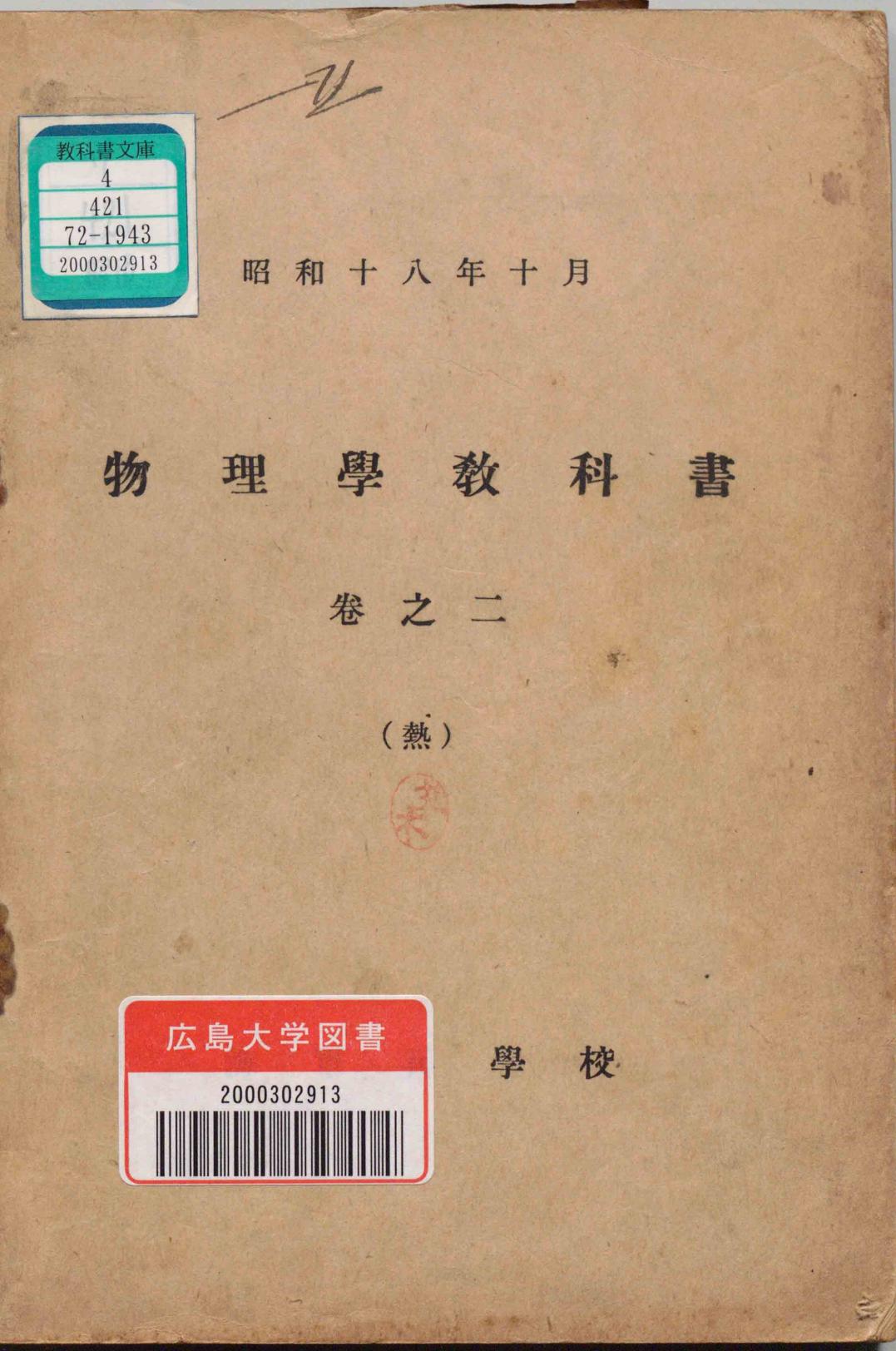
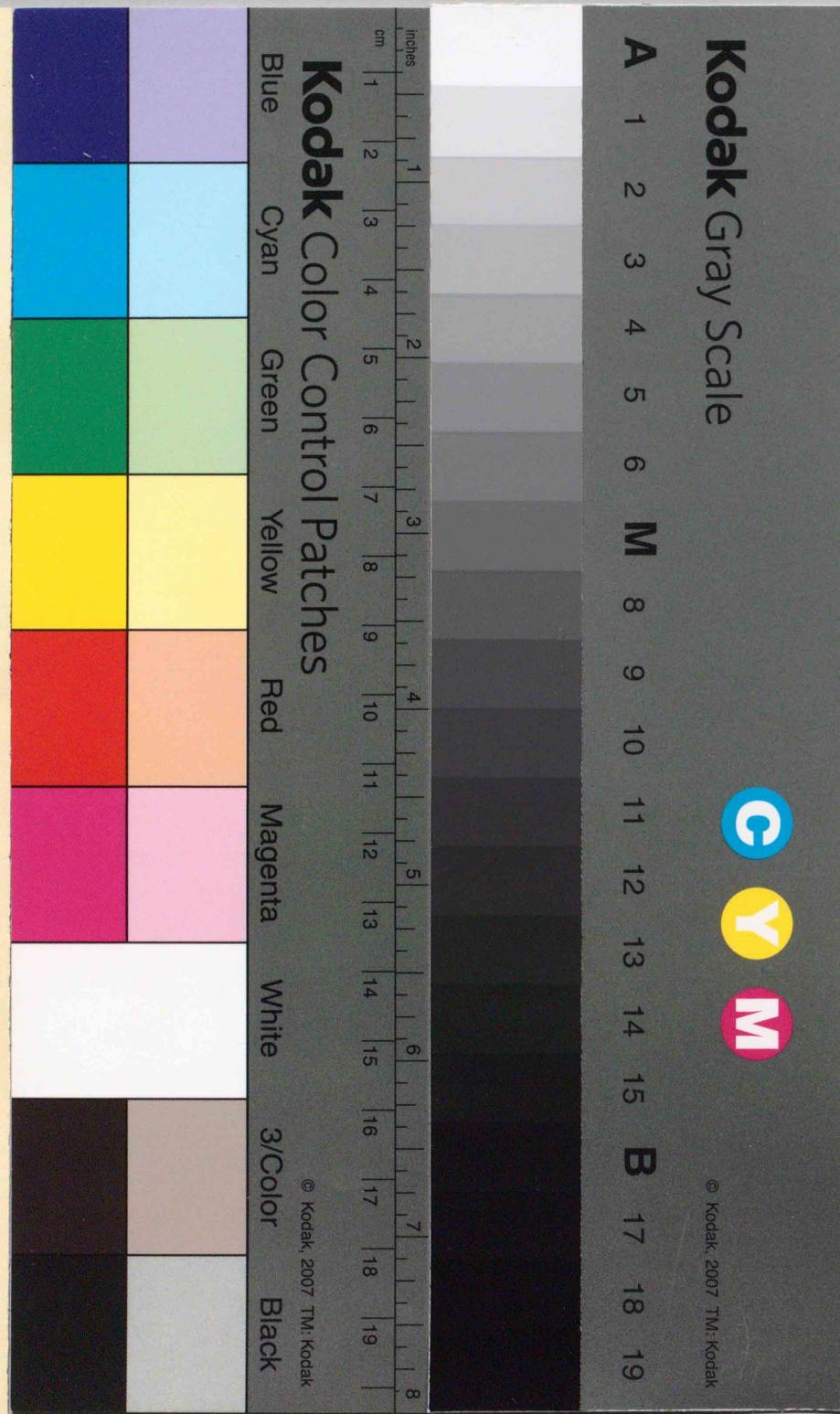


43426

教科書文庫

4
421
72-1943
20003 02913



7
421
昭18

教科書文庫
4
421
72-1943
2000302913

資料室
中央図書館

本書ニ依リ物理學ヲ修得スベシ

昭和十八年十月

海軍兵學校長 井上成美



浜本純逸寄贈

広島大学図書

2000302913



物理學教科書卷之二

目 次

第三篇 一般熱學	1
第一章 溫度ト膨脹	1
1. 寒暖計	1
2. 溫度ノ目盛	6
3. 固體ノ膨脹	7
4. 液體ノ膨脹	9
5. 氣體ノ膨脹	13
6. 氣體ノ狀態方程式	15
第二章 热 量	22
1. 热	22
2. 热量ノ單位, 热容量, 水當量	24
3. 比 热	24
4. 热量法	25
第三章 热ノ移動	29
1. 热ノ傳導	29
2. 對 流	30
3. 輻 射	31
4. 冷却ノ法則	32
第四章 狀態ノ變化	34
1. 狀態ノ變化	34
2. 融解ト凝固	35
2. 蒸發ト凝結	36

4. 沸 膨	39
5. 最大蒸氣壓ノ測定法	42
6. 氣化熱ノ測定法	43
7. 昇華ト三重點	45
8. 等溫變化, 臨界溫度	49
9. 物質三態ノ連續的轉移	51
10. 濕度トソノ測定法	57
第五章 氣體運動說	65
1. 分子運動說ト物質ノ三態	65
2. 氣體運動說	67
第四篇 热力學及其應用	72
第一章 热力學ノ第一法則, 理想氣體ノ性質	72
1. 热力學	72
2. 热ノ仕事當量	72
3. 「エネルギー」保存ノ法則, 热力學ノ第一法則	75
4. 膨脹ノ際爲ス仕事	77
5. 氣體ノ内部「エネルギー」, 「ジュール・トムソン」ノ法則	79
6. 「ジュール・トムソン」ノ實驗	81
7. 永久「ガス」ノ液化	84
8. 理想氣體ノ性質	86
9. 理想氣體ノ等溫變化ト斷熱變化	89
第二章 氣體ガ膨脹スルトキノ仕事	95
1. 仕事ノ圖示	95
2. 氣體ガ膨脹ノ際爲ス仕事	97

3	3.	内部「エネルギー」, 「エンタルピー」	100
3	4.	「ポリトロープ」變化	102
3	第三章 空氣發動機		
3	1.	壓縮空氣發動機ノ仕事	106
3	2.	空氣發動機ノ有効仕事增加法	109
3	3.	空氣壓縮唧筒	110
2	第四章 热力學ノ第二法則, 「エントロピー」		
2	1.	「カルノー」ノ「サイクル」	115
2	2.	「サイクル」ノ効率	117
2	3.	可逆變化ト非可逆變化	119
2	4.	熱力學ノ第二法則	120
2	5.	「カルノー」ノ定理	122
2	6.	熱力學的溫度目盛	126
2	7.	「エントロピー」	129
2	8.	「エントロピー」ノ性質	133
2	9.	$T-\phi$ 線圖	137
2	10.	$i-\phi$ 線圖	139
2	11.	理想氣體ノ「エントロピー」	140
5	第五章 「サイクル」論		
5	1.	内火式「サイクル」	146
5	2.	蒸汽(水蒸氣)ノ性質	151
5	3.	蒸汽ノ斷熱膨脹	154
5	4.	「ランキン・サイクル」(蒸汽「サイクル」)	156
5	5.	冷凍「サイクル」	159

第三篇

一般熱學

第一章

溫 度 ト 膨 脹

1. 寒暖計

吾人ガ物體ニ觸ルルトキ温冷ノ感覺ヲ得. コノ感覺ヲ起サシムル原因ヲ熱ト名ヅク. 温冷ノ感覺ニヨリテ一物體ガ他ノ物體ニ比シテ温カキカ又ハ冷キカヲ大體判斷シ得ベシ. 然レドモコレハ單ニ定性的ニシテ, 且外圍ノ事情ニ依リ誤ラレ易シ. 例ヘバ机上ニ在ル金屬片ト木片トニ觸ルレバ前者ハ後者ヨリモ冷タク感ズベシ. 又井水ヲ汲ミテ手ヲ浸ストキ豫メ風呂ノ湯ニ入レタル手ハコレヲ冷シト感ジ, 氷水ニ入レタル手ハ温カシト感ズ. 又感覺ニヨリテハ廣範圍ニ亘リテ物體ノ温冷ヲ識別シ得ザルナリ.

然ルニ定量的ニ精確ニ且廣範圍ニ亘リテ物體ノ温冷ノ度合ヲ識別スルノ要アルコトアリ. ソレニハ温冷ト共ニ變化スル物理的現象ヲ利用スルガ最モ好都合ニシテ, ソノ現象トシテハ例ヘバ, 外壓一定ナルトキ, 温冷ノ變化ト共ニスル一物體ノ體積變化ヲ利用スルガ如シ.

一般ニ溫度ヲ異ニスル二物體(例ヘバ熱セラレタル金属塊ト冷

水) ヲ接觸シテソノママ放置スレバ、温カルモノハ冷エ、冷キモノハ温メラレ、終ニコノ變化ノ終熄スル限界ニ達スペシ。コノトキ兩物體ハ熱的平衡ニ達シタリトイフ。二個ノ物體ニ限ラズ、温冷ノ度異ナル數箇ノ物體ヲ任意ノ順ニ相接觸セシメ置クモ終ニハ熱的平衡ニ達スルモノナリ、コノ事實ハ實驗ヨリ得ラレタルモノニシテ甚ダ重要ナリ。

一物體 A ガ他ノ物體 B,C ト夫々平衡ニ在ラバ、B ト C モ互ニ平衡ニ在ラザルベカラズ。故ニ或二物體 B,C ノ熱的狀況(温冷ノ度合) ヲ比較スルニハ必ズシモ B,C 兩者ヲ直接ニ接觸スルヲ要セズ。A ヲソノ各々ニ觸レシメタルトキノ A ノ熱的狀況(温冷ニヨル體積變化) ヲ知ラバ、ソレヲ以テソレト熱的平衡ニアル物體ノ熱的狀況ヲ表ハシ得ルナリ。

上記ノ A ノ如ク温冷ノ度合ヲ比較スルタメニ選バレタル物體ヲ一般ニ寒暖計トイフ。ソレニヨリテ示サレタル温冷ノ度合ヲノ寒暖計ニヨル溫度トイフ。即チ溫度ハ温冷ノ度合ヲ表ハス物理學的尺度ナリ。

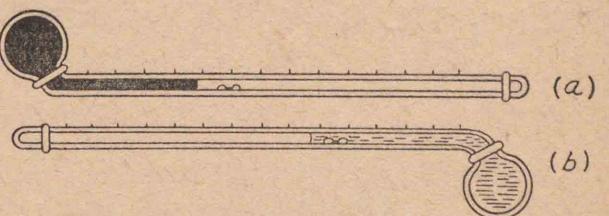
尙溫度ノ目盛ニ關シテハ第2節ニ於テ詳述スペシ。

寒暖計ハソノ種類多キモ、ココニハ次ノ數種ノ説明ニ止ム。

(a) 水銀寒暖計

水銀寒暖計ハ徑一様ナル硝子管ノ下部ヲ球狀又ハ圓筒狀ニ膨ラマセ、管ノ一部マデ純粹ナル水銀ヲ入レ、空氣ヲ除キテ封ジタルモノナリ。水銀寒暖計ノ攝氏1度 (1 degree Celsius (1°C)) ハ1氣壓ニ於ケル水ノ冰點及沸點ニ於テ位置スル水銀頭間ノ長サヲ 100 等分シタル其ノ一ナリ。水銀ハ1氣壓ノ下ニテハ -38.9°C ニ於テ凝固シ 356.9°C ニ於テ沸騰スルガ故ニ、水銀寒暖計使用ノ範圍

ニハ自ラ限リアルモノナリ。(水銀柱上ニ窒素等ヲ封ジ込メ約 500° C マデモ使用シ得ル水銀寒暖計アリ。)



1 圖

(b) 「ラザフォード」最高最低寒暖計

或期間内ニ於ケル最高又ハ最低溫度ヲ測ルモノヲ最高又ハ最低寒暖計ト稱ス。

最低ノ方(1圖(b))ハ硝子製ノ針ヲ有スル「アルコール」寒暖計ナリ。溫度下ルトキハ指針ハ表面張力ノ爲液面ト共ニ右ニ移動スルモ、溫度上ルトキハ指針ハ液面ト離レ、移動セズシテソノ位置ニ止マルガ故ニ、或期間内ノ最低溫度ヲ指針ノ左端ノ示度ニテ知リ得ルナリ。指針ガソノ重サノ爲メ移動セザル様、常ニ寒暖計ノ液柱ヲ水平ニ保ツ。

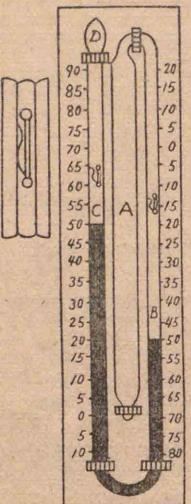
最高ノ方(1圖(a))ハ通常ノ水銀寒暖計ノ水銀柱頭ニ鐵製ノ指針ヲ置ケルモノナリ。使用ノ初メニ於テ磁石ニヨリ指針ヲ水銀柱頭ニ接觸セシメ置クトキハ鐵針ノ左端ノ示度ニテ最高溫度ヲ知ル。

注意：體溫計ハ一種ノ最高寒暖計ナリ。硝子管ノ一部ヲ絞リ、水銀頭ノ降下ヲ止ム。

(c) 「シックス」(Six) 最高最低寒暖計

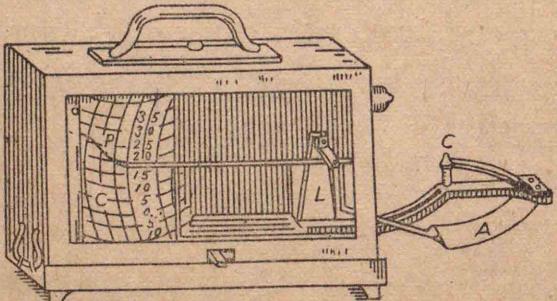
圓筒部 A ニ「アルコール」ヲ充タシ、水銀柱ノ一端 B マデ達セシム、水銀柱ノ他端 C 以上ハ又「アルコール」ニシテ球部 D ノ

一部ニ及ビ、殘餘ノ場所ハ空氣ヲ充填ス。二ツノ鋼製指針ハ重サニヨル滑動ヲ止ムル爲ノ撥條ヲ有シ（擴大圖）、水銀柱ノ兩端面上ニ一ツツ置カル。溫度上昇セバA内ノ「アルコール」膨脹シ、水



2 圖

銀ヲ經テ左側ノ指針ヲ押シ上グルガ故ニ指針ノ下端ニテ最高溫度ヲ知ル。最低溫度ハ右側ノ指針ノ下端ニテ知ル。



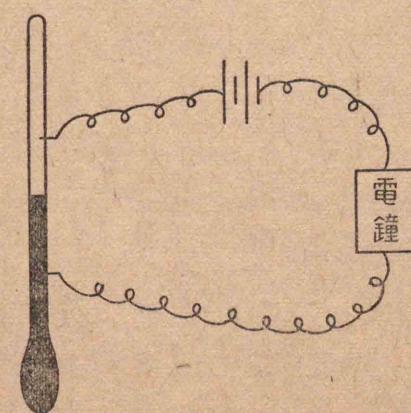
3 圖

(d) 自記寒暖計

或期間内ノ溫度ヲ連續シテ自動的ニ記錄スル裝置ヲ一般ニ自記寒暖計(thermograph)トイフ。3圖ハ「リシャール」式ニシテ、Aハ長橢圓形ノ切口ノ彎曲金屬管ニシテ、コノ内ニ「アルコール」ヲ封入ス。溫度上昇スレバ「アルコール」ノ膨脹ニヨリ管ハ平直ナラントシ、溫度下降スレバ彎曲ヲ大ナラシメントス。故ニコノ運動ヲ楫桿 L ニテ P ニ傳ヘ P ヲ上下セシム。P ノ先端ニアル「ペン」ハメノ上下運動ヲ圓筒ニ巻ケル自記紙上ニ記錄ス。コノ圓筒ハ時計仕掛けニヨリテ一様ノ速サニテ廻轉（普通八日ニ一廻轉）ス。コノ裝置ニテハ螺ニヨリPヲ上下セシメテ自記紙上ノ溫度ト實際ノ溫度トヲ豫メ一致セシムルヲ要ス。

(e) 警鳴器

水銀寒暖計ヲ利用シ、或溫度ニ達シタルトキ電路ヲ作ラシメ、ヨリテ電鐘ヲ鳴ラシムルコトヲ得。コレヲ警鳴器トイヒ、火薬庫等ニ裝置ス。



4 圖

2. 溫度ノ目盛

溫度ヲ數量的ニ表ハサンニハ適當ナル目盛ヲ定ムル必要アリ。最モ普通ニ用ヒラルルハ攝氏ノ目盛ナリ。ソレハ 1 氣壓ノ下ノ氷ノ融解點(冰點)ヲ 0° トシ、1 氣壓ノ下ノ水ノ沸騰點(蒸氣點)ヲ 100° トシ、ソノ間ヲ 100 等分シタル目盛ナリ。物理學ニテ單ニ溫度幾度ト云フトキハ攝氏ノ目盛ナリト解スペシ。

0° ト 100° トノ間ヲ 100 等分スルトイフノミニテハ目盛ハ確定セズ。何トナレバ等分スルニハ何等カノ物理的量(例ヘバ長サ、體積、電氣抵抗等)ヲ利用スルヲ要シ、而モ利用セラルル量(長サカ體積カ電氣抵抗等)ニヨリ又物質(水銀カ「アルコール」カ)ニヨリテ等分ノ結果ガ異ナルガ故ニ、物理的量ト物質トヲ指定セザルベカラズ。

等分ニ利用セラルル物理的量ハ普通温冷ニヨル物體ノ體積變化ナリ。例ヘバ水銀ノ溫度ニヨル體積ノ變化ヲ利用セル水銀寒暖計ニ於テハ、 0° ト 100° トノ間ノ體積變化ヲ 100 等分シテ、コノ一目盛ヲ水銀寒暖計ニ依ル溫度 1° トスルガ如シ。

然レドモ、一般ニ液體ノ體積變化利用ノ寒暖計ニアリテハ、ソレニ用ヒラルル液ニヨリテ、同一物體ノ溫度ヲ測定シタルトキ異ナル讀ミヲ與フルガ普通ナリ。例ヘバ「アルコール」寒暖計ニテハ水銀寒暖計ノ 50.0° ガ 50.7° トナルナリ。コレ「アルコール」ノ體積ガ水銀寒暖計ニヨル溫度差ニ正比例シテ變化セザルガ故ナリ。

然ルニ液體ノ代リニ氣體ノ體積變化ヲ利用セル氣體寒暖計ニツキテ見ルニ、相當ノ低壓ニ於テハ、使用スル氣體ノ種類ニ拘ラズ、

同一ノ溫度ニ對スル讀ミハ常ニ同一ナリ。即チ各氣體ノ溫度ニ對スル膨脹ノ割合ハ相等シ。加フルニ、外壓一定ノ下ニテスル 0° ヨリ 100° 迄ノ體積增加ハ、イヅレノ氣體ニアリテモ 1 度毎ニ 0° ノ體積ノ $\frac{1}{273.2}$ ナリ。

但シ、斯ノ如ク氣體ノ種類ニ依ラズ膨脹ノ有様ノ一致スルハ、低壓ニシテ餘リ低温ナラザル場合ニ限ル。故ニ改メテ「常ニ」上ノ如キ變化ヲナス氣體ヲ考ヘコレヲ理想氣體ト名ヅク。現今ニテハ理想氣體寒暖計ニヨル目盛リヲ以テ攝氏ノ溫度幾許ト定メテコレヲ標準ニトリ、他ノ物質、例ヘバ水銀、水素等ヲ用フル寒暖計ノ目盛リハ精密ヲ要スルトキハ理想氣體寒暖計ニ引直ス。

但シ實用トシテハ實際ノ氣體寒暖計ニヨル目盛ヲ、又常温ニテハ水銀寒暖計ニヨル目盛ヲ用フルモ差支ヘナシ。

ココニ注意スペキハ理想氣體ハ實在セザルモ、理想氣體寒暖計ノ目盛ハ理想氣體ニ近キ水素、「ヘリウム」等ヲ用ヒ適當ノ方法ニヨリテソレヲ遂行シ得ルコトナリ。

3. 固體ノ膨脹

或棒ノ 0° 及 t° ニ於ケル長サヲ夫々 l_0 , l_t トスルトキ實驗ノ結果近似的ニ次ノ如キ簡單ナル關係アリ。

$$l_t = l_0(1 + \alpha t) \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (1)$$

コレヲ書キ換フレバ

$$\alpha = \frac{l_t - l_0}{l_0} \cdot \frac{1}{t}$$

ニテ、溫度 1° ノ上昇ニ對シテ 0° ニ於ケル長サノ幾分ノ一ガ増

加スルカヲ表ハス量 α ヲ線膨脹係數 (coefficient of linear expansion) トイフ.

