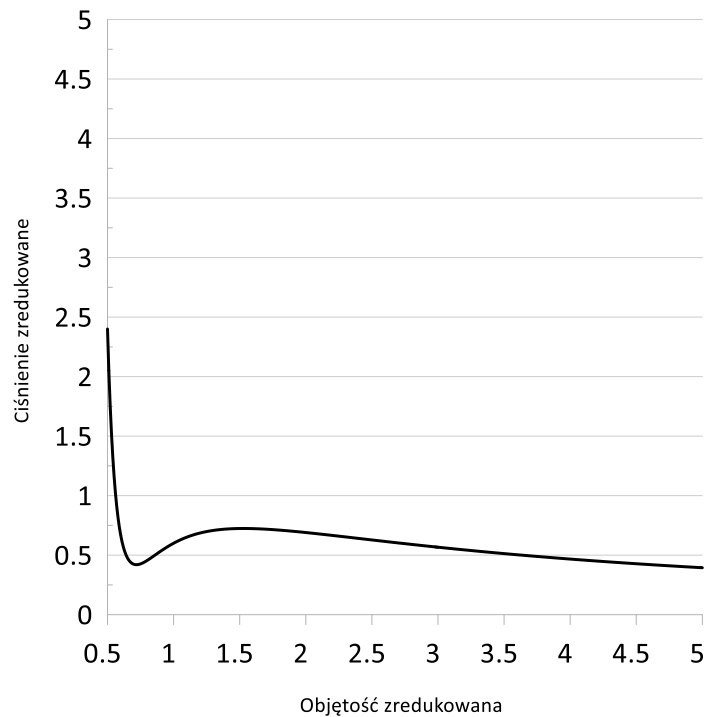
$$\left(\bar{P} + \frac{3}{\bar{V}^2}\right)(3\bar{V} - 1) = 8\bar{T}$$



Wykres 1. Zredukowana izoterma vdW dla  $\bar{T} = 1,02$ .



Wykres 2. Zredukowana izoterma vdW dla  $\bar{T} = 1,0$ .



**Wykres 3.** Zredukowana izoterma vdW dla  $\bar{T} = 0,9$ .

Na podstawie kształtu izoterm widać, że gazu nie możemy skroplić (niezależnie od przyłożonego ciśnienia) jeżeli temperatury  $T$  gazu nie obniżymy co najmniej do temperatury krytycznej ( $T = T_K$ ). Dla dowolnej temperatury  $T < T_K$  każda z izoterm  $P = f(V)$  posiada **przebieg niefizyczny**, ponieważ w pewnym zakresie wraz ze wzrostem objętości  $V$  przewiduje wzrost ciśnienia  $P$ . Uwaga! **Pętle vdW** są artefaktami – izoterma gazu rzeczywistego posiada w zakresie występowania pętli vdW przebieg liniowy. Pętle vdW możemy jednak wyeliminować stosując **konstrukcję Maxwella**.