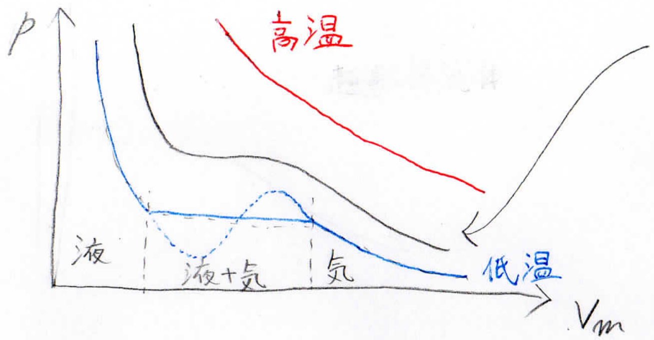
臨界点

☆ ファンデルワールスの状態方程式と臨界点

$$\left(p+\frac{a}{V_m^2}\right)(V_m-b)=RT$$



ある温度 T_c で

$\frac{\partial p}{\partial V_m}(V_{m,c})=\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}(V_{m,c})=0$

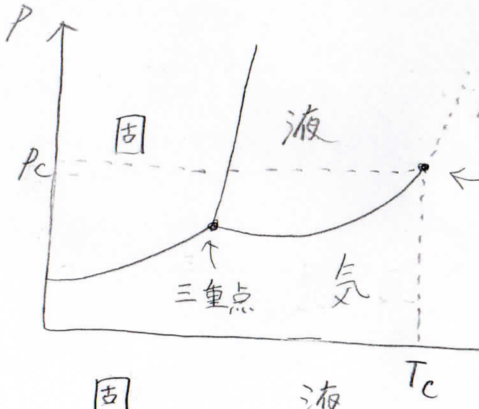
となる $V_{m,c}$ を持つ

臨界点

P_c：臨界圧力

$V_{m,c}$：臨界モル体積

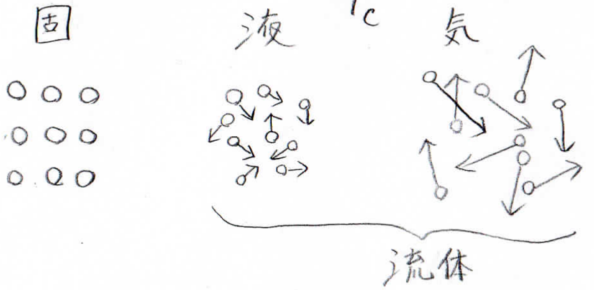
T_c：臨界温度



相境界なくなる

← 臨界点

＝液体と気体の区別がなくなる点



液体の分子間距離が温度上昇に伴い、気体相当になると、相分離が起こらない

↓

超臨界流体

☆ 臨界点の求め方

$$\frac{\partial p}{\partial V_m}(V_{m,c})=\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}(V_{m,c})=0 \text{ を解く}$$

$$p=\frac{RT}{V_m-b}-\frac{a}{V_m^2}$$

$$\begin{cases}\dfrac{\partial p}{\partial V_m}=-\dfrac{RT}{(V_m-b)^2}+\dfrac{2a}{V_m^3}\\[2ex]\dfrac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}=\dfrac{2RT}{(V_m-b)^3}-\dfrac{6a}{V_m^4}\end{cases}$$

$$\begin{cases}\dfrac{RT_c}{(V_{m,c}-b)^2}=\dfrac{2a}{V_{m,c}^3} & \cdots ① \\[2ex]\dfrac{2RT_c}{(V_{m,c}-b)^3}=\dfrac{6a}{V_{m,c}^4} & \cdots ②\end{cases}$$

①/②

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

$$V_{m,c}=3b$$

①より

$$T_c=\frac{2a(V_{m,c}-b)^2}{RV_{m,c}^3}=\frac{2a\cdot 4b^2}{R\cdot 27b^3}=\frac{8a}{27Rb}$$

$$P_c = \frac{RT_c}{V_{m,c}-b} - \frac{a}{V_m^2}$$

$$= \frac{R}{2b}\frac{8a}{27Rb} - \frac{a}{9b^2}$$

$$= \frac{8a}{54b^2} - \frac{a}{9b^2}$$

$$= \frac{a}{27b^2}$$

臨界定数

$$V_{m,c} = 3b$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$