硝子、金屬等ヲ熱スレバ、何レノ向キニ於テモ等シキ割合ヲ以テ膨脹シ、依リテ體積ノ膨脹ヲナスモノナリ。斯ノ如キ物體ヲ等方物體トイフ。(膨脹ニ對シテ等方ナリトイコトナリ)。

或ハ金屬ノ角柱ノ長サ、幅、厚サヲ夫々 l, b, d トシ、線膨脹係數ヲ α トセバ、初ノ體積ハ $lbd \equiv V_0$ ニシテ、 t° ニ於ケル體積ハ明カニ $lbd(1+\alpha t)^3 \equiv V_t$ トナル。故ニ體積增加ハ

$$V_t - V_0 = V_0(1+\alpha t)^3 - V_0 = V_0(3\alpha t + 3\alpha^2 t^2 + \alpha^3 t^3).$$

今例ヲ真鍮ニトルニ $\alpha = 1.9 \times 10^{-5}$ ニシテ真鍮ノ融解點ハ約 900° ナル故、高クトモ t ハ 900° ヲ超ユルコトナシ。故ニ αt ハ 10^{-2} ノ程度、 $\alpha^2 t^2$ ハ 10^{-4} 、 $\alpha^3 t^3$ ハ 10^{-6} 得度ニシテ上式ノ右邊ノ第二項、第三項ハ第一項ニ比スレバ小ナル故、コレヲ無視スルモ差支ヘナシ。他ノ金屬ニツキテモ同様ナリ。

故ニ

$$V_t = V_0(1+3\alpha t).$$

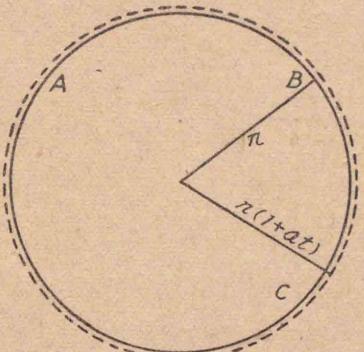
$$= V_0(1+\beta t) \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

即チ等方ナル固體ニ於テハ體膨脹係數 β ハ線膨脹係數 α ノ 3 倍トシテ可ナリ。

次ニ容器ノ膨脹ニツキテ述ベん。

ABC ヲ 0° ニ於テ半径 r 、長サ l ナル圓筒形容器(等方物體)トシ、且器ノ物質ノ線膨脹係數ヲ α トセバ t° ニ於ケル容積ハ次ノ如クニシテ求メラル。等方物體ナル故圓周ハ一様ニ膨脹シ半径ハ $r(1+\alpha t)$ トナル。故ニ

$$\pi r^2 l(1+\alpha t)^3 = \pi r^2 l(1+3\alpha t \dots \dots \dots) \doteq \pi r^2 l(1+3\alpha t)$$



5 圖

即チ内空圓筒ノ容積ノ増加ハ、恰モ初ノ容積ト同體積ニシテ且同シ物質ノ充實セル圓筒ガ、等シキ溫度變化ヲ受ケタルトキト結果ニ於テ同様ナリ。内空ナル球形ノ器ニツキテモ同様ナル結果ヲ得ベク、任意形狀ノ内空ノ器ニツキテモ上述ノ結果ハ一般ニ成立ス。

〔問〕 主ナル固體物質ノ線膨脹係數ノ値如何。(計算常用表)

4. 液體ノ膨脹

液體ヲ入レタル器ヲ熱スレバ一般ニ器内ノ液面ハ上昇ス。即チ液ハ器ニ對シテ見掛ケノ膨脹ヲナス。換言スレバ見掛ケノ膨脹ハ器ニ對スル液體ノ相對的膨脹ニシテ、眞ノ膨脹ハ見掛ケノ膨脹ト器ノ膨脹トノ和ナリ。 β ヲ液ノ眞ノ膨脹係數、 β' ヲ器ノ膨脹係數トスルトキハ見掛ケノ膨脹係數 γ ハ $\beta - \beta'$ ナリ。

液體ノ膨脹係數測定ニハ眞ノ膨脹係數ヲ直接ニ測定スル方法

ト、見掛けノ膨脹係數 γ ノ測定シテソレニ器ノ膨脹係數 β' ヲ加ヘテ真ノ膨脹係數 β ヲ知ル方法トアリ。

0° ニ於ケル液ノ體積及器ノ容積ヲ共ニ V_0 , t° ニ於ケルソレラヲ夫々 V_t , V'_t トス。然ルトキハ

$$V_t - V'_t = V_0(1 + \beta t) - V_0(1 + \beta' t) = V_0(\beta - \beta')t$$

ハ見掛けノ膨脹ナリ。故ニ

$$\frac{V_t - V'_t}{V_0} \cdot \frac{1}{t} = \beta - \beta' = \gamma$$

ハ見掛けノ膨脹係數ナリ、

(a) 真ノ膨脹係數 β ノ直接測定法



6 圖

圖ノ如キ水平ナル細キ管ニテ連絡セル二ツノ硝子管ニ測定セントル液ヲ入レ、ソノ一管 B ヲ 0° ニ、他管 A ヲ t° ニ保ツ。然ルトキハ t° ノ管中ノ液面ハ膨脹ニヨリテ上昇シ、他方ハ下リテ連結管ノ兩端 A, B ニ於ケル壓力等シクナルニ至リテ平衡ス。コノトキノ兩液面ノ高サ h_t , h_0 ヲ測定ス。 0° ト t° ニ於ケル液ノ密度ヲ ρ_0 , ρ_t トスルトキハ兩端ノ壓力等シキ故

$$\rho_0 g h_0 = \rho_t g h_t \quad (g \text{ハ重力ノ加速度})$$

然ルニ膨脹ノ前後ニ於テ液ノ質量ノ變化ハ見ラレザル故、膨脹前

後ノ液ノ密度ハ膨脹前後ノ體積ニ逆比例ス。即チ

$$\rho_0 = \rho_t(1 + \beta t)$$

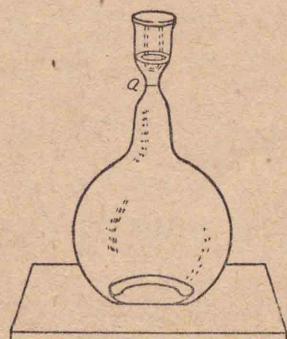
ナル關係ヲ生ズ。

故ニ

$$\frac{h_t}{h_0} = \frac{\rho_0}{\rho_t} = 1 + \beta t$$

$$\therefore \beta = \frac{h_t - h_0}{h_0} \cdot \frac{1}{t} \quad \dots \dots \dots \quad (3)$$

(b) 膨脹計ニ依ル見掛けノ膨脹係數 γ ノ測定法



7 圖

「フラスコ」ノ頸部ヲ細クシタルモノヲトリ、コレニ標線 a ヲ附シテ先ヅコノ器ノ重サヲ測定ス。今コレヲ融ケツツアル氷ニテ園ミ液ヲ a マデ充タシタル後、コレヲ取り出シ、ソノ重サヲ測リテ液ノ重サ $w_0 = \rho_0 V_0 (\rho_0, V_0 \text{ハ } 0^\circ \text{ ノ液ノ密度, 體積})$ ヲ知ル。次ニコノ器全體ヲ一様ニ熱シテ溫度ヲ t° ニ上昇セシムルトキハ液ハ a ノ漏斗狀ノ上部ニ迄昇ル故、a 以上ノ液ヲ取り去リ、再びソノ重サヲ測リテ殘リノ重サ $w_t = \rho_t V_t (\rho_t, V_t \text{ハ } t^\circ \text{ ノ密度, 體積})$ ヲ知ル。然ルトキハ

$$\frac{w_0 - w_t}{w_0} \cdot \frac{1}{t}$$

ハ見掛けノ膨脹者數 $\gamma = \beta - \beta'$ ナリ、
何トナレバ

$$\begin{aligned}\frac{w_0 - w_t}{w_0} \cdot \frac{1}{t} &= \frac{\rho_0 V_0 - \rho_t V_t}{\rho_0 V_0} \cdot \frac{1}{t} = \frac{\rho_0 V_0 \left(1 - \frac{1 + \beta' t}{1 + \beta t}\right)}{\rho_0 V_0} \cdot \frac{1}{t} \\ &= \left(1 - \frac{1 + \beta' t}{1 + \beta t}\right) \cdot \frac{1}{t}.\end{aligned}$$

然ルニ βt ガ 1 = 比シテ小ナルトキ $(1 + \beta t)^{-1} \approx (1 - \beta t)$ ナル關係アル故

$$\approx \{1 - (1 + \beta' t)(1 - \beta t)\} \cdot \frac{1}{t}.$$

$\beta' \beta t^2 \approx 0$ トシテ無視スレバ

$$\approx (\beta - \beta') = \gamma$$

故ニ γ = 器ノ膨脹係數 β' ヲ加フルコトニヨリ液ノ真ノ膨脹係數 β ヲ知ルベシ。

液ノ膨脹係數ハ一般ニ温度ト共ニ變化スル故、膨脹係數ヲイフトキハ何度ニ於ケル値ナルカヲ明示スル要アリ。

又或温度範圍内ノ平均ヲ取ツテ平均膨脹係數ヲ考フ。

液體ノウチ水ノ膨脹ハ著シク變則ナリ。

〔問〕 主ナル液體物質ノ膨脹係數ノ值如何。

特ニ水ノ膨脹係數ニ注意セヨ。

5. 氣體ノ膨脹

氣體ハ壓力ノ變化ニヨリテモ著シクソノ體積ヲ變ズルハ「ボイル」(Boyle)ノ法則(1662)ノ示スガ如シ。即チ

一定溫度ノ下ニ於テハ、氣體ノ體積(V)ハソノ壓力(p)ニ反比例ス。

$$pV = \text{一定} \quad \dots \dots \dots \quad (4)$$

コノ法則ハ水素、窒素、酸素等ノ氣體ニ對シテヨク當嵌ル。一般ニ氣體ガ液化ニ遠キ狀態ニ在ルトキハヨクコノ法則ニ從フ。

次ニ壓力ヲ一定ニ保チ、氣體ノ體積ガ溫度ト共ニ如何ニ變ズルカヲ實驗シテ次ノ法則ヲ得タリ。

一定壓ノ下ニ於テハ、氣體ハスペテ溫度(t)ノ上昇ニ比例シテ膨脹シ、ソノ體積(V)ハ溫度 1°C ノ上昇ニツキ 0°C ノ體積(V_0)ノ $\frac{1}{273.2}$ ピツ增加ス。

$$V = V_0(1 + at) ; a = \frac{1}{273.2} \div \frac{1}{273} \quad \dots \dots \dots \quad (5)$$

コレヲ「シャール」(Charles)ノ法則又ハ「ゲイ・リュサツク」(Gay-Lussac)ノ法則(1802)トイフ。

上式ノ a ハ一定壓力ノ下ニ於ケル氣體ノ體膨脹係數(定壓膨脹係數)ニシテ、コノ法則モ一般ニ氣體ガ液化ニ遠キ狀態ニ在ルトキヨク當嵌ル。從ツテ「ボイル」ノ法則及「シャール」ノ法則ハ通常ノ溫度ニ於テハ水素、窒素、酸素等所謂永久「ガス」ニ對シテヨク當嵌ル。「ボイル」ノ法則及「シャール」ノ法則ニ完全ニ從フ氣體ヲ完全氣體(Perfect gas)又ハ理想氣體(ideal gas)トイヒ、コレニ對シ實在ノ氣體ニシテ上記ノ法則ニ完全ニハ從ハザル氣體ヲ實在

氣體 (real gas) トイフ. 以下特ニ断リナキトキハ氣體ハスペテ理想氣體トシテ取扱フコトトス.

今氣體ノ溫度 0° ノトキノ壓力ヲ p_0 , 體積ヲ V_0 トシ, 先づ壓力 p_0 ノママ溫度ヲ t° トセシトキソノ體積ガ V トナレルモノヲ, 次ニ溫度ヲ t° = 保チツツ壓力ヲ p = 增加シテソノ體積ヲ V' ニ復歸セシム. 然ルトキハ

$$\begin{aligned} p_0 V &= p_0 V_0 (1 + at) = p V_0 \\ \therefore p &= p_0 (1 + at) \end{aligned}$$

ナル關係ヲ生ズ. コノ a ハ氣體ノ體積ヲ一定ニ保チテ溫度ヲ 1° 上昇セシムルトキノ壓力增加ノ割合ニシテ, コレヲ壓力係數トイフ. 從ツテ氣體ノ壓力係數ト膨脹係數トハ相等シキコトヲ知ル. コノ關係ハ「レニヨー」(Regnault) ニヨリ實驗的ニ確メラレタリ. 實在氣體ニ對スル二三ノ值次ノ如シ.

物 質	膨脹係數	壓力係數
水 素	0.003660	0.003663
空 氣	0.003673	0.003674
一酸化炭素	0.003669	0.003667

次ニ上記ノ二法則ヨリ理想氣體ノ壓力, 體積, 溫度間ノ關係即チ「ボイル・シャール」ノ法則ヲ表ハス式ヲ誘導スペシ. 今一定量ノ氣體ヲトリ, ソノ 0° ニ於ケル壓力, 體積ヲ p_0, V_0 トス. 先づ壓力 p_0 ノママソノ溫度ヲ t° トセシトキノ體積ヲ V' トスレバ

$$V' = V_0 (1 + at)$$

次ニ溫度ヲ t° = 保チテ壓力ヲ p_0 ヨリ p マデ變化シタルニ, 體積ガ V' ヨリ V トナレリトセバ

$$p_0 V' = p V$$

コノ二式ヨリ

$$p V = p_0 V_0 (1 + at) \quad (6)$$

然ルニ $p_0 V_0$ ハ質量一定ナラバソノ氣體ニ固有ノ常數ナル故

$$\frac{p V}{1 + at} = \text{一定}$$

$$a = \frac{1}{273.2} \quad \text{ヲ用フレバ上式ハ}$$

$$\frac{p V}{273.2 + t} = k \quad (\text{常數}) \quad (7)$$

トナル.

6. 氣體ノ狀態方程式

前節ニテ得タル「ボイル・シャール」ノ法則ノ式示ヲ理想氣體ノ狀態方程式又ハ特性方程式トイフ,

今或ル理想氣體ノ單位質量ヲトリ, 0° ノ壓力, 體積ヲ p_0, v_0 , 任意ノ溫度 t° ノソレヲ p, v トスレバ, ソノ狀態方程式ハ

$$p v = p_0 v_0 (1 + at)$$

又ハ

$$\frac{p v}{273.2 + t} = k$$

今溫度目盛ノ間隔ヲ變ゼズシテ冰點下 273.2°C ヲ基點トシテ測リタル溫度ヲ T トセバ $T = 273.2 + t$ トナル故

$$p v = k T \quad (8)$$

トナル. カクノ如ク定メタル溫度 T ヲ理想氣體ニヨル絕對溫度ト名ヅケ, $^{\circ}\text{K}$ ヲ附シテ表示ス. 又 v ハ單位質量ノ體積即チ比體

積ニシテ， k ヲ比氣體常數トイフ，

コノ k ノ值ハ或氣體ニ固有ノ常數ニシテ，0°C, 1 氣壓ノ空氣

1g ニツキテ計算スルニ

$$v_0 = \frac{1}{\rho_0} = \frac{1}{0.001293} \text{cm}^3/\text{g} (\rho_0 \text{ハ } 0^\circ\text{C}, 1 \text{氣壓ノ空氣ノ密度})$$

$$p_0 = 13.6 \times 76 \times 980.6 = 1.014 \times 10^6 \text{dyne/cm}^2$$

$$T_0 = 273.2$$

ナルヲ以テ

$$k = \frac{p_0 v_0}{T_0} = 2.871 \times 10^6 \text{erg/g.deg} \quad \dots \dots \dots (9)$$

他ノ氣體ニツキテハ 水素 4.14×10^7 , 「ヘリウム」 2.10×10^7 ナド。

若シ或氣體 m g ヲトルトキハ狀態方程式ハ

$$pV = mkT \quad \dots \dots \dots (10)$$

トナル。又一瓦分子 (mol) ヲトレバスペテノ氣體ニツキテ共通ナル狀態方程式

$$pV = RT \quad \dots \dots \dots (11)$$

ヲ得ベシ。何トナレバ分子量，比氣體常數，比體積，密度ガソレズレ M_1, k_1, v_1, ρ_1 及 M_2, k_2, v_2, ρ_2 ナル二種ノ氣體各 1g ヲトリ，ソノ壓力及溫度ハ共ニ p, T ナリトセバ

$$pv_1 = k_1 T, pv_2 = k_2 T, \rho_1 v_1 = \rho_2 v_2 = 1$$

$$\therefore \frac{v_1}{v_2} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{\rho_2}{\rho_1}$$

然ルニ「アヴォガドロ」(Avogadro) ノ假說 (1811) ニヨリ等溫等壓ノ氣體ノ密度ハソノ分子量ニ比例スルヲ以テ

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{M_2}{M_1} = \frac{k_1}{k_2} = \frac{v_1}{v_2}$$

$$\therefore M_1 k_1 = M_2 k_2 = R$$

即チ分子量ト比氣體常數トノ積ハ氣體ノ種類ニ拘ハラズ同一ノ值

R ヲ有ス。又上式ヨリ

$$M_1 v_1 = M_2 v_2 \equiv V$$

ヲ得。故ニ $p v_1 = k_1 T, p v_2 = k_2 T$ ノ兩邊ニ M_1 及 M_2 ヲ乘ズレバ $p V = RT$ ヲ得ベシ。コノ R ヲ 1mol ノ氣體常數トイフ。ソノ值ハ

$$R = 8.314 \times 10^7 \text{erg/mol.deg} \quad \dots \dots \dots (12)$$

ナリ。例ヘバ酸素ニツキテハ $k = 2.597 \times 10^6$, $R = Mk = 32 \times 2.597 \times 10^6 = 8.314 \times 10^7$ ，又空氣ヲ單一ノ氣體ト見做シ，ソノ分子量ニ當ルモノヲ逆算スレバ $M = 29$ トナル。

又上式ヨリ標準狀態 (0°C, 1 氣體) ニ於ケル氣體 1mol ノ體積 V_0 ヲ求ムレバ

$$V_0 = \frac{RT_0}{p_0} = \frac{8.314 \times 10^7 \times 273.2}{1.014 \times 10^6} = 2.241 \times 10^4 \text{cm}^3 = 22,411$$

又分子量 M ナル氣體ヲ質量 m ダケトルトキハ

$$pV = m \frac{R}{M} T \quad \dots \dots \dots (13)$$

以上ノ結果ハ永久「ガス」ニ對シテハ相當ヨク適合スルモ，溫度低クナリ，壓力大トナレバ次第ニ適合セザルニ至ル。カカル場合ニモ尙ヨク當嵌ル如ク修正セラレタル狀態式ハ數多アリ。「ファン・デル・ワールス」(Van der Waals) ノ方程式

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT \quad \dots \dots \dots (14)$$

モソノニニシテ，最モ有名ナルモノナリ。但シ式中ノ a, b ハソノ氣體ニ固有ナル常數ナリ。

一般ニ，任意ノ物質ニ就キテ其ノ壓力 p ，比體積 v ，溫度 t ノ間ニハ一定ノ關係アリ。 p, v, t ヲ變數トシ，コレラヲ結ビ付ケ相互關係ヲ示セル式ヲソノ物質ノ狀態方程式トイフ。コノ式ハ一般ニ

$$f(p, v, t) = 0$$

ニテ示サル、ココニ $f(p, v, t) = 0$ ハ p, v, t 間ニ一定ノ函數關係アルヲ示ス。

一般ニ或物體ニ就キテ其ノ p, v, t ヲ指定スレバ、物體ノ熱的狀態ハ定マル。而シテソノ物體ノ狀態方程式ヲ知ルトキ、式中ノ p, v, t ノ中ノ任意ニツヲ指定セバ、ソノ熱的狀態ハ決定スルナリ。即チ一般ニ、等方等質ノ物體ノ熱的狀態ハ p, v, t ノ中ノ任意ニツニヨリテ決定シ得ルナリ。

