# ジュールートムソン係数の導出 (担当教員： 林 重彦)

ver. 1 （01/20/2020）

間違いを発見した人は、林（hayashig@kuchem.kyoto-u.ac.jp）にご連絡下さい。

以前の講義で述べたように、ジュールートムソン過程は等エンタルピー過程である。この過程における興味ある測定量として、以下のジュールートムソン係数 $\mu$ が挙げられる。

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \tag{1}$$

ジュールートムソン係数は、ジュールートムソン過程の温度の圧力依存性として測定される。式 (1) に示されているように、ジュールートムソン係数は等エンタルピー過程であり、このままだと他の熱力学量と結びつけにくい。そこで Maxwell の関係式等を用いることにより、他の熱力学量で表されるように変形する。

まず、エンタルピー $H = H(S, p)$ を考える。

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = T(S, p) \tag{2}$$

なので、$T$ を $S$ と $p$ の関数で表すことが可能であるため、

$$H = H(S, p) = H(S(T), p) = H(T, p) \tag{3}$$

と表せる。ここで、偏微分係数の関係式

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T = -1 \tag{4}$$

より、

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} \tag{5}$$

となる。ここで、偏微分の関係式

$$\left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T} \tag{6}$$

を用いた。

次に、式 (5) の右辺の微分係数を考える。エンタルピーの微小変化の関係式

$$dH = TdS + Vdp \tag{7}$$

より、

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \tag{8}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \tag{9}$$

である。また、Maxwell の関係式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{10}$$

より、式 (8) は

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \tag{11}$$

と表せる。従って、式 (5) は以下のように表せる。

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = -\frac{-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V}{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} \tag{12}$$

ここで、定圧熱容量

$$C_p \equiv T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \tag{13}$$

及び熱膨張係数

$$\alpha \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{14}$$

の定義を用いると、ジュールートムソン係数は以下のように表される。

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p}\left(T\alpha - 1\right) \tag{15}$$

このように、微分係数の関係式や Maxwell の関係式を用いて式変形を行うと、興味

ある熱力学量が他の熱力学量で表すことができるようになる。

最後に、完全気体のジュールートムソン係数を調べる。状態方程式

$$pV = nRT \tag{16}$$

より、式 (14) の熱膨張係数は

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\frac{nR}{p} = \frac{1}{T} \tag{17}$$

であり、$\mu = 0$ となる。