ジュール-トムソン効果

☆ 内圧のおさらい

内部エネルギー $U(V, T)$

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{\text{内圧 } \pi_T} dV + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{\text{定積熱容量 } C_V} dT$$

同様に、エンタルピー $H(p, T)$ とすると、

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT$$

オイラーの連鎖式より

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p = -1$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$$

したがって

$$dH = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}_{\text{定圧熱容量 } C_p} dp + \underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}_{C_p} dT$$

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \quad \text{ジュール-トムソン係数}$$

理想気体のとき、$dH = C_p dT$

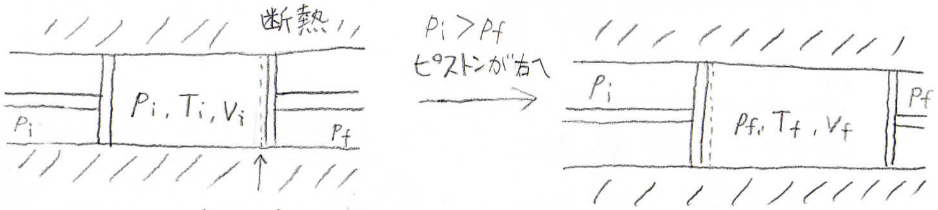
$$\mu = 0$$

ジュール-トムソン効果

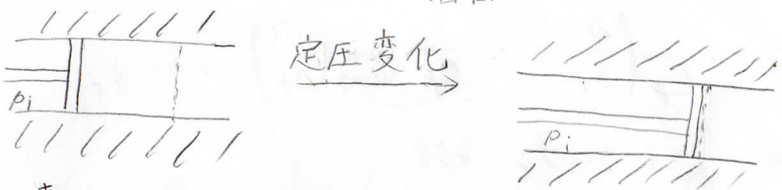
等エンタルピー膨張により温度が変化すること

☆ 等エンタルピー変化

$dH = 0$



隔膜の左側だけに着目



熱力学第一法則 $\Delta U = q + w$

断熱変化 $q = 0$

定圧変化 $w_i = p_i V_i$

隔膜の右側についても同様に、$w_r = -p_f V_f$

$$w = w_i + w_r = p_i V_i - p_f V_f$$

$$\Delta U = U_f - U_i = p_i V_i - p_f V_f$$

$$U_i + p_i V_i = U_f + p_f V_f$$

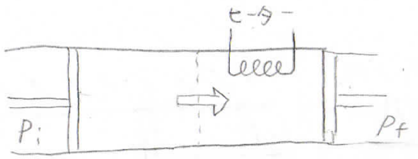
$$H_i = H_f \quad \text{確かに } \Delta H = 0$$

☆ ジュール-トムソン係数の決定

○ 上の系で $\Delta T / \Delta p$ を観測

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \lim_{\Delta p \to 0} \left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)$$

○ 断熱ではなく等温にする



オイラーの連鎖式

$$\underbrace{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p}_{C_p}\underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H}_{\mu}\left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T=-1$$

$$\mu=-\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=-\frac{1}{C_p}\lim_{\Delta H\to 0}\left(\frac{\Delta H}{\Delta p}\right),\ \Delta H=q_p$$

等温ジュール-トムソン係数

$$\mu_T=\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

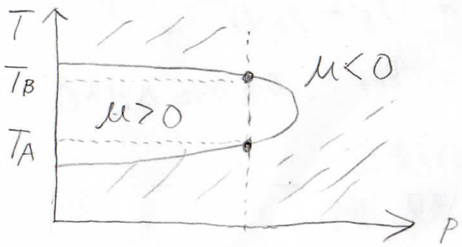
☆ μの符号

等エンタルピー膨張で

$\mu>0$ のとき 温度低下

$\mu<0$ のとき 温度上昇

μはT,pの関数であり、どちらの符号もとる

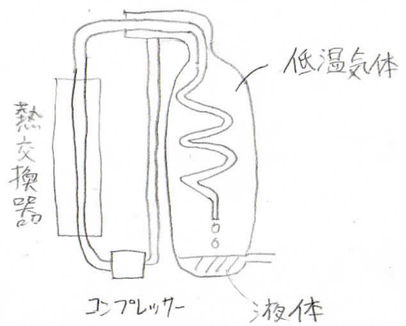


T_A: 下部逆転温度

T_B: 上部逆転温度

一般的に逆転温度はある圧力未満で2つ存在する

☆ リンデの冷却機



ジュールトムソン膨張による冷却

↓

低温気体が新たに流れてくる

気体をさらに冷却

↓

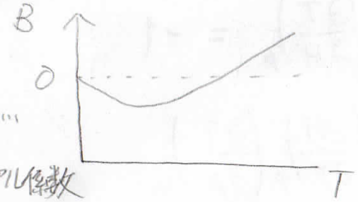
最終的に液体を得る

低温で理想気体の状態方程式に近づいたとしても、μが0になるとは限らない

T,pに直接依存せず、あくまでその導関数に依存する

$$Z=\frac{pV_m}{RT}=1+\frac{B(T)}{V_m}+\cdots$$

B(T): 第2ビリアル係数



$\lim_{T\to 0}B(T)=0$ でも

$\lim_{T\to 0}\frac{d[B(T)]}{dT}=0$ とは限らない

☆ ジュールトムソン効果の分子論的解釈

気体分子の運動エネルギー $E\propto T$

仮に分子間引力がはたらく気体を膨張させたとき、

R増大 → ポテンシャルエネルギー増大

→ 運動エネルギー減少 → 温度低下

逆に、分子間斥力優勢であれば

R増大 → ポテンシャルエネルギー減少

→ 運動エネルギー増大 → 温度上昇