狀態方程式ハ幾何學的ニハ曲面ニテ示サル。一般ノ物體ニ就キテハ狀態方程式ハ完全ニハ知ラレズシテ、唯氣體ニツキテノミヨク適合スル式ヲ知ル。

要 項

物體 A ガ夫々 B 及 C ト熱的平衡ニアラバ、B ト C モ亦熱的平衡ニアリ。故ニ A ヲ寒暖計トシテ B, C 等ノ温度ヲ測リ得。

冰點ヲ 0° トシ、蒸氣點ヲ 100° トシ、ツノ間ヲ 100 等分シタル溫度目盛ヲ攝氏ノ溫度目盛ト名ヅク。

寒暖計物質ノ種類ニヨリテ、同一溫度ニ對シテ、異ナル讀ミヲ與フルモノナリ。但シ、水素、空氣等ノ氣體ハ、低壓ノ下ニ於テハ同一讀ミヲ與フ。

或期間内ニ於ケル最高又ハ最低溫度ヲ測ルモノヲ最高又ハ最低寒暖計ト稱ス。溫度ヲ連續シテ自記スル自記寒暖計アリ。

長サノ膨脹ノ實驗式 $l_t = l_0(1 + \alpha t)$

$$\text{體積ノ膨脹ノ實驗式} \quad V_t = V_0(1 + \beta t).$$

但シ、 l_0, V_0 ハ溫度 t_0 ニ於ケル長サ及體積ニシテ、 l_t, V_t ハ溫度 t ニ於ケル長サ及體積ナリ。又 α ハ線膨脹係數、 β ハ體膨脹係數ナリ。

特ニ α 小ナル等方物體ニツキテハ $\beta = 3\alpha$ ナリ。

液體ハ必ズ容器中ニテ測定ヲ行フモノナレバ、容器ノ膨脹ヲ考慮スルヲ要ス。(見掛けノ膨脹係數、眞ノ膨脹係數)。

氣體ハ壓力ガ低クシテ、溫度ガ餘リ低カラザルトキハ、一般ニ「ボイル・シャール」ノ法則ニ從フ。即チ 1 瓦分子ニツキテハ

$$pV = RT$$

ナリ。但シ $R = 8.314 \times 10^7$ 「エルグ・度・モル」ハ普遍常數ナリ。

常ニ「ボイル・シャール」ノ法則ニ從フ如キ氣體ヲ考へ、コレヲ理想氣體(又ハ完全氣體)ト名ヅク。

理想氣體ノ體積ハ、溫度 1° ノ上昇ニ對シテ、 0° ノ體積ノ $\frac{1}{273.2}$ ツツ增加ス。コレヨリ 0°C ヲ 273.2° トシ、 1° ノ間隔ハ攝氏ノソレト同一ナル如クスル溫度目盛ヲ、理想氣體ニヨル絕對溫度ト名ヅク。

一般ニ、等方等質ナル物體(氣體ハソノ中ニ含マル)ノ一定質量ニツキテ、ソノ熱的性質ハ p, V, T ノ任意ニツニヨリテ決定ス。

練習問題

注意：解答ニ必要ナル諸常數ハ計算常用表ヲ見ヨ。

1. 0° ニ於テ比重 7.86 ノ鐵アリ。 200° ニテノ比重如何。

答 7.81

2. 80° ノ器内ニ於テ、鋼鐵尺ヲ用ヒ、「アルミニウム」棒ノ長サヲ測リテ 30.0316 m ヲ得タリ。棒ノ 0° ニ於ケル長サハ幾何ナルカ。但シ鋼鐵尺ハ 0° ニ於テ正シク目盛シタルモノナリ。

答 30.0076 m.

3. 20° ニ於テ長サ 1 m, 週期 2 秒ナル振子ハ 0° ニテ何程ノ週期ヲ有スルカ。又ヨノ振子ヲ有スル時計ハ一日ニ何程狂ヒヲ生ズルカ。但シ振子ノ針金ハ洋銀ナリトス。

$$(公式: \text{周期} = 2\pi \sqrt{\frac{l}{g}})$$

4. 0° ノ時立入りノ硝子器ニ酒精ヲ充タシ、コレヲ 50° ニ熱スルトキ酒精ノ溢レ出ヅル量如何。

答 55cc.

5. 0° ニ於テ一様ナル太サノ硝子圓管内ニ在ル水銀線ノ長サ 100 cm ナリ。 100° ニ於テハ水銀線ノ長サ 101.74 cm トナリタリトイフ。硝子ノ體膨脹係數ヲ求ム。

6. 2.5 氣壓ニ堪フル「フラスコ」アリ。コレニ溫度 20° , 1 氣壓ノ空氣ヲ封入シテ溫ムレバ何度ニテ破裂スルカ。

答 460°

7. 氣壓 750 mm, 溫度 37° ニ於ケル 1g の理想氣體ノ體積ヲ求メヨ。但シ標準狀況ノ密度ヲ 0.00125 g/cm^3 トス。

8. 方眼紙上ニ次ノ要求ニ應ズル曲線ヲ書ケ。

$pV=RT$ 式ニ於テ T ヲ一定トセルトキノ p, V ノ關係、 p ヲ一定トセルトキノ V, T ノ關係、及 V ヲ一定トセルトキノ p, T ノ關係ヲ示ス曲線。

9. 容積 28 l ノ氣蓄器ニ溫度 33° , 壓力 150 氣壓ノ空氣ヲ充タセルトキソノ重サヲ求メヨ。

第二章 熱 量

1. 热

第一章ニ於テハ熱的平衡ヨリ温度ナル概念ヲ得，ソノ高低ガ物體ノ熱的狀態ヲ表ハスニ重要ナルヲ見タリ。然レドモ，温度ノ變化ハ何ニヨリテ起ルカニフキテハ未ダ觸レザリシナリ。故ニ暫クコレニツキテ考フベシ。

既述ノ如ク，高温物體ト低温物體トヲ相接觸セシムレバ，前者ハ冷エ後者ハ温マリ，同一温度ニ達スレバ變化止ム。即チ熱的平衡ニ達スルナリ。カカル場合ニ，熱ガ高温物體ヨリ低温物體ニ移動セリトナス。或ハ又高温物體ガ熱ヲ失ヒ，低温物體ガ熱ヲ得タリトモイフ。即チ温度ノ變化ハ熱ノ得失ニヨリテ起ルト考ヘ得ベシ。但シコレノミニテハ熱ガ如何ナル性質ノ量ナルカヲ定ムルヲ得ズ。單ニ温度ノ變化ヲ熱ノ移動ナル語ニテ言ヒ換ヘタルニ過ギズ。換言スレバ，コレノミニテハ温度ト熱量トヲ區別スルヲ要ザルナリ。

然レドモ，温度ト熱量ナル兩概念ハコレヲ判然ト區別スルヲ要スルモノニシテ，ソレニツキテ考フベシ。

例ヘバ同質量ノ鐵ト鉛トヲトリ，共ニ 100° ニ熱シ， 0° ノ水同量ヲ入レタル同一構造ノ二器中ニ，ソノ各ヲ別々ニ投入ス。コノ兩者ガ夫々熱的平衡ニ達シタル後ノ温度ヲ比較スルニ，鐵ヲ入レタル方ハ鉛ヲ入レタル方ヨリモ温度高シ。又逆ニ，或一定量

ノ水ヲ 0° ノ鐵ト鉛トニテ冷却セシムル場合ヲ比較スルニ，鐵ノ方遙カニヨク冷却ス。カカル實驗ヨリスルモ，熱量ト温度トヲ區別スルヲ要スルヲ知ル。

次ニ例ヘバ， 100° ノ水 1kg ヲ同量ノ 0° ノ水ニ接觸セシムレバ(カカル場合ニハ混合シテモ同一結果トナル)，全體トシテ 50° ノ水 2kg ヲ得， 100° ノ水 2kg ， 0° ノ水 1kg ヲ混ズレバ 66.67° ノ水 3kg ヲ得ベシ。

カカル種類ノ實驗ヨリ，温度ノ變化ヲ起ス原因ナル熱ハ恰モ不生，不滅ノモノト推測セラル。即チ一方ノ水ガ温マルニ要シタル熱量ハ他方ガ冷却スルタメニ取去ラレタル熱量ニ等シト見做サル。但シ後(熱力學)ニ到リテ知ラル如ク，或ハ外部ヨリ仕事ガ加ハリ，或ハ化學變化アル場合ニハ熱ハ不生不滅トハ云ヒ得ザルナリ。

熱ハ上述ノ如ク物體ノ温度ヲ昇ス効果ニヨリテ認メラレタルモノナレドモ。熱ヲ加フルモ温度ノ變化起ラザルコトアリ。例ヘバ 100° ノ水 8g 0° ノ水 16g トヲ接觸セシムレバ結局 33.33° ノ水 24g トナレドモ， 0° ノ水ノ代リニ 0° ノ水ヲ用フレバ平衡狀態ニ達シタル場合ニ温度ハ 0° ニシテ， 18g ノ水及 8g ノ水トナルベシ。然ルニ元 100° ナリシ 8g ノ水ハ全部 0° トナリシヲ以テ熱ヲ失ヒタルコト明カナレドモ，元 16g ノ水ノ温度ハ何等變化セズ。然レドモ，狀態ハ全ク元ノママナルニ非ズシテ，ソノウチ 10g ハ水ニ變化シタルナリ。而モカカル場合ニハ失ハレタル熱量ト融解シタル水ノ量トハ常ニ比例スルコトガ實驗上知ラル。又逆ニ， 0° 以下ノ物體ト 0° ノ水(十分ニ多量ナル)トヲ接觸セシムレバ，水ノ一部分ハ冰結シ，全體ガ 0° トナリテ平衡ニ達ス。

カカル實驗ヨリ、熱ハ溫度ヲ上昇セシムルノミナラズ、物體ノ狀態ヲ變化セシムル効果ヲモ有スルモノト考フベキヲ知ルナリ。溫度上昇ノ効果ヲ示サズ、單ニ狀態ノ變化(液化、氣化等)ニ費サル熱ヲ潛熱(latent heat)ト名ヅク。(第四章參照)

2. 热量ノ單位、熱容量、水當量

熱量ノ單位トシテハ純水 1g ノ溫度ヲ 1°C ダケ昇スニ要スル熱量ヲトリ、コレヲ 1「カロリー」(calorie) ト名ヅク。何度ヨリ何度マデノ 1° ナルカニヨリテ幾分ノ差アルヲ以テ、正確ニハ溫度ヲ指定ス。14.5°C ヨリ 15.5°C マデノ 1° ナルトキ、コレヲ 15 度「カロリー」トイヒ、標準トスルヲ普通トス。又水 1kg ノ溫度ヲ 1°C 昇スニ要スル熱量ヲ 1「キログラム・カロリー」又ハ 1「キロカロリー」(kcal) トイフ。コレニ對シテ上記ノ「カロリー」ヲ 1「グラム・カロリー」トイフコトアリ。

或物體ノ溫度ヲ $t^{\circ}\text{C}$ ダケ昇スニ要スル熱量ガ Q_{cal} ナルトキ $\frac{Q}{t}$ ヲソノ物體ノ熱容量トイフ。即チ物體ノ溫度ヲ 1°C 昇スニ要スル熱量 W_{cal} ハ水 W_g ノ溫度ヲ 1°C 昇スニ要スル熱量ニ等シ。ヨツテ或物體ノ熱容量 W ナルトキ、コノ物體ノ水當量 W_g トイフコトアリ。

3. 比 热

或物質 1g ノ熱容量即チ 1g ノ溫度ヲ 1°C 昇スニ要スル熱量ヲソノ物質ノ比熱トイフ。從ツテ熱容量ハ質量ト比熱トノ積ニ等

シ。水ノ比熱ハ 1 ニシテ、他ノ物質ハ概ネ 1 ヨリ小ナリ。

熱容量從ツテ比熱ハ壓力ニヨリヲ多少異ナルモ、固體又ハ液體ニテハ通常無視シ得ル程度ナルヲ以テ、上ニハ壓力ニ言及セザリシナリ。然レドモ氣體ニアリテハコレヲ無視スルヲ得ザルヲ以テ、次ノニツノ比熱ヲ考フルコトトス。即チ氣體ノ壓力ヲ一定ニ保チテ(體積ノ增大ヲ許ス)、ソノ單位質量ノ溫度ヲ 1°C ダケ高ムルニ要スル熱量ヲ定壓比熱 c_p トイヒ、氣體ノ體積ヲ一定ニ保チテ(壓力ヲ増大ス)、ソノ單位質量ノ溫度ヲ 1°C ダケ高ムルニ要スル熱量ヲ定積比熱 c_v トイフ。

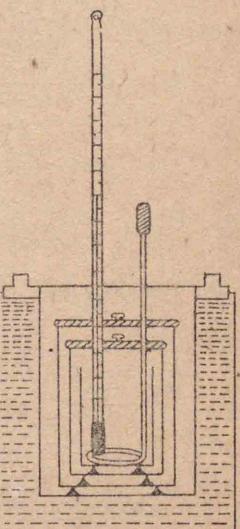
定壓比熱ハ定積比熱ヨリ大ニシテ、ソノ比 $c_p/c_v=\gamma$ ノ值ハ水素、酸素、空氣等二原子分子ノ氣體ニテハ 1.40 ニ近ク、「ヘリウム」、「ネオン」等ノ一原子分子ノ氣體ニテハ 1.67 ニ近シ。(氣體ノ比熱ニ關シテハ更ニ第四篇熱力學ニ於テ述ブルトコロアリ)

4. 热量法

熱量ヲ測定スル裝置ヲ熱量計(calorimeter)トイフ。熱量ヲ測定スルニハ、熱容量ノ既知ナル物體ノ溫度ノ變化ヲ測定スルカ、或ハ潜熱ノ量ノ知ラレタル物體ノ狀態ノ變化ヲ測定ス。本節ニテハ前者ニ基ク混合法ナルモノヲ説明セン。

水熱量計

能フ限リ熱ヲ透サザル器ニ水ヲ



8 圖

入レ、ソノ温度ノ變化ヲ測定シテ熱量、及比熱ヲ知ル裝置ヲ水熱量計トイフ。8圖ハソノ斷面ヲ示スモノニシテ最内部ノ器ニ水並ニ温タメラレタル被測定物體ヲ入レ、又寒暖計ト攪拌器トヲ插入ス。コノ器ヲ包ム外側ノ器ハスペテ外部トノ熱ノ交渉ヲ斷ツタメニ設ケラレタルモノナリ。

最初ニ水ノ温度 t_1 ヲ測リ、次ニ温度 t_1' 、熱容量 W 、比熱 $c(W, c)$ ノ何レカ一ハ未知)、質量 m ナル物體ヲソノ中ニ投入シ、ヨク攪拌シテ平衡ニ達シタル後(水ト物體トガ同溫度トナル)ノ水ノ溫度 t_2 ヲ測定ス。今水ノ質量ヲ m_0 、熱量計ノ水當量ヲ W_k トスレバ(投入物體ノ有スル熱量ハ水ノ外ニ熱量計ノ容器等ヲモ温タムル故、熱量計ノ熱容量ヲ知ル必要アリ。器ノ熱容量トシテ水當量 W_k ヲ用フ)熱量計ノ得タル熱量ハ物體ノ放出セル熱量ニ等シキ故

$$W(t_1' - t_2) = (m_0 + W_k)(t_2 - t_1)$$

故ニ

$$W = \frac{t_2 - t_1}{t_1' - t_2} (m_0 + W_k),$$

$$\therefore c = \frac{W}{m} = \frac{(m_0 + W_k)(t_2 - t_1)}{m(t_1' - t_2)}$$

ニテ物體ノ比熱 c ヲ知ル。

W_k ハ豫メ次ノ如クニシテ求ム。質量 m_2 、温度 t_3 ノ水ヲ保有スル熱量計中ニ 100° ノ水 m_1 ヲ加ヘ、平衡後ノ温度 t_4 ヲ測定セバ

$$(W_k + m_2)(t_4 - t_3) = m_1(100 - t_4)$$

ナル故、コレヨリ W_k ヲ得ルナリ。

熱量測定ニ際シテ生ジ勝チナル誤差ハ、物體ノ温度 t_1' ヲ精確ニ測定シ難キコト、温メタル物體ガ熱量計ニ入ル迄ニ若干ノ熱量

ヲ外界ニ失ヒ易キコト、物體ヲ投入シテ後攪拌中ニ熱ガ輻射ニヨリテ周圍ノ場所ヘ失ハレ易キコト等ニヨルモノニシテ、コレラノ誤差ヲ適當ニ修正スルカ、又ハ最小ニナスヲ要スルモノナリ。

要 項

物體ニ熱ヲ加フルトキ、一般ニ溫度上昇ス。然ルニ物質ノ狀態ガ變化スルトキハ、熱ヲ加フルモ溫度上昇セズ、從ヒテ溫度ノ他ニ熱量ナル別ノ概念ヲ要ス。

純水 1g ヲ(1氣壓ノ下ニテ) 14.5°C ヨリ 15.5°C 迄昇スニ要スル熱量ヲ熱量ノ單位ニトリ、コレヲ 1[カロリー] ト名ヅク。

氣體ノ定壓比熱ト定積比熱ノ比 $\gamma = c_p/c_v$ ハ、一原子分子氣體ニツキテハ 1.67 ニシテ、二原子分子氣體ニツキテハ 1.40 ナリ。

熱容量、比熱、水當量等一般ニ熱量ヲ測定スル器具ヲ熱量計ト云フ。

練 習 問 題

- 夫々 $30^\circ, 20^\circ$ 及 10° ニアル A, B, C ナル三ツノ液體アリ。A ト B トヲ等量ダケ混合スルトキハ混合液ノ溫度ハ 26° トナリ。A ト C トヲ等量ダケ混スレバ 25° トナルトイフ。B ト C トノ等量ヲ混合スルトキハ混合液ノ溫度如何。

答 16.7°

- 酒精ト水トヲ混合シテ比熱 0.70 ノ液體ヲ作ラントス、其ノ

質量ノ割合ヲ如何ニスベキカ。

答 酒精 3, 水 1.3

3. 温度 10° ノ水 20g ヲ有スル熱量計ニ 40° ノ水 42g ヲ入レタルニ 28° トナレリトイフ. 热量計ノ水當量ヲ求ム。

答 8g

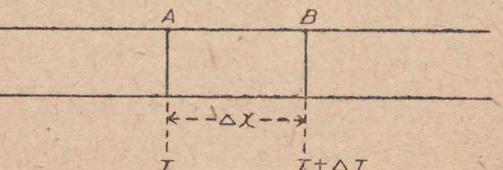
第三章

熱 の 移 動

1. 热の傳導

金屬棒ノ一端ヲ熱スルトキハ他端モ次第ニ温マル。一般ニ物體中ニ温度ノ差アルトキ、又ハ温度ノ異ナル二物體ヲ接觸セシムルトキハ、高温ノ部分ヨリ低温ノ部分ヘ熱ガ移動ス。カクノ如ク熱ガ中間ノ物質ヲ温メツツ傳播スル現象ヲ傳導トイフ。

今一つノ細長キ物體ヲ考へ、ソノ二ツノ切口 A 及 B ニ於ケル温度ヲソレゾレ T 及 $T + \Delta T$ トシ、AB 間ノ距離ヲ Δx トス。



9 圖

然ラバ定常狀態ニ於テハ單位時間ニ切口ヲ通過スル熱量ハ切口ノ面ニ垂直ナル方向ノ温度ノ勾配 $\frac{\Delta T}{\Delta x}$ 及切口ノ面積 S ニ比例スト考ヘラルルガ故ニ、時間 t ノ間ニ通過スル熱量 Q ハ

$$Q = kS \frac{\Delta T}{\Delta x} t \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (1)$$

コノ式中ノ k ハ各物質ニ固有ナル常數ニシテ、コレヲ熱傳導度(比傳導度)トイフ。温度差 1 cm ニツキ 1°C ナルトキ、面積 1 cm^2 ヲ 1秒間ニ通過スル、熱量ヲ「カロリー」ニテ測リタル數ヲ以テ示セル值ノ例ハ次ノ如シ。

物 質	熱傳導度
銅	0.923
鋼	0.116
真 鑄	0.258

2. 対 流

液體又ハ氣體ヲ下層ヨリ加熱スルトキハ、ソノ部分ノ溫度ガ上昇シテ膨脹シ、附近ニ在ル上層ノ部分ヨリ密度小トナリ上方ニ移動ス。コレト共ニ上層ニアリシ低温ノ部分ガ下方ニ降リテ加熱セラル。コノタメ下方ノ高温ノ部分ハ冷却サレ、上方ノ低温ノ部分ハ温メラル。カクノ如ク熱ガ物質ト共ニ移動スル現象ヲ對流トイフ。液體特ニ氣體ハ熱傳導度小ナルヲ以テ熱ノ傳播ハ主トシテ對流ニヨル。

對流ノ過程ハ二種ニ大別セラル。一ハ上記ノ如ク流體内ノ溫度不同ニ基ク密度ノ差ニヨリテ生ズル浮力ニヨル自由流動ニシテ、一ハ外力ニヨル強制流動ナリ。後者ノ場合ニモ自由對流ハ同時ニ起ルベキモ、流速大ナルトキハソノ影響ハ無視シ得ルモノナリ。

流體トソレニ接スル固體面(容器ノ壁等)トノ間ノ熱ノ授受ハ流體ノ種類、狀態、速度並ニ接觸面ノ狀態等ニヨリテ影響セラレ、ソノ關係ハ複雜ニシテ理論的考察ハ頗ル困難ナレドモ、流動速度ノ影響ノ大ナルコト推論セラル。

3. 輻 射

太陽ヨリ地球ニ熱ガ達スル如ク、傳導又ハ對流ニヨラザル熱ノ移動ガ考ヘラル。コレヲ輻射トイフ。即チ輻射トハ熱ガ物質ノ助ヲ藉ラズシテ空間ニ傳播スル現象ナリ。

高温ノ物體ハ周圍ノ空間ニ「エネルギー」ヲ波トシテ輻射ス。コレヲ輻射線トイフ。コノ輻射線ヲ受ケコレヲ吸收セル物體ハ溫度上昇ス。輻射線ノ性質ガ光ト同様ナルコトハ各種ノ實驗ニヨリ確認セラルルノミナラズ、却ツテ光ハ輻射線ノ一種又ハ一部ト考ヘラルモノナリ。尙物體ハソノ溫度ノ如何ニヨラズ常ニコレニ相當スル輻射線ヲ發スルモノナリ。然ルニ或物體ガ定溫度ニ止マルコトアルハ、同時ニ周圍ヨリ輻射線ヲ受クルガタヌナリトス。
(傳導、對流ナキ場合)

或物體ガ單位表面積ヨリ單位時間ニ輻射スル「エネルギー」ノ量ヲソノ輻射能トイヒ、輻射線ヲ受クルトキ吸收スル「エネルギー」ノ量トソレニ入射スル「エネルギー」トノ比ヲソノ吸收能トイフ。入射スル輻射線ヲ悉ク吸收スル物體即チ吸收能1ナル物體ヲ(完全)黑體トイフ。

黑體ノ輻射能 E 即チ單位時間ニ單位表面積ヨリ發スル全「エネルギー」ハソレノ絕對溫度 T ノ四乘ニ比例ス

$$E = \sigma T^4 \quad \sigma = 5.75 \times 10^{-5} \text{ erg/cm}^2 \cdot \text{sec. deg}^4 \dots \dots (2)$$

コレヲ「ステファン・ボルツマン」(Stefan-Boltzmann)ノ法則
(1879, 1884)トイフ。

物體ハ如何ナル溫度ニ於テモ各種ノ波長ノ輻射線ヲ發スルモノナルガ、低温物體ハ主トシテ波長大ナル赤外線ヲ輻射シ、溫度上

昇スルニ從ヒ次第ニ短波長ノ輻射線ヲ發ス。而シテコレニ關シ次ノ法則アリ。

或溫度ニ於テ黑體ノ發スル輻射線中最大ノ「エネルギー」ヲ有

スル波長 λ_m ハソノ絕對溫度 T ニ反比例ス。

$$\lambda_m T = \text{一定} = P \quad P = 0.28 \text{ cm.deg} \dots \dots \dots \quad (3)$$

コレヲ「ウイーン」(Wien)ノ變位法則(1893)トイフ。

「ステファン・ボルツマン」ノ法則ヲ基トシ、高温物體ヨリ發スル輻射「エネルギー」ヲ測リテソノ溫度ヲ知ルコトヲ得。コノ原理ニヨル寒暖計ヲ輻射高溫計トイフ。

「ウイーン」ノ變位法則ト一定溫度ニ於ケル輻射線ノ各種波長ト輻射ノ強サトノ關係ヲ示ス法則(ココニハ省略)トニ基キ、高温物體(發光體)ノ光度ト標準「ランプ」ノ光度トヲ比較シテソノ溫度ヲ知ラントスル寒暖計ヲ光學高溫計トイフ。

4. 冷却ノ法則

實驗ニヨルニ

或物體ト周圍ト溫度差小ナルトキハ、物體ガ單位時間ニリノ單位表面積ヨリ失フ熱量ハソノ溫度差ニ比例ス。

コレヲ冷却ニ關スル「ニュートン」(Newton)ノ法則トイフ。

今絕對溫度 T ナル物體ガ絕對溫度 T_0 ナル周圍ヘ輻射ニヨツテ失フ「エネルギー」ヲ見ルニ、「ステファン・ボルツマン」ノ法則ニヨリ、周圍ヘ輻射スル「エネルギー」ハ σT^4 ニシテ、周圍ヨリ吸収スル「エネルギー」ハ σT_0^4 ナリ。故ニ差引物體ガ單位時間ニ失フ「エネルギー」ハ $\sigma S(T^4 - T_0^4)$ ナリ。但シ S ハ物體ノ表面積ナ

リ。溫度差 $T - T_0$ ガ小ナラバ $T^4 - T_0^4 \approx 4T_0^3(T - T_0)$ 。又物體ノ質量ヲ m 、比熱ヲ c トスレバ、 Δt ナル時間ニ冷却スル溫度 ΔT ハ

$$\Delta T = 4\sigma \frac{ST_0^3}{mc}(T - T_0)\Delta t$$

$$\therefore \frac{\Delta T}{\Delta t} = 4\sigma \frac{ST_0^3}{mc}(T - T_0)$$

即チ物體ガ失フ熱量從ツテ冷却速度ハ溫度差 $T - T_0$ ニ比例ス。但シコレハ溫度 T_0 即チ T ニヨリ著シク影響サルルコトヲ知ル。一般ニ熱ノ移動ニ際シ、物體ノ溫度高マルニツレ輻射ノ影響ハ著シク增加スルニ反シ、低溫度ニ於テハ對流、傳流ニ比シテ無視シ得ル程度ニマヂ小トナルモノナリ。

〔問〕 蒸汽暖房ヤ發動機ノ放熱器ノ作用ヲ考察セヨ。

要 項

熱ノ移動ニハ傳導、對流、輻射ノ三樣式アリ。

定常狀態ニ於ケル傳導ノ式

$$Q = kS \frac{\Delta T}{\Delta x} t$$

輻射ニ關ズル「ステファン・ボルツマン」ノ法則ノ式示

$$E = cT^4 \quad \sigma = 5.75 \times 10^{-5} \text{ erg/cm}^2 \text{ sec. deg}^4$$

「ウイーン」ノ變位法則ノ式示

$$\lambda_m T = P \quad P = 0.28 \text{ cm.deg}$$

冷却ニ關スル「ニュートン」ノ法則ノ式示

$$Q = \sigma S(T - T_0) \cdot t$$

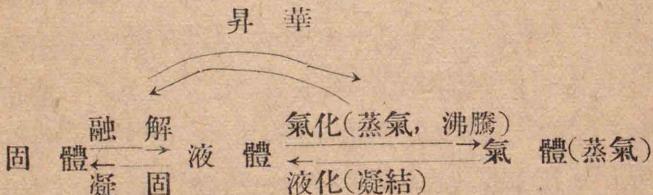
a ハ表面ノ性質、溫度等ニヨル異ナル常數ナリ。

第四章 狀態ノ變化

1. 狀態ノ變化

一般ニ固體ヲ熱スレバ液體トナリ，液體ヲ熱スレバ氣體トナル。逆ニ氣體ヲ冷セバ液體トナリ，液體ヲ冷セバ固體トナル。又時ニ固體ガ直ニ氣體トナリ，氣體ガ固體トナルコトアリ。カカル物質ノ狀態ノ變化ハソノ溫度及壓力ノ如何ニ從ヒ熱ノ出入ニ伴ヒテ起ルモノナリ。

固體ガ液體ニ變化スルコトヲ融解トイヒ，ソノ逆ヲ凝固トイフ。液體ガ氣體ニ變ズルコトヲ氣化トイヒ，ソノ特別ナルモノニ蒸發及沸騰ノ現象アリ。蒸發又ハ沸騰ニヨリテ生ジタル氣體ヲ蒸氣トイフ。氣化ノ逆ハ液化トイヒ，ソノ特別ナルモノニ凝結アリ。即チ蒸氣ガ液體トナル現象ナリ。固體ガ直ニ氣體(蒸氣)トナリ，又氣體ガ固體トナル現象ハ何レヲモ，又併セテ昇華トイフ。以下ソノ各ノ場合ニツキ稍詳シク研究セン。



2. 融解ト凝固

固體ヨリ液體ニ變化(融解)スル溫度，及液體ヨリ固體ニ變化(凝固)スル溫度ハ，物質ニヨリ一定セルモノニシテ，コレヲ融解點(melting point)及凝固點(freezing point)ト稱ス。一物質ニ在リテハ上記兩溫度等シク，融解或ハ凝固ノ途中(即チ固，液兩體共存セルトキ)ニ於テハ一定溫度ヲ保持ス。結晶質物質(金屬，純化合物等，固體ノ大部分)ハ明確ナル融解點及凝固點ヲ有スルモ，非結晶物質(例ヘバ硝子，封臘，脂肪ノ如キ)ノ固，液兩態ノ界ハ漸移的ニシテ，明確ナル融解點及凝固點ヲ有セズ。

融解ノ際ハ熱ヲ外部ヨリ取り，凝固ノ際ハ放出ス。或物質 1 g ノ融解或ハ凝固ノ際授受スル熱量(兩者等シ)ヲ融解ノ潛熱(latent heat of fusion)或ハ單ニ融解熱トイフ。氷ノ融解熱ハ約 80 cal ナリ。

融解ノ際ハ多ク體積ノ增大ヲ來ス。反對ニ縮小スルモノモアリ。氷，鑄鐵，Sb，Bi ハ後者ニ屬ス。例ヘバ $0^{\circ}, 1$ 氣壓ノ 1g ノ氷ノ體積ハ 1.09082 cc，氷ノソレハ 1.00012 cc ナリ。

融解點ハ外壓ニ關係ス。融解ノ際膨脹スル物質ニ在リテハ，外壓大ナルトキ融解センニハ，ソノ外壓ニ打勝チテ膨脹セザルベカラザルガ故ニ，外壓小ナル場合ニ比シテ物體ノ溫度ヲ高メザルベカラズ。即チ融解點上昇スルナリ。コレニ反シ體積收縮スル物質ニアリテハ融解點下降ス(一考スペシ)。氷ハ後者ノ例ニシテ 1 氣壓ノ壓力增加ニ對シ約 0.0072° ノ融解點降下ヲ來ス。「バラフィン」蠟ハ前者ノ著明ナル例ニシテ，1 氣壓ノトキ融解點 46.3° ナルモ 100 氣壓ノトキハ約 50° ニ上昇ス。氷ニ於ケル復氷ノ現象

(氷ニ壓力ヲ加フレバ融解點上昇シテトケ始ムル現象)ハコノヨキ實例ナリ。氷河ノ流下スルモノノ爲メナリ。

純粹ナル液體ヲ靜ニ冷却スルトキハ、凝固點以下ニ於テモ尙液態ヲ保チ得ルコトアリ。コレヲ過融解又ハ過冷却トイフ。水ハ水ノママニテ零下十數度迄トナスヲ得。過融解ノ狀態ニアルトキ、容器ノ振動或ハ微小物投入等ニ依リテ衝動ヲ與フレバ直ニ凝固ス。

3. 蒸發ト凝結

自由表面ヲ有スル液體ハ一般ニソノ表面ヨリ氣化シツツアリ。コレヲ蒸發トイヒ、生ゼシ氣體ヲ蒸氣トイフ。空間ニ於ケル蒸氣ノ密度次第ニ増大シ、或一定ノ蒸氣密度ニ達スレバ、蒸發止ミテ液體蒸氣間ニ平衡ヲ保持ス。密閉シタル器ノ一部分ニ液體ヲ封入セバ、ヤガテコノ平衡ノ狀態ニ達ス。斯クノ如キ狀態ニアル蒸氣ヲ飽和蒸氣 (saturated vapour) ト稱ス。

氣化ノ際ハ熱ヲ吸收シ、液化ノ際ハ放出ス。或物質 1g の氣化又ハ液化ノ際授受スル熱量ヲ、氣化ノ潜熱 (latent heat of vaporization) 又ハ單ニ氣化熱トイフ。氣化熱ハ狀態變化ノ際ノ溫度、外壓ニ依リテソノ値稍異ナルモ、通常 1 氣壓ノ場合ノ沸騰點ニ於ケルソレヲ意味ス。水ニ在リテハ 539cal ナリ。

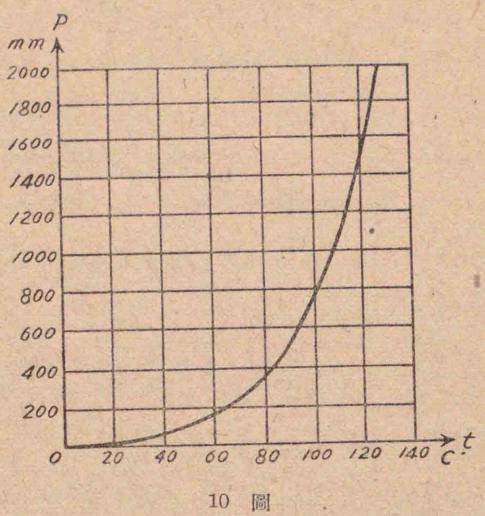
或限ラレタル空間内(例ヘバ「トリチャリ」ノ真空中)ニ或蒸氣ヲ導入シ、溫度ヲ一定ニ保チテ、壓力ト體積(或ハ密度)トノ關係ヲ見ルニ、蒸氣ガ不饱和ナル間ハ略「ボイル」ノ法則ニ從フモ、飽和密度ニ達スレバ、ソレ以上體積ヲ縮小スルモ蒸氣ノ一部ガ凝結シ

テ液トナルノミニシテ、蒸氣ノ壓力、密度ハ變化セズシテ或一定值ヲ保ツ、コノ壓力及密度ハ、溫度一定ナル限り各物質ニ依リ一定セルモノニシテ、ソノ溫度ニテソノ物質ノ蒸氣ガ有シ得ル最大ノ壓力及密度ナリ。コレヲ飽和蒸氣壓或ハ最大蒸氣壓又ハ最大蒸氣張力トイフ。

コレヲ測ルニハ、長サ 1m バカリナル内壁清淨ニシテ乾燥セル二本ノ硝子管ノ一端ヲ封ジタルモノニ水銀ヲ充タシ、水銀槽中ニ倒立シ、別ニ細キ曲管ニテ液ヲ吸取リ、倒立セル一管ノ下端ヨリ靜ニ液ヲ送リ込メバ、水銀柱上ノ真空ノ場所ニ到リテ瞬時ニ蒸發シ、水銀柱頭ハ降下ス。柱頭ニ殘留スル液ガ深サ 1mm 位トナルマデ液ヲ送リ(飽和セルモノナルコトヲ確認スルタメ)兩管ノ水銀柱ノ高サノ差ヲ讀メバ、コレコノトキノ溫度ニ對スル該物質ノ最大張力ナリ。

水ヲ保テル器ヲ開放シ置カバ、水ヨリ蒸氣ニ變化スル分子ハ殆ド水ニ復歸スルノ機會ナシ。故ニ其ノ附近ノ大氣中ノ水蒸氣ガ飽和狀態ナラザル限ハ、蒸發ハ終ニ水ノ盡クルマデ行ハルモノナリ。沃素、臭素、鹽素等ノ蒸氣ハ色ヲ有スルモ無色ノ液ノ蒸氣ハ一般ニ透明ナリ。例ヘバ沸騰スル「フラスコ」内ノ水ノ表面以上ガ透明ナルガ如シ。コレニ反シテ瓶口ヨリ噴出スル湯氣ノ白ク見ユルハ、コレ既ニ水蒸氣ガ冷却ニヨリテ液化シ、無數ノ小水滴ノ集合即チ雲又ハ霧ヲ形成セルモノナリ。

最大蒸氣壓ハ溫度ト共ニソノ値增大ス。今、溫度、壓力ヲ二軸ニ取り、水ノ最大蒸氣壓ト溫度トノ關係ヲ圖示セバ 10 圖ノ如キ最大蒸氣壓曲線ヲ得。コノ曲線ヨリ下ノ部分ニアル點ノ表ハス



10 圖

物體ノ狀態ハ、ソノ溫度ノ最大蒸氣壓ヨリ小ナル壓力ニ在ル故、不飽和蒸氣ノ狀態ナルヲ示シ、上部ニ在ル各點ハ液態ニ在ルヲ示ス。曲線上ノ點ニテ表ハサルル狀態ハ蒸氣ノ飽和ニ在ル狀態即チ液體、氣體ガ共存シテ平衡ニ在ル狀態ヲ示ス。

「ダルトン」(Dalton) ノ混合氣體ニ關スル法則。(1802)

- (a) 或液體ノ最大蒸氣壓ハ、ソノ蒸氣ノ占ムル空間ニ他ノ氣體又ハ蒸氣ノ存スルト否トニハ關セズ。
- (b) 氣體ト蒸氣、又ハ二種ノ蒸氣、又ハ二種ノ氣體ノ混合體ガ呈スル壓力ハ、各々ガ單獨ニコノ場所ヲ占ムルトキ有スペキ壓力ノ和ナリ。

先づ (a) ニ關シテ説明セんニ、コノ法則ハソノ蒸氣ト氣體間ニ化學變化又ハ溶解ノ起ラザル場合ニ限ルモノナリ。例ヘバ水ノ自由表面ガ空氣ニ接スル場合ノ如キハコレニ從フモノニシテ、即チ空氣中ニ於ケル水ノ最大蒸氣壓モ真空中ニ於ケルソレモ等シキナ

リ。但シ蒸氣ガ不飽和ニシテ蒸發シツツアルトキハ、第二ノ氣體ノ存在ハ蒸發ノ速度ヲ遅カラシムル影響アリ。

次ニ (b) ノ成立スルニハ二種ノ液ノ互ニ溶解セザルコト必要ニシテ、例ヘバ水ト「ベンゼン」トノ如キモノナラバ、「ダルトン」ノ法則ニ從フモ、液ガ互ニ溶解スルモノナラバ、混合液ノ蒸氣壓力ハ組成分ノ蒸氣壓力ノ和ヨリ小ニ、時トシテハソノ一組成分ノ蒸氣壓力ヨリモ小ナルコトアリ。

「ダルトン」ノ法則ハ平衡狀態ニ於テ成立スルモノニシテ、急激ノ變化ノ行ハルル場合ニハ成立セズ。又、壓力ガ著シク大ナル場合ニハ成立シ得ザルコト勿論ナリ。

4. 沸 膽

液體ノ最大蒸氣壓ガ外壓ト等シキ溫度ニ達セバ、液體ノ自由表面ノミナラズ内部ニ於テモ氣化シ、生ジタル微小氣泡ハ膨大シテ浮上リ液ノ自由表面ヨリ脱出スルニ到ル。コノ現象ハ暫時續クモノニシテ液ノ溫度ハ上昇セズシテ一定値ヲ保ツ。コノ溫度ヲ沸騰點 (boiling point) ト稱ス。又熱スレバ突沸 (bumping boiling) ナル現象ヲ生ズルコトアリ。即チ液ノ溫度ガ沸騰點以上トナリ、ヤガテ急激ニ爆發的ニ沸騰ノ起ルコトアリ。通常沸騰ヲ始ムレバ液温ハ沸點ニ歸ル。

沸騰點ハソノ液體ノ最大蒸氣壓ガ外壓ト等シクナルガ如キ溫度(例ヘバ水ハ 100° ニ於テ最大蒸氣壓 760mm ナル故、外壓 760mm = 於ケル沸騰點ハ 100° ナリ)ナル故、沸騰點ハ外壓ニヨリ異ナ

ルモノナリ。外壓大ナルニ從ヒ最大蒸氣壓大ナルヲ要スル故、沸騰點ハ上昇ス。外壓ト沸騰點トノ關者ヲ表ハス曲線ヲ描ケバ、前節ノ最大蒸氣壓曲線ト全ク一致スペク、沸騰點曲線ハ最大蒸氣壓曲線ト同一物ナリ。

純粹ナル液體ヲ靜カニ放置スルトキハ沸騰點以上ノ溫度ニ於テモ沸騰セザルコトアリ、コレヲ過熱トイフ。

液ノ沸騰點ヲ測定スルニハ、寒暖計ヲ直接液中ニ浸サズシテ、コレヲ、沸騰セル液ヨリ生ジ、未ダ冷ユル機會ナキ蒸氣中ニ置クベシ。コレ液ノ溫度ハ過熱又ハ不純物ノ混在ノ爲ニ往々正規ノ沸騰點ト異ナルコトアルアルガ故ナリ。

一般ニ沸騰スル溶液ノ蒸氣ノ溫度ハ液ノ溫度ヨリ低シ。例ヘバ食鹽ノ飽和水溶液ノ沸騰點ハ 108° ナルニ、蒸氣ノ溫度ハ 100° ナルガ如シ。故ニ溶液ノ沸騰點測定ニ當リテハ、寒暖計ヲ液中ニ浸サズルベカラズ。

次ニ沸騰ノ現象ヲ觀察シ、ソレニ説明ヲ加ヘン。

清淨ナル「フラスコ」ニ半バ水ヲ入レ、砂皿ニ載セテ熱スレバ次ノ現象ヲ生ズ。

(i) 「フラスコ」ノ内壁上ニ發生セル小氣泡ハ次第ニ膨大シテ水ノ表面ニ上ルベシ。コレ熱セラレタル爲、水ニ溶解セル空氣ガ脱出スルモノナリ。

(ii) 「フラスコ」ノ底部ノ數點ヨリ氣泡ヲ生ジ、上昇ノ途中ニ於テ潰滅シ銳キ音ヲ發ス。コレハ蒸氣ナルモ上部ノ水ハ未ダ沸騰點ニ達セザルタメ、氣泡ガ冷サレ凝結スルニヨルナリ。

(iii) 更ニ或時間ノ後ニハ、氣泡ハ潰滅セズシテ上昇シ表面ヨリ脱出スルニ到ル。コレ沸騰ナリ。引續キ熱スレバ或數點ヨリノ氣

泡ノ續出ハ止ミテ、數秒毎ニ大ナル蒸氣泡ヲ生ジ、上昇ニ際シテ激シク水ヲ衝クニ至ルベシ。コレヲ突沸ト稱ス。寒暖計ヲ水ニ達セシメテソノ溫度ヲ測レバ、正規ノ沸騰點ヨリ幾度カ高キヲ見ルベシ。砂又ハ多孔質ノ物質、例ヘバ陶器ノ破片ヲ投入スレバ、蒸氣泡ハコレラ投入物ノ表面ヨリ簇發シ、突沸ハ止ミテ順調ノ沸騰ニ復スベシ。

次ニ (iii) ノ如キ現象ノ起ル理ヲ説明セン。

絶エズ熱ノ供給ヲ受クル液ガ、沸騰點ト稱スル一定溫度ニ留マルタメニハ、受クル熱量ハ正シク氯化ノ潜熱トナラザルベカラズ。然ルニ液ノ内部ニ於テ氣泡ガ自由ニ發生シ得ザルトキハ、氯化ノ量ハ前ヨリモ少クナリ、加ヘラレタル熱ハ液ヲ温ムルタメ液自ラノ溫度ハ沸騰點ヨリ尙昇ルベシ。

多孔質ノ陶器片ノ如キガ、順調ノ沸騰ヲ促進スルノ理由ハ、主トシテソノ物ノ孔隙ニ存スル空氣ニ由ルモノノ如シ。液ノ分子ハ恰モ自由表面ニ於テ大氣ヘ脱出スルガ如ク、孔隙ニ於ケル少量ノ空氣中ヘモ脱出シテ氣泡ヲ形成シ

孔隙ノ空氣ノ壓力+液ノ溫度ニ相當スル蒸氣ノ最大張力
=外壓(大氣ノ壓力+液ノ壓力)

=到レバ氣泡ハ膨大シ、浮力ハ增加スルヲ以テ器底ヨリ分離シ、上表面ニ浮ビ出ヅベシ。而シテソノ跡ニハ氣體ノ核ヲ殘シテ次ノ氣泡ヲ生ゼシムベシ。カク考フレバ沸騰ハ蒸發ノ唯特別ナル場合ニ過ギズ。核タルベキ氣泡ガ殆ド消滅スルカ、又ハ極メテ小トナルトキハ、(氣泡核ノ小ナルヨリ原因シテ生ズル毛管壓力ニモ抗スルヲ要スルタメ) 氣泡ノ成立スル爲ニハ液ノ溫度ハ從來ノ正規沸騰點ヨリ幾分高キヲ要ス。而シテ溫度少シク上リ蒸氣張力大トナ

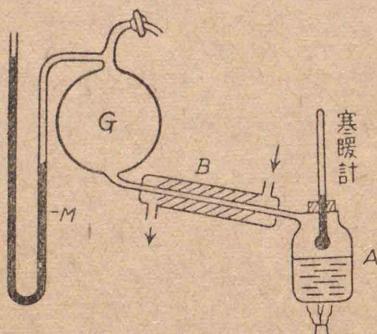
レバ、蒸氣泡ハ膨大シ毛管壓力ハ急ニ消ユル故、蒸氣泡ノ膨大ノ仕方ハ急速トナルベシコレ即チ突沸ナリ（毛管壓力ハ氣泡小トナルトキ大ニシテ氣泡大ナルトキ小ナルタメナリ）。

〔問〕水ヲ保ツ密閉セル容器ヲ周圍ヨリ熱スルトキ、内部ノ水ハ沸騰スルカ。

5. 最大蒸氣壓ノ測定法

液ノ沸騰點ハソノ液體ノ最大蒸氣壓ガ外壓ト等シクナルガ如キ温度ナル故、容器ニ入レタル液ガ沸騰スルトキノ蒸氣ノ壓力ヲ測定シ、同時ニ蒸氣ノ溫度ヲ測ラバ、ソノ溫度ニ對スル蒸氣ノ最大壓力ヲ知リ得ルナリ。

圖ニ於テ A ハ強キ銅製ノ罐ニシテ半バ液ヲ入レタリ。G ハソノ内部ノ空氣ノ壓力ヲ増減スルコトヲ得ル金屬球ニシテ、ソノ壓



11 圖

力ノ值ハ開管壓力計 M ニヨリテ讀ミ取ルヲ得。A ト G トハ管ヲ以テ連通ス。B ハ水套ニシテ、沸騰スル液ヨリ生ズル蒸氣ヲ凝

結シ A 罐ニ復歸セシム。（B ナル水套ノ必要ナル理由ヲ一考スペシ）

A 内ノ液ガ沸騰スルトキ液面ニ及ボス外壓ハ、G 部ノ壓力即チ A 部ノ溫度ニ對スルコノ物質ノ最大張力ニシテ、ソノ値ハ壓力計 M ニヨリテ知ラル。從ツテ A 内ノ液ノ溫度ニ對スルコノ物質ノ最大張力ヲ得ベシ。

G の用ハ A 内ノ壓力ヲ壓力計ニ傳達シ、且ツ低温ニ冷却セラル場合ニモ、凝結ニヨリテ生ズル液ガ壓力計内ニ進入スルヲ防グモノナリ。

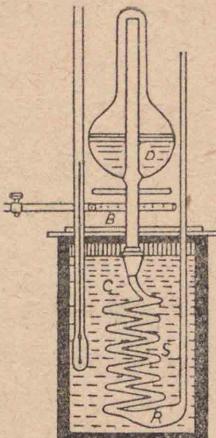
逆ニ G の或壓力ニ對シ A の蒸氣中ノ溫度ヲ讀ムトキハ、ソノ壓力ニ對スル沸騰點ヲ得ベキ理ナルガ故ニ、コノ裝置ハ沸騰點測定ニモ用フルヲ得。

10圖(第3節)ハカクノ如キ方法ニテ得タル、水ノ溫度ト最大蒸氣壓トノ關係ヲ描ケルモノナリ。

開管壓力計ハ普通 M の如ク硝子製 U 字管ノ下部ニ水銀ヲ充タシ、一方ノ管ヲ壓力ヲ測ル部分、他方ノ管ヲ大氣ニ開放シ、水銀面ノ高サノ差ニヨリ、直ニ大氣トノ壓力差ヲ知ルモノナリ。故ニ別ニソノ時ノ大氣壓ヲ測定スレバ求ムル 壓力ヲ知リ得ルナリ。

6. 氧化熱ノ測定法

圖ハ氧化熱測定裝置ノ一例ヲ示スモノニシテ、C ハ水熱量計、B ハ瓦斯燈ナリ。D ニ入レタル試料液ヲ B ニヨリテ熱シ、生ジタル蒸氣ガ C 中ニアル管 S 内ヲ通ル際ニ冷却液化サレテ R ナル部



12 圖

分ニ集マル。R ニ集マレル液ノ量ヲ m g, 热量計ノ水當量ヲ W g, D ノ温度ヲ t , C ノ初ノ温度ヲ t_1 , 終ノ温度ヲ t_2 , c ヲ試料液ノ比熱, L ヲ氣化熱トセバ

$$mL + mc(t - t_2) = W(t_2 - t_1)$$

ヨリ L_t ヲ得。氣化熱ハ氣化スルトキノ温度ト共ニ變化ス。

水ニ依リテ得タル實驗結果ハ次ノ如シ。

$$L_t = 539.1 - 0.643(t - 100) \dots \dots \dots (1)$$

人工的ニ低温ヲ得ルニ氣化ノ潛熱ヲ利用スルコト多シ。而シテコノトキ蒸發セシムル物質ヲ冷媒トイフ。冷媒トシテハ普通炭酸瓦斯、「アンモニア」、亞硫酸瓦斯、二鹽化「メタン」、二鹽化二弗化「メタン」等ヲ用フ。コレラノ中前二者ノ蒸發熱ト温度トノ關係ハ實驗結果ヨリ次ノ如ク式ニテ示サル。

1. 炭酸瓦斯 $L_t = 15.2(t_o - t)^{0.38}$

$$t_o = 31^{\circ}1$$

2. 「アンモニア」 $L_t = 32.938(t_o - t)^{\frac{1}{2}} - 0.5830(t_o - t)$

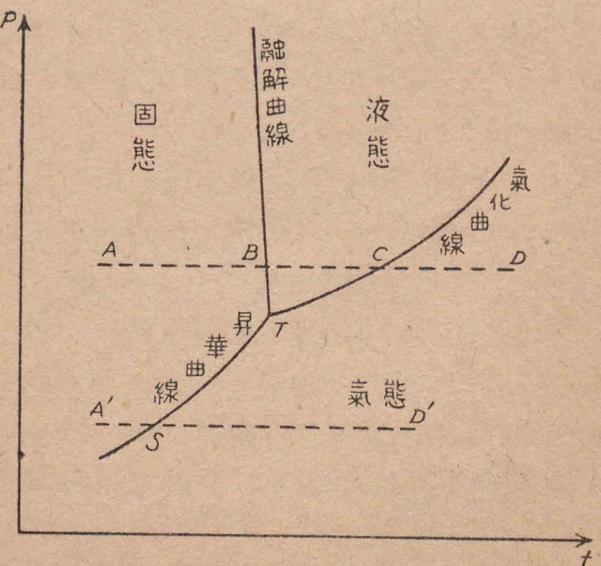
$$t_c = 133^{\circ}$$

但シ後ノ式ハ -74° ト $+52^{\circ}$ ノ間ニ於テ成立ス。 t_c ハ臨界溫度ニシテコレニツキテハ後節ニテ說明ス。

7. 昇華ト三重點

固體ガ液體ヲ經ズシテ直接氣體トナル現象ヲ昇華 (sublimation) トイフ。固體ハ液體ニ於ケルガ如クソノ表面ヨリ氣化シ、ソノ蒸氣壓ガソノ時ノ溫度ニ於ケル飽和壓ニ達スレバ昇華止ム。樟腦、沃素或ハ「ドライアイス」(固態炭酸CO₂) ハ常溫、常壓ニ於テ昇華スルモノナリ。

固體ヨリ昇華スルトキハ熱ヲ吸收スルモノニシテ、コノ熱ヲ昇華熱トイフ。例ヘバ固態炭酸ノ -78° ニ於ケル昇華熱ハ 142.4



13 圖

cal/g ナリ。

逆ニ融解點以下ノ溫度ニ於ケル蒸氣ハ直接固體ニ變ズルモノニシテ，通常コレヲモ昇華ト稱ス（凝固或ハ凝凍ト云ヒテ區別スルコトアリ）。例ヘバ水蒸氣ノ昇華ノ結果雪，霜等ヲ生ズ。

溫度及壓力ヲ二軸ニトリ，或物質ニツキ

- (1) 壓力ト融解點トノ關係ヲ示ス曲線(融解曲線)
- (2) 壓力ト昇華溫度トノ關係ヲ示ス曲線(昇華曲線)
- (3) 壓力ト沸騰點トノ關係ヲ示ス曲線(氣化曲線)

ヲ畫クトキハ三曲線ハ一點 T ニ於テ會スルヲ見ル。コノ點ヲ三重點 (triple point) トイフ。水ノ三重點ハ溫度 0.0074° ，壓力，4.6mm Hg の點ナリ。

以上ヲ更ニ詳述スペシ。

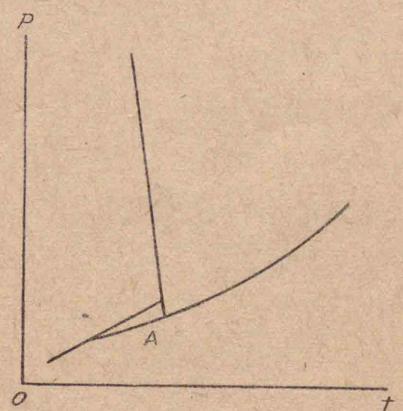
前ニ液體ノ最大蒸氣壓ノ曲線，即チ，種々ノ壓力ニ於ケル液體ノ沸騰點ヲ表ハス曲線ニツキ説明シタリ。コノ曲線ハ液體ト氣體トガ互ニ接觸シテ安定平衡ニアルトキノ壓力ヲ與フルモノナリ。斯クノ如キ曲線ヲ氣化曲線トイフ。

固體ノ融解點ハ壓力ニ關係スルガ故ニ，種々ノ壓力ニ於ケル融解點ヲ與フル曲線ヲ引クヲ得ベシ。コノ曲線ハ固體ト液體トガ互ニ接觸シテ安定平衡ニ在ル時ノ壓力ヲ與フルモノナリ。カクノ如キ曲線ヲ融解曲線トイフ。

次ニ固體ガ直ニ氣體ニ變ズル場合アリ。種々ノ溫度ニ於テ固體ト氣體トガ共存スルトキノ壓力(飽和壓)ヲ與フル曲線ヲ昇華曲線トイフ。コレラ三曲線ハ一點ニ會スルモノニシテコノ會合點ヲ三重點トイフ。

氣化曲線ハ液體ト氣體トノ境界ヲナスモノニシテ，コノ曲線ノ

右方ニテハ氣體ノミ可能ニシテ，ソノ左方ニ於テハ液體ノミ可能ナリ。同様ニシテ融解曲線ノ右方ニ於テハ液體ノミ可能ニシテ，ソノ左方ニ於テハ固體ノミ可能ナリ。又昇華曲線ノ右方ニ於テハ氣體ノミ可能ニシテ，ソノ左方ニテハ固體ノミ可能ナリ。故ニ若シコレラノ三線ガ一點ニ會セズシテ或面積 A ヲ圍ムトキハ(14圖)，コノ面積ハ融解曲線ヨリ見ルトキハ固體ニ屬シ，氣化曲線ヨリ見ルトキハ液體ニ屬シ，昇華曲線ヨリ見レバ氣體ニ屬セザルベカラズ。シカクニカクノ如キコトハアリ得ベカラザルガ故ニ，カクノ如キ面積ハ存在セズ，即チ三線ハ一點ニ會セザルベカラザ

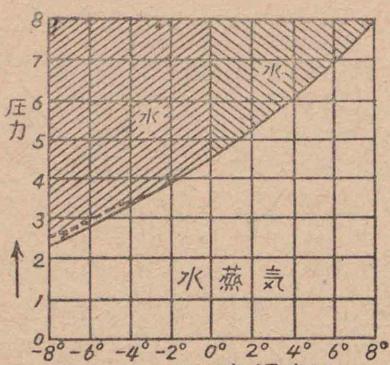


14 圖

ルナリ。故ニ三重點ハ固體液體及氣體ガ安定平衡ニ於テ共存シ得ベキ唯一ノ點ナリ。

15圖ハ水，水，水蒸氣ノ三態共存點及ソノ附近ノ三曲線ノ有様ヲ示シ，點線ノ部分ハ過冷却ノ水ニ對スル蒸氣壓曲線ナリ。

13圖ニ於テ，三重點ニ於ケル壓力ヨリモ大ナル一定ノ壓力ノ下ニテ固體ヲ熱スルトキハ，ソノ溫度昇リ遂ニ融解點ニ達ス。コノ間



15 圖

ノ變化ハ $A\bar{B}$ ニ依リテ表ハスヲ得. B 點ニ於テ固體ハ融解シ始メ全體ガ融解シ終ル迄ハ溫度昇ルコトナシ. 固體ガ融解シ終リタル後尙熱スルトキハ，液體ノ溫度ハ上昇シ遂ニ沸騰點ニ達スベシ.

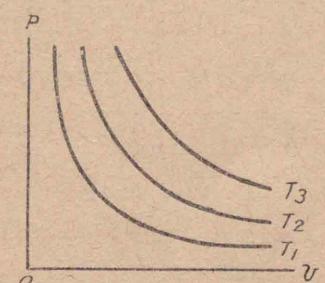
コノ點ヲ點 C ニテ表ハシ，ソレ迄ノ過程ヲ BC 線ニテ表ハス. 然シテ全部ガ蒸氣トナルマデハ溫度上昇セズ， C 點ニ留マル. 液體ガ悉ク蒸氣トナリタル後尙熱スレバ，蒸氣ノ溫度ハ上昇シ，ソノトキノ變化ハ CD ニテ表ハスヲ得. 或物質ノ三重點ガ1氣壓以上ノ壓力ナルトキハ，ソノ固體ヲ開放容器ニ於テ熱スルモ融解セズシテ，ソノ變化ハ $A'SD'$ ノ如シ. 「ドライアイス」樟腦ノ如キモコノ例ナリ.

溫度ヲ一定ニ保チツツ壓力ヲ變ズルトキ，ソレニ應ジテ生ズル狀態ノ變化ヲ 13 圖ヨリ直ニ知ルヲ得. 斯ノ如ク圖上ノ各點ニテソノ狀態ノ溫度，壓力ヲ與ヘ，且點ノ存在スル領域ノ如何ニヨリテ固，液，氣ノ三態ノイヅレニ屬スルカヲ一目瞭然タラシムルモノヲ狀態線圖トイフ.

8. 等溫變化，臨界溫度

(a) 等溫變化ト等溫線

一定量ノ物質ヲ採リ，或溫度ニ保持シテ，體積及壓力ヲ變化セシムルトキ，コレヲ等溫變化(isothermal change)トイフ. コノ場合，體積 v ，壓力 p ヲ直交スル二軸ニ採リ， v, p 間ノ變化關係ヲ表ハセル曲線ヲ等溫線(isothermal line)トイフ. 種々ノ溫度ニ應ジ多クノ等溫線ヲ得ベシ. 高溫度ニ於ケル氣體ノ等溫變化ハ略「ボイル」ノ法則 $pv = \text{一定}$



16 圖

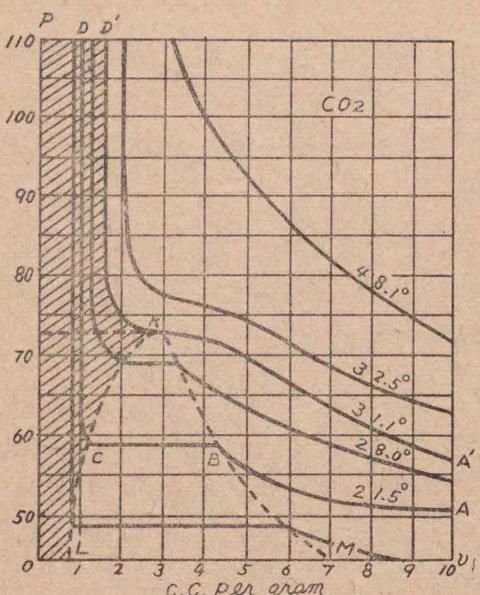
ニ從フ故，ソノ等溫線ハ正雙曲線トナル. 液體，固體ニアリテハ壓力ノ變化ニ對スル體積ノ變化ハ微小ナル故，等溫線ハ壓力軸ニ略平行ナリ.

(b) 「アンドリウス」ノ實驗(1863)，臨界溫度

「アンドリウス」(Andrews) ハ炭酸瓦斯 (CO_2) ニ就キテソノ氣體ト液體間ノ變移ノ際及其ノ附近ノ狀態ニ於ケル等溫變化ノ有様ヲ實驗的ニ求メタリ.

17圖ハ 1g ノ炭酸瓦斯ノ種々ノ溫度ニ於ケル等溫線ヲ示スモノニシテ，從ツテ體積 v ハ比體積(specific volume) = 1g ノ占ムル體

積) ヲ表ハス. 曲線 ABCD ハ溫度 21.5° ニ於ケル等溫線ニシテ,



17 圖

氣體ニ在ル或狀態 A. ヨリ漸次壓縮セバ壓力ハ次第ニ增加スルモ (AB), 21.5° ニ於ケル飽和蒸氣ニ達セバ (B點), 以後壓縮スルニ從ヒ蒸氣ノ一部ハ液化シ始メ, 壓力ハソノ飽和壓ヲ保持シ一定ナリ. BC ハコノ過程ヲ表ハシ, コノ間ハ蒸氣, 液體共存狀態ナリ. 全部ガ液化シタル後(C點)ノ液體ニ於テハ, 體積ノ縮小ト共ニ甚シク壓力增加スル故, コノ關係ハ p 軸ニ略平行ナル CD 線ニテ表ハサル. 次ニ稍高キ溫度 28° ノ等溫線ハ前ト相似タル曲線ナルモ, 氣, 液共存區間 BC 短縮シ, ヨリ高キ溫度 31° ニ於テハ氣, 液共存狀態ヲ確然ト見出シ得ズシテ B, C 兩點ハ一致シテ一点 K トナル. BC 部分ノ漸次短縮スルハ, B, C 兩點ノ表ハス比

體積即チ氣體ト液體トニ於ケル比體積ノ接近スルコト, 或ハ兩體ニ於ケル密度ノ漸次接近スルヲ意味ス. K 點ニ於テ氣, 液兩體ノ密度一致シ, コノ點附近ノ狀態ニ於テハ氣體, 液體トシテノ諸種ノ物理的差異ヲ失ヒ, 兩者ヲ區別シ得ザルニ至ル.

尙高キ溫度, 例ヘバ 32.5° ニ於ケル等溫線ハ全部氣體内ニ在リテ, 如何ニ壓縮スルモ液化セズ. ヨリ高キ溫度ニ於ケル等溫線ハ漸次「ボイル」ノ法則ヲ滿足スルニ至リ正雙曲線ニ近ヅ.

K 點ノ表ハス狀態ヲ臨界狀態トイヒ, ソノ溫度ヲ臨界溫度トイフ. 尚コノトキノ壓力ヲ臨界壓力トイヒ, 比體積ヲ臨界比體積トイフ.

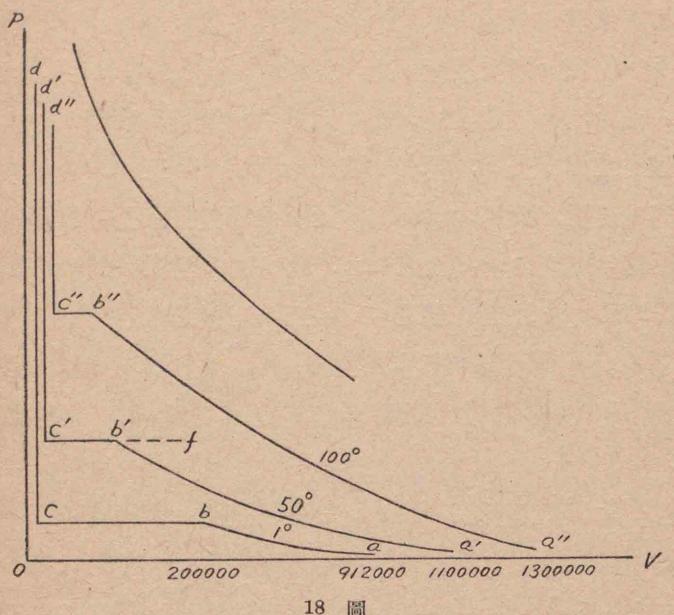
再言セバ臨界溫度トハ, ソレ以上ノ溫度ニテハ或物質ニ如何ナル壓縮ヲ加フルモ自由表面ヲ有スル液體トシテ存在シ能ハザルガ如キ溫度ニシテ, 又或物質ノ氣液兩態ニ於ケル密度ノ相等シクナルガ如キ溫度ナリトモイヒ得.

臨界溫度以上ニアル物質ハコレヲ氣體ト稱スペク, ソレ以下ノ溫度ニ在リテ境界曲線 KM (飽和曲線)ノ右側ニアルヲ蒸氣ト稱シ, 境界曲線 KL (液體線)ノ左側ニアルヲ液體ト稱ス.

9. 物質三態ノ連續的移轉

氣, 液, 固ノ三體間ノ轉移ハ唐突ナルモノナラズ, 連續的ニ變化スペキモノト推測セラル. 今水ト水蒸氣トノ間ノ轉移ヲ例ニトリ考察セン.

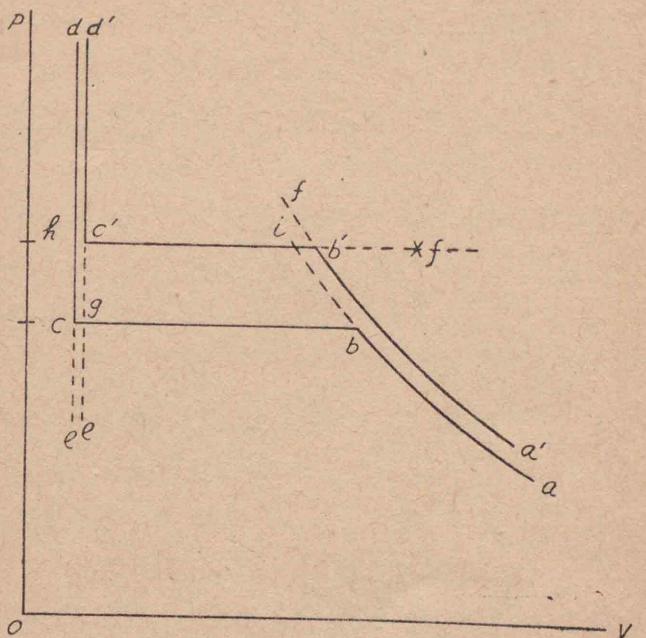
18圖ハ正シキ尺度ニ依ラザルモ, 水 1g ヲ採リテ種々ノ溫度ニテ等溫變化ヲナサシメタルトキノ變化ノ大勢ヲ示スモノトス.



18 圖

(17圖ト比較シテ圖ノ意味ヲ考フベシ.) 又19圖ハソノ一部ヲ拡大シタルモノナリ.

コレラノ等温線ニヨリ水ノ或量ガ壓力一定ニテ變化ヲ受ケタルトキノ温度ト體積トノ關係, 又ハ體積一定ニテノ温度ト壓力トノ關係ヲ圖ヨリ知ルヲ得, 例ヘバ 1° ノ水 $1g$ ヲ一定壓力 $92mm$ ノ下ニ加熱セバ, 變化ハ cd 線上ノ c' ト同ジ高サノ一點 ($1^{\circ}92mm$ $1co, h$ 點トセン) ヨリ發シ, 水平線ニ沿ウテ 1° ト 50° トノ間ノ各等温線(カカル等温線ハ考ヘノ上ニテハ無數ニアリ)ヲ横ギリ, c'' ニ到リテ氣化ヲ始メ, $\overrightarrow{c'b'}$ 線ニ沿ヒテ經過ス. 全部蒸氣トナル b' 點ニ達スル迄ハ, ソノ温度ハ 50° ニシテ一定ナルモ, b' ニ達シテ尙モ加熱セバ再ビ温度上昇シ, 逐次 50° 以上ノ高溫度ノ等温線ヲ横ギリツツ $\overrightarrow{b'f}$ ト進ム. 故ニ直線 he/f フガ各等温線ト交



19 圖

ハル點ノ溫度ト體積ヲ圖上ヨリ求ムレバ, 溫度, 體積ヲ二軸トシテ溫度, 體積ノ間ノ關係ヲ表ハス曲線ヲ描キ得ベシ. 體積ヲ一定ニシテノ溫度ト壓力ノ關係モ同様ニシテ求メラル.

上述ノ説明ニテハ液化シツアル間ノ變化ハ, 例ヘバ bc ノ如キ水平線分ニテ表ハサルルモ, 次ニ述ブル如キ實驗ヨリスレバ, 必ズシモ然ラズ. 極メテ靜ニ變化セシムルトキハ 20 圖ノ曲線ニテ示スガ如キ變化ヲナシテ, 液ト水蒸氣トヲ區別シ得ザル間ニ漸次密度大トナリ, 遂ニ液ナル狀態ニ達スルナラント推測セラル. 次ニ如何ナル根據ヨリ斯ノ如キ推測ヲ成シ得ルヤニツキテ述ベシ.

今水ヲ保ツ器ヲ清淨ニシ, 水中ニ空氣泡ヲ殘留セザル如クシ, 一定壓力 $92mm$ ノ下ニテ靜ニ加熱セバ, 50° 以上ノ溫度(今説明

ノ便宜上假ニ 55° 迄上昇シタリトセン)ニ達セシムルモ蒸發ヲ始メズシテ液ノ狀態ヲ保タシメ得ベシ。即チ壓力92mmナラバ 50° 迄ハ液、ソレ以上ノ溫度ニテハ氣化ヲ始ムベキニ、尙氣化セザルハ92mm、 55° ニテモ液ノ狀態タリ得ルコトヲ示スモノナリ。

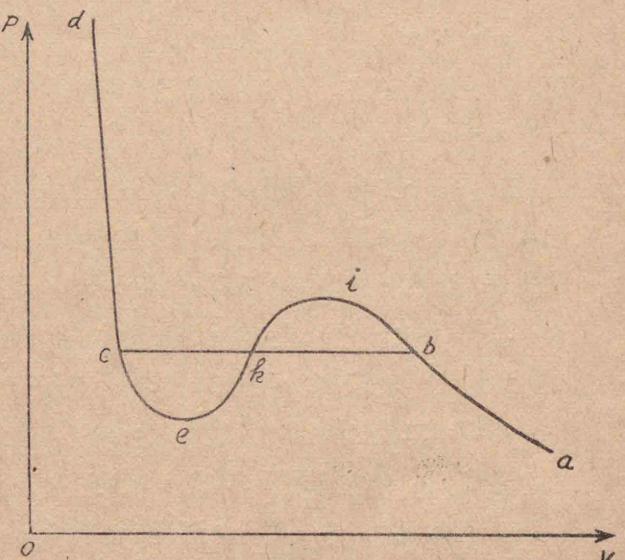
コノ狀態ハ18圖ニテハ如何ナル點ナリヤトイフニ、92mmノ壓力一定ノ線即チc'b'線ト 55° ニテ液ノ狀態ヲ表ハス等溫線(例へバ、假ニ 100° ノ線ヲ 55° ノ線ナリトセバd''c''線ノ如キ)ノ延長トノ交點ナルベシ。

或ハ又極メテ清淨ナル硝子器中ニ水ヲ入レ760mmノ下ニテ熱スルトキハ、 106° トナルモ沸騰セザルヲ見ルベシ。コノ760mmナル狀態ヲ表ハス點ハ19圖ニテabcdヲ 100° ノ等溫線、a'b'c'd'ヲ 106° ノソレトシ、eb線ヲ760mmノ壓力一定ノ線トスルトキ、コノ線トd'c'ナル液狀等溫線ノ延長トノ交點gナリ。

由是觀之19圖ニ於ケル液狀等溫線dc, d'c'等ハc, c'ニテ液狀部分ヲ終リテcb, c'b'ノ如ク蒸發ヲ始メズシテdee, d'e'v'ノ如ク液狀等溫線ヲ多少延長シテ考ヘザルベカラズ。過熱ノ現象ハコレニ相當スルナリ。

又他方ニ於テ水蒸氣ヲ含メル空氣ヲ、綿毛ヲ通ジテ清淨ナル「ラスコ」内ニ瀘入シ、塵埃ノ微粒ヲモ含マシメザレバ、水蒸氣ヲ凝結セシムズシテ通常ノ液化點以下ニ冷却又ハ壓縮スルヲ得ベシ。コノ事實ヲ19圖ヨリ説明セんニ、例へバb'ヨリ壓力ヲ939mmニ保チツシ、漸次溫度ヲ 106° ヨリ 100° ニ下グルモ尙液化ヲ始メズシテ氣體ノ狀態ヲ保ツトセバ、コノ狀態ハ939mmナル壓力一定ノ線b'e'トabノ延長biトノ交點ニテ表ハサルベシ。故ニab, a'b'ノ如キ氣體ノ等溫線ハ夫々bi, b'i'ノ如ク若干延長サルベ

キモノト考ヘザルベカラズ。コレ即チ過飽和ノ現象ナリ。斯ノ如キ過熱、過飽和ノ現象ヨリ考フレバ、19圖ニ於テ延長曲



20 圖

線ccトbiトハ轉向シテ20圖ニ示サルル如ク、互ニ結合スルモノナラント推測セラル。即チ氣體液體間ノ轉移ハ、例へバb點ヨリ突然蒸氣ノ一部ガ液化ヲ始メ、以後beノ如キ直線的變化ヲナスモノニアラズシテ、物質ハ前後ヲ通ジテ連續的ニ變化スペキモノナルモ、吾人ガ通常水平線分bcニテ示サルルガ如キ現象ヲ觀測スルハ、eトイトノ間ノ部分ハ壓力ノ增大ハ體積ノ增加ヲ件ヒ、甚ダ不安定ナル狀態ニシテ且cc, bi間モ安定トイフヲ得ザルガ故ニ、cekcトkbikトノ面積ヲ等シクスル如キ安定ナルab部分ヲ經過スルナラント考ヘラル。(コノ説明ハ熱力學上可能ナリ。)

固氣液體間ノ轉移モ通常ハabed(abハ液體bcハ固液共存, cd

ハ固體)ノ如ク變化スルモ，本體ハ上述ノ如ク連續的ニ移ルモノト考ヘラル。例ヘバ燐ノ固氣兩體間ノ變化ハ abed ノ如キモノナルモ，適當ニ處理スルトキハ一定壓力ノ下ニ凝固セズシテ著シク冷却セシメ得。コレ即チ過融解ノ現象ナリ。

以上ニテ固，液，氣ノ三體ノ轉移ハ連續的ナルヲ本體トスペキヲ大體了解シタルナルベシ。

尙18圖ノ等溫線ニツキ少シク考察センニ，等溫線中ノ水平線分ノ長サハ次第ニ減少スルヲ以テ，或溫度ノ等溫線ニ於テハ，ソノ水平線分ハ消失シ，氣度ト液體トノ區別ハ顯ハレザルニ到ルベキヲ豫期シ得ベシ。「カニヤール・ヅ・ラ・ツール」(Cagniard de la Tour)ハコノ狀態ヲ始メテ實驗的=研究セリ。今硝子管ヲ取リソノ體積ノ約半分許リノ二酸化炭素ノ液體ヲ入レ，ソノ蒸氣ニ依リテ管内ノ空氣ヲ追出シタル後管ヲ閉ヅ。然ラバ液體ノ上部ノ空間ハ飽和蒸氣ヲ以テ滿サルルナリ。普通ノ溫度ヨリ漸次コノ管ノ溫度ヲ高ムルトキハ臨界溫度ノ近傍ニ於テハ液體ハ著シク膨脹シ，遂ニ臨界溫度ニ達スレバ全體ノ物質ガ一様ナル集合物トシテ管ヲ滿タスニ至ル，次デ「ファラデー」(Faraday)ハ酸素，水素，窒素ノ如キ氣體ニテハ，コノ臨界溫度ハ通常ノ溫度ヨリ極メテ低キガ故ニ，コレラノ氣體ヲ液化センニハ，強壓力ノミヲ以テセズ，コレト共ニ或溫度以下ニ冷却スルヲ必要トストノ考ヘヲ提出セリ。コノ種ノ問題ニツキテ，的確ナル知識ヲ提供セルハ既ニ詳述セル「アンドリウス」ノ實驗ナリ。(第四編第一章第七節參照)

[問1] 酸素，水素，「ヘリウム」ヲ液化セントス。コレラヲ何度以下ニテ壓縮スペキカ。

[問2] 水ニ就キテ狀態變化ノ溫度ト壓力トノ關係ヲ圖示セヨ。

10. 濕度トソノ測定法

空氣中ニ於ケル水蒸氣ノ量ハ單位體積ノ空氣中ニ含マルル水蒸氣ノ質量ニテ示スヲ得ベシ。カクノ如クシテ表ハサレタモノヲ絕對濕度トイフ。然レドモ乾燥，濕潤ハ必ズシモ含有サレタル水蒸氣ノ多少ノミニハ依ラザルナリ。何トナレバ同ジ體積ノ空氣中ニ於テモ溫度高キ程含ミ得ル水蒸氣ノ量ハ多キ故、或溫度ニテソノ空氣ヲ飽和スル水蒸氣ノ量ハ、ソレヨリ高キ溫度ニテハ尚飽和スルニ足ラズ。故ニ同ジ水蒸氣ノ量ニ對シテモ前者ニテハ充分濕潤セル狀態ナルモ後者ニテハ尚乾燥セル狀態ナリ。故ニ空氣ノ乾濕ノ度ハ單位體積(普通一立方米)ノ空氣中ニ現在含メル水蒸氣ノ量ヲ代表スル水蒸氣張力 f トソノトキノ溫度ニテ含ミ得ル水蒸氣ノ最大量ヲ代表スルソノ溫度ニ對スル最大蒸氣張力 F トノ百分比ニテ表ハスガ最モ適當ナリ。コレヲ相對濕度トイフ。

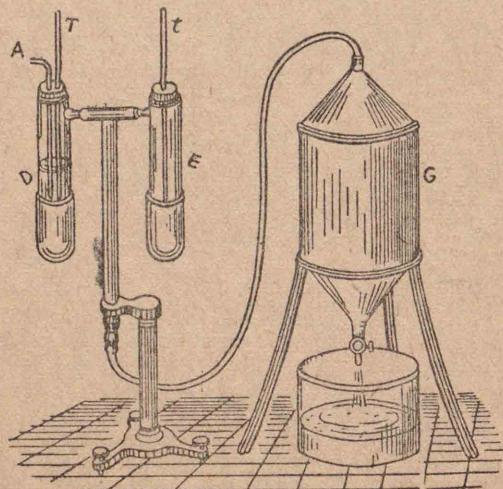
水蒸氣ヲ含メル空氣ヲ徐々ニ冷却セバ、他ヨリ水蒸氣ノ供給ナクトモ濕度ハ增加シ、終ニ飽和ニ達ス。コノトキノ溫度ヲ露點トイフ。故ニアル時刻ニ於ケル露點ハ、ソノトキノ水蒸氣量ニテ空氣ガ飽和スル溫度ナリトイヒ得。從ツテ現在ノ水蒸氣張力ヲ最大張力トル溫度ヲ見出サバソレガ露點ナリ。

故ニ露點ヲ知リテコレニ對スル最大張力ヲ 10 圖又ハ適當ナル表ヨリ求ムレバ、ソレガ現在ノ水蒸氣張力トナル故、露點ヲ實測シテ現在ノ水蒸氣張力ヲ知リ、現在ノ溫度ヨリソレニ對スル最大張力ヲ知ラバ、兩者ヨリ濕度ヲ求メ得ルナリ。

濕度ヲ測定スル計器ニ露點濕度計、乾濕球濕度計、毛髮濕度計等アリ。

(a) 露點濕度計(露點計)

「レニヨー」ノ濕度計ハ試驗管狀ノ管 D ヨリ成リ，ソノ下部ハ薄クシテ能ク研ケル銀ニテ作ラレ，上端ハ「コルク」栓ニテ閉デ，寒暖計 T ト殆ド管底ニ達スル細管 A トヲ通ジ，別ニ側管ニヨリテ吸氣器 G ニ連ナル。D ニ「エーテル」ヲ入レ，吸氣器ヲ動カシムレバ，空氣ハ A ヨリ吸入セラレ「エーテル」ノ活潑ナル蒸發ヲ促ス。液並ニ銀管ノ溫度降リ露點ニ達スレバ，輝キタル銀面ハ露ノ生成ノ爲ニ曇リヲ生ズベシ。コノ瞬時ニ寒暖計ヲ讀ミ吸氣器ヲ止ムベシ。コノ溫度ハ真ノ露點ヨリ稍低キニ失スルノ嫌アルヲ以テ，器ヲソノママニシ銀面ヲ凝視スレバ，露ハ次第ニ蒸發シ，銀面ハソノ輝キヲ復スルニ至ル。コノ瞬時ニ讀ミ取レル溫度ハ真ノ露點ヨリ稍高キニ失スルノ嫌アリ。少シク熟練スレバ，コノ二ツノ溫度ノ差ヲ極メテ小トナスヲ得ルカ故ニ，ソノ平均值ヲ以テ露

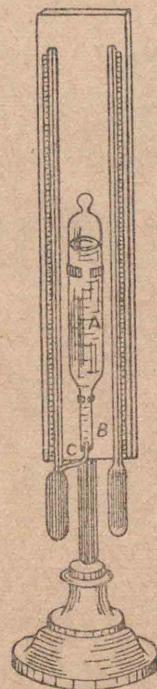


21 圖

點トスベシ。管 D ニ並ビテ同様ナル管 E アリ。單ニ寒暖計ヲ保チ以テ大氣ノ溫度ヲ指示シ，ソノ銀面ハ D 上ニ露ガ成生セルカ否カヲ比較對照セシムルモノナリ。

(b) 乾濕球濕度計 (dry and wet bulb hygrometer)

乾濕球濕度計ハ，圖ノ如ク同様ニ作ラレタル二本ノ寒暖計ノ一方ヲ水ニテ濕ラセタル布ニテ包ミタルモノナリ。濕度小ナル程兩寒暖計ノ示度ノ差大トナル故ニ，ソノ差ニヨリテ濕度ヲ定ム。兩寒暖計ノ示度ソレゾレ一定不變トナリタルトキノ溫度ヲ讀ミ取ルベキハ勿論ナリ。



22 圖

今 S ヲ以テ濕球面ノ表面積トシ, V ヲ以テ蒸發速度即チ單位時間ニ蒸發スル水ノ質量トス. 乾球ノ溫度ヲ t トセバ, 濕球ハ蒸發ノ爲氣化熱ヲ奪ハレ, 爲ニ冷却シテ溫度ハ乾球ヨリ低クシトナルベシ. 今蒸發ニヨリテ濕球ガ單位時間ニ失フ熱量ハ蒸發速度ニ比例ストセバ BV ト置キ得. 一方濕球ハ冷却シテ外氣ト溫度差 $t-t'$ ヲ生ズ. コレハ「ニウトン」ノ冷却ノ法則ニヨレバ單位時間ニハ $AS(t-t')$ ノ熱量ヲ受ケテ暖メラル. A, B ハ比例常數ナリ. ソレ故ニ, コノ出入ノ兩熱量相等シキニ到ラバ熱平衡ヲ得ル故, 濕球ノ溫度ハ變化セザルニ到ル. 故ニコノトキハ

$$AS(t-t') = BV$$

ナル關係アリ. 又一方單位面積ヨリノ蒸發速度ハ「ダルトン」ノ蒸發速度ニ關スル法則ヨリ, 濕球ノ溫度ニ對スル最大張力 F_v トコノトキノ水蒸氣張力 f トノ差ニ比例シ氣壓 H ニ反比例ス, ト考ヘラル. 故ニ C ヲ比例常數トセバ

$$V = \frac{CS}{H} (F_v - f)$$

$$\therefore AS(t-t') = \frac{BCS}{H} (F_v - f)$$

$$\therefore f = F_v - aH(t-t'), \quad a = \frac{A}{BC} = \text{一定} \quad \dots\dots\dots (2)$$

或ハ H ヲ一定ナリトシ, aH ヲ b トスレバ

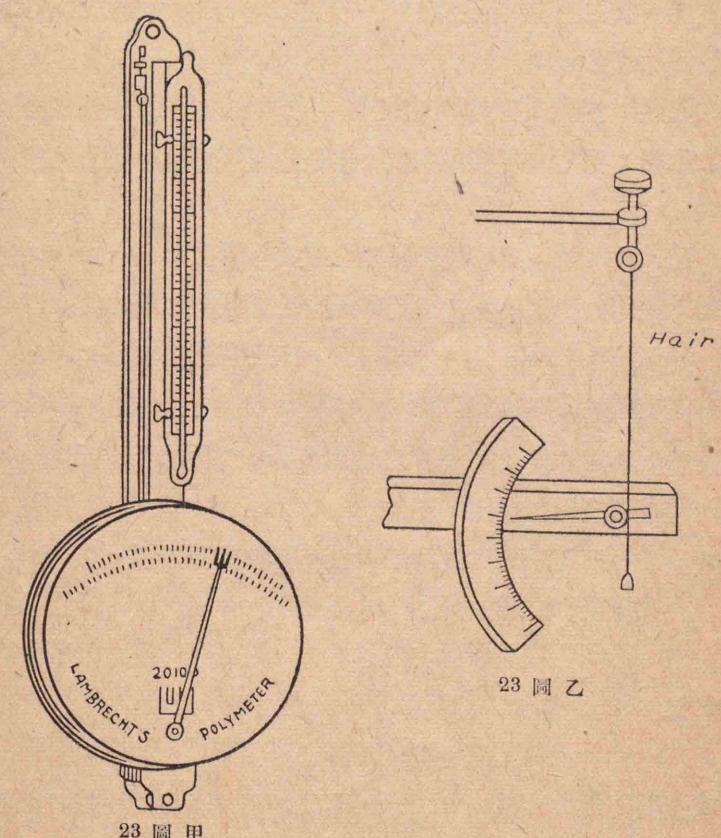
$$f = F_v - b(t-t') \quad \dots\dots\dots (3)$$

ヲ得.

コノ a ノ值ハ露點溫度計ニテ蒸氣張力ヲ測定シテ豫メ求メ置ク. 通常 $t' > 0$ ニ對シテハ $a = 0.0008$, $t' < 0$ ニ對シテハ $a = 0.00069$ ヲ用フ. 尤モコレハ風ノ速サニヨリテ異ナルモノナリ.

(c) 毛髮溫度計

毛髮ヲ引張リタルモノヲ空氣中ニ置ケバ, 溫度大ナラバ延ビ, 溫度小ナラバ縮ム. コレヲ利用シテ指針ヲ動カサシメ, 直ニ溫度ヲ指示セシムルモノヲ毛髮溫度計トイフ. ソノ指度ハ他種ノ溫度計ト比較シテ定ム.



要 項

物質ノ状態ハ、温度、壓力ノ條件ニ從ヒテ、氣態、液態、固態ノ相互ニ變化ス。

氣態 \rightarrow 液態：凝結(凝縮)ト氣化(蒸發、沸騰)；凝結熱=氣化熱，凝結溫度=氣化溫度(沸騰點)〔一定壓力ノ下ニテ密閉器中〕，飽和(又ハ最大)蒸氣壓。

液態 \rightarrow 固態：凝固ト融解；凝固熱=融解熱，凝固點=融解點。

固態 \rightarrow 氣態：昇華ト凝固(凝凍)；昇華熱，昇華溫度=凝固溫度，昇華壓。

沸騰點、融解點、昇華溫度ハ壓力ト共ニ變化ス。コレラノ溫度ト壓力トノ關係ヲ表ハス $p-T$ 線圖ノ三線(即チ氣化曲線、融解曲線、昇華曲線)ハ一點ニ會ス。コレヲ三重點ト名ヅク。水ノ三重點ハ溫度 0.00743°C 、壓力 4.58mmHg ナリ。

氣態ト液態間ノ變化ハ臨界狀態ヲ示シ連續的ナリ。コレニ反シ、固態ト氣態間ノ變化ハ不連續ニシテ臨界狀態ナシ。固態ト液態トノ變化ハ不連續ナリ。硝子ノ如キ非結晶性固體ハ熱スレバ連續的ニ漸次液狀(力學的ニ見テ)ニ變化スルモ、カカル固形物ハ物質構造上過冷却ノ液體ナリト解セラル。結晶體ハ總テ明確ナル融解點ヲ有ス。

「ダルトン」ノ混合氣體ニ關スル法則

- (a) 或液體ノ最大蒸氣壓ハ、ソノ蒸氣ノ占ムル空間ニ他ノ氣體又ハ蒸氣ノ存スルト否トニハ關セズ。
- (b) 氣體ト蒸氣、又ハ二種ノ蒸氣、又ハ二種ノ氣體ノ混合體ガ呈スル壓力ハ、各々ガ單獨ニコノ場所ヲ占ムルトキ有スペキ壓

力ノ和ナリ。

「アンドリウス」ノ實驗ニヨリテ、氣體ヲソノ臨界溫度以下ニ冷却スレバ、壓縮ニヨリテ液化スルコト知ラル。

空氣中ニ現存スル水蒸氣ノ張力 f ト、ソノ溫度ニ對スル最大蒸氣壓力 F トノ百分比ヲ相對濕度ト名ヅク、コレヲ測ルニ露點濕度計、乾濕球濕度計、毛髮濕度計アリ。

練 習 問 題

1. 1氣壓ノ下ニテ 0° ノ氷 100 g ヲ絕エズ一樣ニ熱シタルニ4分間ニシテ全ク融解シ、更ニ5分ヲ經テ沸點ニ達セリ。氷ノ融解熱ヲ求メヨ。
2. 1kg 、 20° ノ氷ニ 100° ノ水蒸氣ヲ導入シテ 50° トナセリ。最後ニ於ケル水ノ量ハ幾何ナルカ。
3. 斷面積 4cm^2 、長サ 60cm ナル銅ノ棒アリ。其ノ一端ヲ1氣壓ノ下ニ沸騰スル水蒸氣ニ。他端ヲ融解シツツアル氷ニ接觸セシムレバ、10分間ニ何程ノ氷ガ融解スルカ。但シ棒ノ途中ノ表面ヨリ周圍ヘノ熱損失ヲ無視ス。
答 4g
4. 溫度 15° 、壓力 76cmHg ニシテ露點 8° ナル大氣 1l ヲ容器ニ密閉シ、溫度ヲ一定ニ保チ徐々ニ壓縮スルトキハ、壓力何程トナレバ凝結シ始ムルカ。
5. 「レニョー」露點計ニテ大氣ノ濕度ヲ測定セントシ、大氣溫度 18.1° 、露點 12.2° ヲ得タリ。相對濕度ヲ求メヨ。
(常用表ヲ用フ)

6. 乾濕球溫度計ニテ溫度ヲ測定セントシ，乾球及濕球ノ溫度ソレゾレ 19.5° 及 13.4° ヲ得タリ，尙大氣壓ハ 739mm ナリ。コノトキノ溫度ヲ計算ニヨリテ求メヨ。

第五章

氣體運動說

1. 分子運動說ト物質ノ三態

物質ガ分子(又ハ原子)ヨリ構成サレタルコトハ氣體，液體ニアリテハ所謂「ブラウン」(Brown)運動ヨリ，固體ニアリテハ X 線投射ニヨリ實證サル。

物質ハ分子(又ハ原子)ナル微粒子ノ集合ヨリ成リ且熱ハコレラ分子(又ハ原子)ノ不規則ナル運動ニヨル運動ノ「エネルギー」ナリトノ見地ヨリシテ熱的現象ヲ説明セントスルモノヲ分子運動說トイフ。

サテ原子ガ安定ナル配列ヲナシテ物質ヲ構成スルトキハ，固體ヲ形成スト考ヘラレ且實驗的ニモ確メラル。コノトキ各個ノ原子ハ周圍ヨリ受クル原子相互ノ作用ニヨリ互ニ釣合フ如キ位置ニアリテ，若シ原子ノ位置ガ少シク亂サルトキハ原子ハソノ安定ノ位置ヲ中心トシテ振動ヲ始ム。一個ノ原子ノ振動ハ隣接セル他ノ原子ノ振動ヲ誘起シ，漸次周圍ニ波及シ，遂ニハ物體全體ニ擴ガリ，總テノ原子ガ不規則ナル振動ヲナスニ至ル。物體ハ種々ナル機會ニ絶エズ外界ヨリ攪亂ヲ受クルモノナル故，原子ノ不規則ナル振動ハ殆ド止ムコトナシ。

物理學ニ於テハ冷溫ノ現象ヲ上記ノ如キ原子ノ不規則ナル運動ニヨルモノトシテ説明ス。即チ運動靜カナラバ溫度低ク烈シケレバ溫度高シ，衝突摩擦等ニヨル熱ノ發生モ斯ク考フルコトニヨリ

テヨク説明セラル。又熱ノ高温物體ヨリ低温物體ヘノ移動モ前者ニ於ケル烈シキ原子運動ガ後者ノ原子ニ傳播シ、ソノ「エネルギー」ヲ與ヘテ平均セントスルモノニ外ナラズ。物體ヲ熱シテ膨脹スルハ原子運動烈シクナルト共ニ原子相互ノ間隔擴大スルタメナリト解セラル。

固體ヲ熱シテ融解スルハ、原子運動烈シクナリテ、或程度ヲ越ユルトキ、原子ハソノ安定ナル配列ヲ保チ得ズ、轉々トシテソノ位置ヲ換フル爲ナリト解セラル。又液體ガ蒸發シ氣體トナルハ、原子ノ運動更ニ激烈トナリ、爲ニ原子相互ノ作用ニ抗シテソノ距離ヲ擴大シ、各原子ハ自由ニ運動スルニ至リシモノトシテ説明セラル。但シ液體氣體ノ狀態ニアリテハ原子ノ二個以上一團トナリテ運動スル場合モ考へラル。コノ一團ヲ分子ト名ヅク。液體ガ自由表面(例ヘバ空氣ニ接スル面)ヲ有スルトキハ、ソノ表面ヨリ絶エズ蒸發ス。コレハ液體分子中ニテ上記ノ不規則ナル運動ノタメ偶々大ナル速度ヲ得タルモノガ、分子相互ノ作用ニ抗シテ表面ヨリ逸出スルニ外ナラズ。液體ヲ容器ニ入レテ密閉スレバ表面ヨリ蒸發スル蒸氣ハ容器ノ空間ヲ充タシ飽和ノ狀態ニ達ス。液體ノ表面ニ接スル蒸氣ノ分子中ニハ、液ニ向ヒテ動き、液ニ沒入スルモノアリ。コレラノ分子ノ數ハ蒸氣中ノ分子ノ數即チ蒸氣密度ニ比例スト考へラル。而シテ液ヨリ逸出スル分子ト液ニ沒入スルソレトガ同數トナラバ平衡狀態ニ達ス。飽和蒸氣ハカクノ如キモノナリト考へラル。飽和蒸氣ヲ壓縮セバ蒸氣密度大トナリ液ニ沒入スルモノノ數ハ逸出スルモノヨリ大トナリ凝結ノ現象ヲ生ズ。膨脹セシムレバ反對ニ益々蒸發ヲ促ス事トナル。

2. 氣體運動說

固體、液體ニ於テハ分子ノ相互作用大ニシテコレヲ無視スル能ハザルモ、氣體ニ在リテハ分子間ノ距離甚ダ大ニシテソノ相互作用ヲ考慮スル要ナシト考へラレ、ソノ數量的取扱ヒ簡單ナルヲ以テ、物質ノ分子論的説明ハ主トシテ氣體ニ於テ發達シタルモノナリ。コレヲ氣體運動說トイフ。

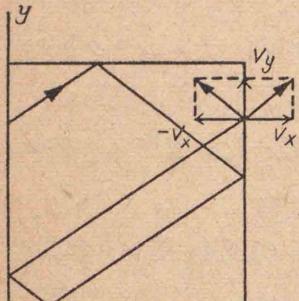
以下コノ説ニ基キ氣體ノ壓力、溫度等ノ意味ニ關シテ考察セン。先づ氣體分子ハ次ノ如キ性狀ヲ有スルモノト假定シテ出發ス。

- 分子ハ平滑ナル剛球ニシテ完全彈性ヲ有シ、ソノ重心ハ球心ト一致ス。(完全彈性ノ理論ガコノ假定ヨリ適用可能ナリ、且衝突ノ時間ヲ無視シ得。)
- 分子球ノ直徑ハ相次ゲル相互衝突ノ間ニ經過スル距離ニ比シテ極メテ小ナリ。(コレヨリ分子ノ大サヲ考慮スル必要ナシ。)
- 氣體ハ極メテ小ナル體積中ニモ極メテ多數ノ分子ヲ包含ス。(統計的ナル計算ヲ可能ナラシム。)
- 分子ノ速サハ頗ル大ニ、從ツテ僅小時間内ニ於テモ器壁ニ對シテ又ハ相互ニ行フ衝突ハ頻繁ナリ。(統計的計算ヲ可能ナラシム。)
- 分子相互ノ平均間隙ハ相互ノ間ニ引力又ハ斥力ノ作用ヲ無視シ得ル程大ナリ。

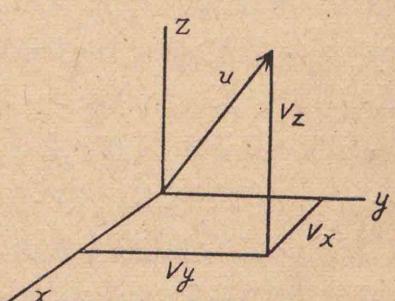
以上五ツノ假定ノ下ニテ計算ヲ進メン。

今長サ a 粗ナル滑カナル壁ヲ有セル立方形ノ容器内ニテ多クノ分子ガ運動ストシ、分子相互ハ衝突セズト假定セバ、各分子ハ24圖 a (圖ハ容器ノ上方ヨリ見タルモノトス)ノ如キ徑路ヲ畫キテ

運動スペシ、分子ハ假定ニヨリ完全彈性ナル故、衝突ノ爲メ速度ノ大サニ變化ナク、唯ソノ方向ノミ圖ノ如ク變化ス、圖ノ左右ノ



24 圖 a



24 圖 b

壁ニ衝突スル際ニハ y 方向、 z 方向(紙面ニ垂直ニ上方)ノ分速度 V_y 、 V_z ノ大サ、方向共ニ變ラザルモ、 x 方向ノ分速度 V_x ハ大サ不變ノママ衝突毎ニ方向ヲ變ズ。故ニ分子ガ器ノ左右壁ニ衝突シテ器壁ニ與フル運動量ハ分子ノ質量ヲ m トセバ一回毎ニ $2mV_x$ ナリ(力學:運動量參照)。然ルニ器壁ノ左右ノ隔リハ a 粱ナル故、一秒間ニ右壁ニ衝突スル回數ハ $\frac{V_x}{2a}$ ナリ。故ニ一秒ニツキ分子ハ右壁ニ $2mV_x \frac{V_x}{2a}$ 即チ $\frac{mV_x^2}{a}$ ノ運動量ヲ與フ。即チ $\frac{mV_x^2}{a}$ ノ力ヲ及ボス。故ニ、スペテノ分子ガ右壁ニ及ボス力 F ハ上記ヲスペテノ分子ニ就キテ合計セバ可ナリ。即チ、分子ノ總數ヲ N 、ソレラノ x 方向ノ分速度ヲ $V_{x1}, V_{x2}, \dots, V_{xN}$ トセバ

$$F = \frac{m}{a} (V_{x1}^2 + V_{x2}^2 + \dots + V_{xN}^2) = \frac{m}{a} \sum V_x^2$$

ナリ。

然ルニ氣體分子ノ速度ヲ u トセバ 24 圖 b ヨリ明カナル如ク一般ニ

$$u^2 = V_x^2 + V_y^2 + V_z^2.$$

今 $\frac{\sum u^2}{N} = \bar{u}^2$ 即チ、全數 N ノ分子ノ速度ノ二乘ノ平均ヲ \bar{u}^2 トセバ

$$N\bar{u}^2 = \sum u^2 = \sum V_x^2 + \sum V_y^2 + \sum V_z^2.$$

而シテ、氣體分子ノ數 N ハ甚大ニシテ、且ソノ運動ハ甚ダ不規則ナル故、何レノ方向ニモ無差別平等ト考フルモ差支ヘナカルベシ。故ニ $\sum V_x^2, \sum V_y^2, \sum V_z^2$ ハスペテ相等シト考ヘラル。

$$\therefore N\bar{u}^2 = 3\sum V_x^2 = 3\sum V_y^2 = 3\sum V_z^2.$$

故ニ、左右何レカ一方ノ壁ノ受クル力 F ハ

$$F = \frac{m}{3a} N\bar{u}^2.$$

今、單位體積内ニアル分子數ヲ n トセバ $n = \frac{N}{a^3} = \frac{N}{V}$ ($a^3 = V$)。然ルニ、コノ左右ノ壁ノ受クル壓力 p ハ、コノ力 F ヲ壁ノ面積 a^2 ニテ除シタルモノナル故

$$p = \frac{F}{a^2} = \frac{Fa}{a^3} = \frac{1}{3} \frac{Nmu^2}{V} = \frac{1}{3} nm\bar{u}^2 \quad \dots \dots \dots (1)$$

ナリ。コレ氣體運動論ヨリ求メタル氣體ノ壓力ナリ。ココニ注意スペキハ、コノ結果ハ分速度ノ大サニハ無關係ナル故、如何ナル面ヲ取リテ考フルモ常ニ成立スルモノニシテ、圖ノ左右ノ壁ニ限ル必要ナキモノナリ。

サテ (1) ノ右邊ノ中 mu^2 ハ分子ノ運動「エネルギー」ヲ平均セルモノノ 2 倍ニ等シ。故ニ $mu^2 = 2E$ ト置キ (1) ヲ書き換フレバ

$$pV = \frac{2}{3} NE. \quad \dots \dots \dots (2)$$

コレニヨレバ、氣體ノ體積一定ナルトキ壓力ハ分子運動ノ「エネルギー」ニ比例スルヲ知ル。

次ニ溫度ガ氣體運動論的ニ如何ナル意味ヲ有スルカヲ考察セシム。今 (2) ノ成立スル氣體 1 瓦分子ヲトリタルモノトシ、且コノ氣

體ハ完全氣體ノ性質ヲ具備スルモノトセバ、「ボイル・シャール」ノ法則

$$pV=RT$$

ニ從フベシ。故ニコノ式ト(2)式トヲ比較セバ

$$T=\frac{2}{3R}NE. \dots \dots \dots \dots \dots (3)$$

即チ溫度ナル量ハ氣體運動論的ニハ、1瓦分子ノ氣體ニツキテ、分子運動「エネルギー」ノ總量ノ $\frac{2}{3R}$ 倍ナルコトヲ意味スルナリ。尚上式ヨリ

$$E=\frac{1}{2}m\bar{u}^2=\frac{3}{2}\frac{R}{N}T=\frac{3}{2}k_0T. \dots \dots \dots \dots \dots (4)$$

茲ニ $k_0=\frac{R}{N}$ ハ一個ノ分子ニツキテノ氣體常數ナルモ、「アヴォガドロ」ノ假說、即チ氣體1瓦分子ノ分子數 N ハ氣體ノ種類ニ關係ズ一定(6.021×10^{23})ナルコトヲ認ムレバ、 R, N ハ普遍常數ナル。故 k_0 モ普遍常數ナリ。 k_0 ノ最モ信ズベキ值ハ

$$k_0=\frac{8.314 \times 10^7}{6.021 \times 10^{23}}=1.3808 \times 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{deg} \cdot \text{mol}}.$$

(4)ハ氣體ノ一個ノ分子每ノ平均運動「エネルギー」ガ溫度 T ノ $\frac{3}{2}k_0$ 倍ナルヲ示シ、然シテ k_0 ハ普遍常數ナル故、溫度一定ナル限り、一個ノ分子ノ平均運動「エネルギー」ハスペテノ氣體ニツキ一定ナルヲ示ス。尚、 $T=0$ ナル溫度、即チ、絕對零度ハ氣體運動論的ニハ運動「エネルギー」ノ零ナル狀態、即チ、分子靜止ノ状态ヲ意味シ、コレ以下ノ溫度存在セザル所以明カトナルベシ。

(1)ハ分子力或ハ分子ノ大サ等ヲ全然顧慮セゼシテ得ラレタルモ、(1)ヲ用ヒテ得タル結果ハ完全氣體ノ諸性質ニヨク適合スル故、完全氣體ナルモノハ氣體運動論的ニハ分子力、分子ノ大キサ等ヲ無視シ得ル氣體ニ外ナラズ、

要 項

氣體運動論ニヨレバ、氣體ノ壓力ハ、氣體分子ノ自乘平均速度 \bar{u}^2 ニヨリテ決定ス。即チ

$$p=\frac{1}{3}n m \bar{u}^2$$

ナリ。但シ、 n ハ單位體積中ニアル分子數ニシテ、 m ハ一個ノ分子ノ質量ナリ。

又、絕對溫度ハ、氣體運動論的ニハ、1瓦分子ノ氣體ニツキテノ分子運動「エネルギー」ノ總量ノ $\frac{2}{3R}$ 倍ナリ。即チ

$$T=\frac{2}{3R}NE.$$

但シ N ハ1瓦分子中ノ分子數ニシテ、 E ハ一個ノ分子ノ運動「エネルギー」ナリ。

モ亦屢々用ヒラル。

逆ニ熱ヲ費消シテ、力學的「エネルギー」ヲ得ル方法、例ヘバ熱機關ニヨリテモ J ノ値ヲ測定シ得ラル。其ノ他種々直接間接ノ方法考案セラレ、今日迄ニ多クノ人々ニヨリテ精密ナル測定行ハレタリ。コレヲ第1表ニ示ス。コレラノ値ノ中最モ精密ナル「レビー」・「ハーカス」ノ値ヲ第一トシ、次ニ「エーベル」・「スタインウェール」ノ値ニ重キヲ置キテ

$$J = (4.1852 \pm 0.0006) \times 10^7 \frac{\text{エルグ}}{\text{カロリー}}$$

ガ最モ確カラシキ値ナリトセラル。

測定者	年代	方 法	$J \times 10^{-7}$
Miculescu	1892	水中デノ摩擦	4.183
Griffiths	1893	電氣的	4.194
Schuster & Gannon	1894	同 上	4.193
Reynolds & Moorby	1897	蒸氣機關ヲ用ヒテ	4.183
Leduc	1898	氣體ノ兩比熱ノ差カラ	4.189
Callendar & Barnes	1902	電氣的	4.189
Dieterici	1905	同 上	4.194
Crémieu & Rispail	1910	液中デノ摩擦	4.173
Bousfield	1911	電氣的	4.187
Sutton & Henning	1914-15	Clausius-Clapeyronノ式ニヨリ	4.185
Jäger & Steinwehr	1915	電氣的	4.1850
Laby & Hercus	1927	水中デノ摩擦	4.18526

第1表

但シ本書ニ於ケル諸計算ニハ概々次ノ値ヲ用フベシ。

$$J = 4.19 \times 10^7 \text{ erg/cal}$$

$$= 427 \text{ kg-m/kcal}$$

3. 「エネルギー」保存ノ法則、熱力學ノ第一法則

力學的「エネルギー」及熱ニ對シ各保存ノ法則ガ得ラレ、且ソノ二者ガ一定ノ比率ヲ以テ互ニ移リ變ルコトヲ知レルヲ以テ、熱ヲ「エネルギー」ノ一種ト考フレバ、力學的「エネルギー」及熱「エネルギー」全體ニ對シテ「エネルギー」保存ノ法則ガ成立ス。コレヲ熱力學ノ第一法則トス。然ルニ「エネルギー」ニハコノ他電氣的「エネルギー」、輻射「エネルギー」、化學的「エネルギー」等多種ノモノガ考ヘラレ、コレラガスペー一定ノ比率ヲ以テ互ニ變換セラルルコトガ次第ニ確メラレ、遂ニアラユル種類ノ「エネルギー」ヲ總括セル「エネルギー」保存ノ法則ニ到達セリ。即チ

一體系ガ有スル「エネルギー」ノ總量ハ、系外トノ授受ナキ限り一定不變ニシテ、外トノ授受アル場合ニハソノ增加ハ外部ヨリ與ヘラルル「エネルギー」ノ量ニ等シ。

熱力學ノ第一法則ハコレヲ熱現象ニ適用シタルモノニ外ナラズ。故ニ今後ハ熱力學ノ第一法則トハコレヲ廣義ニ解シ一般ノ「エネルギー」保存ノ法則ヲ意味スルモノトス。

サテ「エネルギー」ハ元來ソノ増減ノミガ測定シ得テ意味アルモノナリ。從ツテ上記ノ法則中ノ或體系ガ有スル「エネルギー」ノ總量トハ、ソノ體系ノ或標準ノ狀態（一般ニ任意ナレバ都合好キモノヲ考フレバ可ナリ）ヨリ、現在ノ狀態ニ移スニ要スル「エネルギー」ノ量ヲ意味ス。而シテコノコトハ或體系ノ「エネルギー」ノ總量ハソノ狀態ニヨリテ定マルトイフ根本ノ假定ヲ認ムルコトナル。

今或物體又ハ物體系ノ有スル總「エネルギー」ヲ狀態 1 ニ於テ E_1 、狀態 2 = 於テ E_2 トシ、狀態 1 ヨリ 2 ニ移ル間ニ外部ヨリ

得ル熱量ヲ Q , 外部ヨリ爲サル仕事ヲ W , 外部ヨリ得ルソノ他ノ「エネルギー」ヲ P トセバ, 「エネルギー」保存ノ法則ヨリ
 $E_2 - E_1 = Q + W + P$

物體ガ外部トノ關係ニ於テ有スル運動ノ「エネルギー」ト位置ノ「エネルギー」トヲ總「エネルギー」ヨリ除キタル殘ヲ物體ノ内部「エネルギー」ト名ヅケ, U ヲ以テ表ハス. 热力學ニ於テハ普通物體ハ靜止シ, 且重力等ノ作用ヲ無視シ得ル場合ニシテ, 又外部ヨリ得ル「エネルギー」ハ熱ト仕事トノミノ場合ヲ取扱フ. カカル場合ニハ上式ハ

$$U_2 - U_1 = Q + W \dots \dots \dots (2)$$

トナル. 以後コレヲ以テ熱力學ノ第一法則ノ式示ノ基本ノモノト心得ベシ.

コレヲ微分形ニテ表ハセバ

$$dU = \delta Q + \delta W \dots \dots \dots (3)$$

ココニ Q 及 W ハ初及終ノ狀態ノミニテハ定マラズ, 變化ノ途中ニ經過スル狀態ニヨリテ異ナルヲ以テ完全微分ヲ以テ表ハシ得ザルガ故ニ, dQ , dW トセズ, δQ , δW ニテ表ハスコトトス.

物理的ニ均一ナル物體ノ狀態ハ壓力 p , 溫度 t (絕對溫度 T) 及體積 V (比體積 v) ノ中ノ何レカ二量ニヨリ定マル. 從ツテソノ單位質量ノ有スル内部「エネルギー」 u モ亦 p , T , v ノ中ノ任意ノ二量ニヨリテ定マル.

今或狀態ヨリ出發シテ變化進ミ再ビソノ狀態ニ復歸スル場合, 即チ, 前述ノ 1 ヨリ 2 ナル狀態ニ移ル變化ニ於テ, 兩狀態ガ全ク同一ノ狀態ナル場合(他ノ狀態ヲ經過ス)ニハ, ソノ體系ハ一ノ循環過程或ハ「サイクル」ヲナセリトイフ. 循環過程ニ於テハ (2)

式中 $U_2 = U_1$ トナル故ニ

$$Q + W = 0 \dots \dots \dots (2')$$

即チ, 外部ヨリ加ヘラルル熱量ト仕事トハ大キサ相等シク, 符號反對ナリ ($Q = -W$).

週期的ノ操作ニヨリテ, 外部ヨリ熱モ仕事モ加フルコトナク(或ハ外部ヨリ加フル「エネルギー」ノ代數和ガ零ナリ), 引キ續キテ仕事(一般ニ「ニネルギー」)ヲ發生セシムル假想的ノ裝置ヲ第一種ノ永久機關ト呼ブ. 幸ニシテ, カカル裝置ヲ作リ得レバ, ソレヲ利用シテ, 無ヨリ限リナク利得ヲ生ズル筈ナリ. 然ルニ第一種ノ永久機關ハ週期的ニ操作セラルモノナレバ, 必ズ一循環過程ヲナスヲ要シ, 從ツテ上ノ利得ハ (2') 式ト矛盾スベシ. ココニ於テ「オストワルト」(F. W. Ostwald, 1885頃) ハ熱力學ノ第一法則ヲ「エネルギー」保存ノ法則ノ意味ニ擴張シテ次ノ如ク表ハセリ.

第一種ノ永久機關ハ, 力學的, 热的, 電氣的或ハ化學的等如何ナル方法ヲ以テシテモ作ルコトヲ得ズ.

[問] $U_2 - U_1 = Q + W$

$$U_2 - U_1 = JQ + W$$

$$J(U_2 - U_1) = JQ + W$$

ナル三式ノ區別如何.

4. 膨脹ノ際爲ス仕事

物體ガ外壓ヲ受ケツツソノ體積ヲ變化スルトキハ仕事ノ態ヲ以テ「エネルギー」ノ出入行ハル. 今簡單ナル例トシテ「ピストン」ヲ有スル筒形容器中ノ氣體ヲ考フ. 但シ「ピストン」ハ重サモ摩擦モ

i) 外の仕事 \rightarrow 内に蓄積 \rightarrow 外へ貯め
 $W = -p\Delta V$ (圧縮場合 $\Delta V > 0$, 膨張場合 $\Delta V < 0$)

ii) 系、外仕事正蓄積 \rightarrow 外へ貯め
 $W = p\Delta V$ (膨張場合 $\Delta V > 0$, 圧縮場合 $\Delta V < 0$)

$$\begin{aligned} U_2 - U_1 &= Q + W \\ U_2 - U_1 &= Q - \int_{V_1}^{V_2} pdV \end{aligned}$$

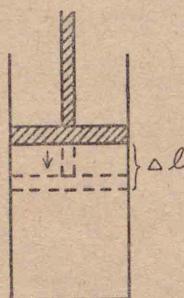
$$U_2 - U_1 = Q + (-W)$$

$$U_2 - U_1 = Q + \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

ナキモノトス。「ピストン」=加ハル壓力ヲ p トスレバ氣體ノ壓力モ p ナリ。今何レカ一方ガ極メテ僅カ大ナラバ「ピストン」ハ移動シ、氣體ノ體積ハ變化ス。コノ變化ヲ無限ニ緩漫ニ行フトスレバ、外壓ト内壓トハ等シキマ「ピストン」ガ移動ストシテ差支ナシ。(以後特ニ斷リナケレバ變化ハカクノ如ク行ハルルモノトシ、コレヲ準靜的變化ト名ヅク。) サテ「ピストン」ノ面積ヲ S トシ、ソレガ微量 Δl ダク移動シ、ソノ間壓力ハ不變ナリト見ラルナラバ。コノ變化ノ間ニ氣體ノ爲サルル仕事 ΔW ハ $p \cdot S \cdot \Delta l$ ナリ。 $S \cdot \Delta l$ ハ壓縮セラレタル體積ナレバ ΔV ニテ表ハセバ、氣體ガ受クル仕事ハ

$$\Delta W = -p \cdot \Delta V \quad (4)$$

トナル。負號ハ體積減少セルトキノ仕事が正ナルコトヲ示ス。



2 圖

コノ關係ハ容器ノ形ニ關セズ、又氣體ナルヲ要セズ一般ニ成立ス。體積ガ V_1 ヨリ V_2 トナル場合ニ、壓力 p ガ不變ナラバ、ソノ體系ニナサル外部ヨリノ仕事ハ、(4) ヨリ

$$W = -p(V_2 - V_1).$$

一般的ニハ壓力ハ必ズシモ一定ナラズ。故ニ受クル仕事ハ一般ニ(4) 式ヲ積分シテ

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} pdV \quad (5)$$

トナル。コノ式ヲ用フレバ第一法則ハ

$$U_2 - U_1 = Q - \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

又ハ

$$Q = U_2 - U_1 + \int_{V_1}^{V_2} pdV \quad (6)$$

又微分形ナラバ

$$\delta Q = dU + pdV \quad (7)$$

單位質量ニ對シテハ

$$q = u_2 - u_1 + \int_{v_1}^{v_2} pdv \quad (8)$$

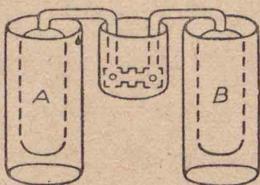
$$\delta q = du + pdv \quad (9)$$

ニテ示スコトトス。

5. 氣體ノ内部「エネルギー」、「ジュール・トムソン」ノ法則

氣體ハ、一般ニ、平衡ニアルトキハ等方且等質ナリト考ヘラル。故ニソノ内部「エネルギー」 U ハ壓力 p 、體積 V 及溫度 T ノ中任意ノニニヨリテ決定セラル。然ルニ、決定セラルル内部「エネルギー」 U ノ函數形ガ如何ナルモノナルカハ未ダ定マラザルナリ。コノ函數形ハ熱力學ヨリ得ラルルモノニハ非ズシテ、實驗的ニ又ハ他ノ假設(例ヘバ氣體論)ニヨリテ決定セラル。今假ニ、 p , V , T ノ中ノ任意ノニトシテ T, V ヲ採用セン。コレヲ數學的ニイヘバ、

内部「エネルギー」 U ナル函数ヲ決定スル獨立變數トシテ T, V ヲ選ブナリ。コノ函数形ヲ定ムル爲ニ「ゲイ・リュサック」及後ニ「ジュール」(1845年)ハ一氣體ヲ選ビ、外部ニ仕事ヲ爲サシムルコトナク膨脹(コレヲ自由膨脹ト名ヅク)セシムル實驗ヲ行ヘリ。ソノ方法ハ最初ニ A(3圖)ニ氣體ヲ入レ、B ヲ真空トナシ、A, B ヲ別



3 圖

別ノ熱量計中ニ置ク。次ニ A, B 間ノ活栓ヲ開キ氣體ヲ B 中ニ膨脹セシメ平衡ニ達シタル後、A, B ノ得ル熱量ヲ測定ス。カカル實驗ノ結果ニヨレバ、A ハ熱ヲ失フモ、ソレト同量ノ熱ヲ B ハ得ルナリ。此際、初メ A ニアリシ氣體ハ、次第ニ B 中ニ膨脹ヲナシ、先ニ B 中ニ入りタル氣體ノ部分ハ後ヨリ來ル氣體ニヨリテ仕事ヲ受ケ、次第ニ B 中ノ壓力ハ高マリ A, B ノ壓力平均スルニ至リテ熄ム。コノトキ A 中ノ氣體ハ絶エズ膨脹シ B 中ノ部分ニ對シテ仕事ヲナス。故ニ B ハ熱ヲ得 A ハ熱ヲ失フナリ。然ルニ A, B 中ノ氣體ヲ全體トシテ見ルトキ、容器ノ體積ニ變化ナキ故、コノ全體ハ外部ニ尙シテハ何等仕事ノ授受ヲ爲サズ。又熱ノ出入ハ A, B ニ於ケル差引零トナルナレバ、外部トノ熱ノ授受ヲモ爲サザルナリ。從ヒテ(2)ヨリ、氣體ノ内部「エネルギー」ハ體積ニ無關係ナリ、更ニ云換フレバ、氣體ノ内部「エネルギー」ハ溫度ノミニヨリテ決定ス。

以上ノ如キ「ジュール」ノ實驗裝置ニ於テハ、氣體ノ熱容量ハ容

器其他ノ熱容量ニ比シテ甚シク小ナレバ、氣體ノ内部「エネルギー」 U ノ僅カノ變化ハ、ソレガ事實アリスルモ、認ムルコト困難ナリ。即チ上ニ得タル結論ハ近似的ニ正シト云ヒ得ルノミ。ソレガ精密ニ正シキカ否カハコノ實驗ニヨリテハ決定セズ。ココニ於テ體積ノ變化ニ伴フ U の變化ノ有無ヲ精密ニ研究スル爲、「ジュール」ト「トムソン」(後ノ「ケルヴィン」卿)(W.Thomson or Lord Kelvin)ハ共同シテ、次節ニ述ブルガ如キ有名ナル細孔栓實驗ヲ行ヘリ(1847年)。ソノ結果内部「エネルギー」 U ハ體積 V ニ伴ヒテ少シハ變化スルモ、 V ガ大(即チ密度ガ小)トナルニ從ヒテソノ變化小トナリ、 V ガ充分大トナレバ「ゲイ・リュサツク」ガ得タル結論ト同ジク、 U ハ體積ニヨラズ溫度ノミニヨリテ決定スルコトヲ認メタリ。故ニ U ガ V ニヨラズ T ノミニテ決定スルコトヲ「ジュール・トムソン」ノ法則ト名ヅク。コノコトヲ式ニテ表ハセバ

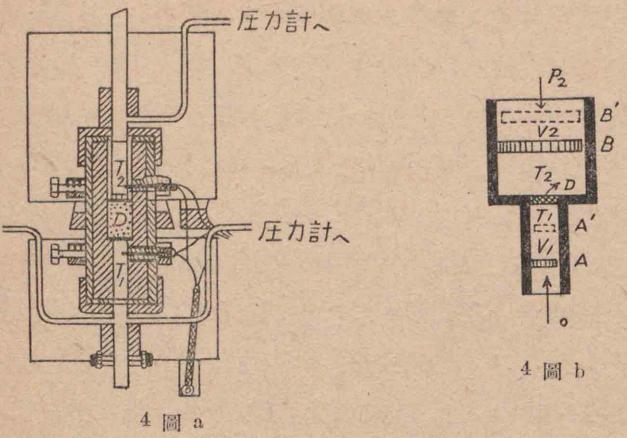
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

トナル。

サレバ理想氣體ニ於テハ U ハ V ニ無關係ニシテ T ノミニテ定マルモノトス。

6. 「ジュール・トムソン」ノ實驗

既述ノ如ク、氣體ノ内部「エネルギー」ガ體積ニヨルカ否カヲ見ル爲、「ジュール」ト「トムソン」トハ次ノ如キ細孔栓ノ實驗ヲ行ヘリ。(細孔栓ヲ通シテスル自由膨脹)。



4 圖 a

4 圖 b

壓力 p_1 ニテ流レ込ム氣體（第4圖：a ハ裝置ノ略圖，b ハ理論的考察ニ便ナル模型圖）ガ綿或ハソレニ類スル多孔性ノ物質ヲ充シタル部分 D(細孔栓實驗ト云ハルル所以)ヲ通過シテ $p_2 (< p_1)$ ナル壓力トナルトス。コノ裝置ト外界トノ熱ノ交換ヲ能フ限リ完全ニ遮断シ、且氣體ノ流レハ十分緩慢トナシテ、ソレニヨル運動「エネルギー」ガ無視セラルル如クス、膨脹ノ前後ノ溫度ハ寒暖計 T_1 , T_2 ニヨリテ測定ス。

今栓 D ノ兩側ニ AD, BD ナル部分ヲトリ(4圖b) AB 間ニ存スル氣體ヲ考フ。A, B = 活塞ヲ假想シ、壓力ヲ夫々 p_1 , p_2 ニ保チテ、徐々ニ動カスモノト考フ。A ガ A' ニ來ルトキ B ハ B' ニ來ル。コノ變化ハ、コノ間ニ AA' ニアル氣體(體積 V_1) ガ BB' (體積 V_2)=移リ、他ニ何等變化ナカリシト同一結果ナリ。氣體ガ壓力 p_1 ノ側ヨリ p_2 ノ側ニ移ル過程ニ於テ、A ノ活塞ハ A' = B ノ活塞ハ B' ニ來ル故ニ、 p_1 ノ側ニテ AA' ノ部分ノ氣體ハ背後ヨリ p_1 ナル壓力ニテ押サレ p_1V_1 ナル仕事ヲ受ケ、 p_2 ノ側ニ於テハ BB' ノ部分ノ氣體ハ前面ノ氣體ヲ押シソレニ對シテ仕事 p_2

$\frac{V_1}{V_2} \cdot p_1 V_1$ / 化^レトナス
~ - $p_2 V_2$ / 化^レトナス
作業へ

V_2 ナス、即チ BB' ノ部分ノ氣體ガ受クル仕事ハ $-p_2 V_2$ ナリ。AA' 部分ノ氣體ノ内部「エネルギー」ヲ U_1 トシ、BB' 部分ノ氣體ノ内部「エネルギー」ヲ U_2 トセバ、コノ實驗ハ氣體ノ狀態ガ (p_1, V_1, T_1) ヨリ (p_2, V_2, T_2) へ熱ノ出入ナシニ移リシコトナル。故ニ第一法則ノ方示

$$U_2 - U_1 = Q + W \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

ニ於テ $Q=0$, $W=p_1 V_1 - p_2 V_2$ ナルヲ以テ

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2 \quad \dots \dots \dots \quad (10)$$

ナル關係ガ得ラル。

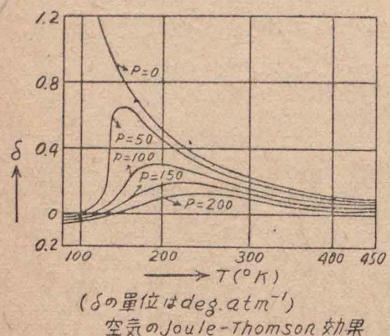
今氣體ノ狀態式ガ $pV=mkT$ ナリト假定ス。然ラバ若シ上ノ實驗ニ於テ $T_1=T_2$ ナル結果ヲ得トセバ、 $p_1V_1=p_2V_2$ トナリ從ツテ $U_1=U_2$ トナル。即チ內部「エネルギー」ハ溫度等シケレバ體積ニ無關係ニ相等シ。逆ニ U ガ溫度ノミニテ決定ストセバ $U+pV$ モ溫度ノミノ函數トナル。コノ實驗ニテハ $U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$ ナルヲ以テ、 $T_1=T_2$ ナラザルベカラズ。然ルニ實驗ノ結果ハ $T_1 \neq T_2$ ナルコトヲ示セリ。

即チ壓力 p , 溫度 T ナル氣體ガ細孔栓ヲ通テ壓力 $p-4p$, 溫度 $T-4T$ トナルトキ

$$\Delta T = -\frac{a}{T^2} \Delta p$$

ニシテ、 a ハ氣體ノ種類及狀態 (p, T) ニヨル常數ナリ。コノコトヲ「ジュール・トムソン」効果トイフ。 $\Delta p=1$ 氣壓ニ相當スル $\frac{a}{T^2} = \delta$ ト溫度 T 及壓力 p トノ關係ヲ示セバ圖ノ如シ。又 0°C , 1 氣壓ニ對スル δ ノ實測值ハ下表ノ如シ。表中水素ノミ負值ナルハ冷却セズシテ却ツテ溫度上昇スルコトヲ示ス。但シ、水素ト雖モ溫度著シク低キトキハコノ効果ハ正トナル。コノ効果ハ一般ニ小ナレ

バ壓力ガアマリ大ナラザレバ永久「ガス」ニツキテハ「ジュール・トムソン」ノ法則ガ成立ストシテ可ナリ。



5 圖

氣體	δ (實測)
H_2	-0.03
空氣	+0.27
O_2	+0.313
CH_4	+0.45
CO_2	+1.31

第 2 表

7. 永久「ガス」ノ液化

氣體ハソノ溫度ヲ臨界溫度以下トセザレバ、壓縮スルノミニハ液化セザルコトハ前篇ニテ學ビタルトコロナリ。然ルニ酸素、窒素、水素、「ヘリウム」等ノ臨界溫度ハ至ツテ低キガ故ニ尋常ノ手段ニテハ液化セシムルヲ得ズ、從ツテ永久「ガス」ノ稱ヲ得タリ。コレヲ液化スルハ要ハ如何ニシテ低温ヲ實現スルカニアリ。

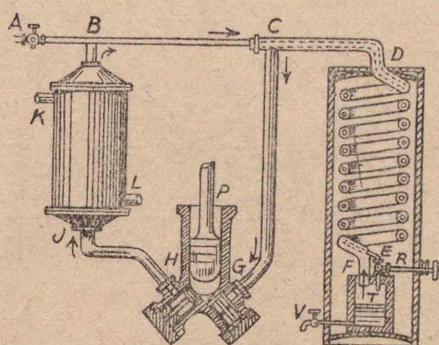
1877年「カイエテ」(Cailletet)及「ピクテ」(Pictet)ハ殆ド同時ニ酸素シノ他ノ氣體ヲ液化スルコトヲ得タリ。兩者ノ方法ハ大體ノ原理ヲ同ジウス。即チ 300 乃至 500 氣壓ニ壓縮セル酸素ヲ液態無水亞硫酸、液態無水炭酸ノ氯化熱ヲ利用シテ冷却シタル後、急激ニ膨脹セシムレバ內部「エネルギー」ヲ失ヒテ更ニ冷エ、遂ニ液態トナルモノナリ。

今日氣體液化法ノ大ニ進歩セルハ復生的方法ノ發見ニヨル。コ

レニ「ジュール・トムソン」効果ヲ利用セル「リンデ」(Linde)ノ方法ノ概要ヲ述ベン。

6 圖ハ機械ノ構造ノ概要ナリ。先ヅ例ヘバ空氣ヲ壓縮シ、コノ

空氣液化機



6 圖

際生ズル熱ヲ冷却器 KL ニテ奪ヒタル後、銅製二重管ノ螺旋狀ニセル交換器ノ内側ノ管ニ入ラシメ、制御瓣 R ヲ經テ低壓ノ容器 T 内ニ噴出セシムレバ溫度降下シ、再び交換器ノ外側ノ管ヨリ「ポンプ」ニ復歸スル間ニ内側ノ空氣ヲ冷却ス。カクシテ噴出スル空氣ハ次第ニ低温トナリ、遂ニ液化スルニ至ル。

水素ノ場合ニハ豫メ液態空氣ヲ以テ冷却シタル後上ノ操作ヲ行フベシ。「ヘリウム」ノ場合ニハ豫メ液態水素ニテ冷却スペシ。

液態空氣ハ青色ヲ帶ビタル液體ニシテ、大氣壓中ニ液ノママ存在セル溫度ハ -162°C ナリ。窒素ハ酸素ヨリ液化困難ニシテ且容易ニ蒸發スルガ故ニ、液體空氣ハ酸素ノ割合多クシテ窒素ノ二倍ヲ含有ス。コレ青色ヲ帶ブル理由ナリ。液體空氣ハ空氣中ヨリ窒素ヲ分離獲得スル一方法トシテ利用セラル。又酸素源トシテモ

用ヒラレ、航空機等ニテ利用スルコトアリ。

8. 理想氣體ノ性質

(a) 理想氣體ノ定積比熱 c_v ト定壓比熱 c_p トノ關係

簡單ノ爲ニ単位質量(例ヘバ 1 g) ヲトリテ考フ。

氣體ニ加ヘラルル熱量ヲ δq 、ソノ内部「エネルギー」ノ增加ヲ du 、氣體ガ外部ニ對シテ爲ス仕事ヲ δw トシ、(以下多クハ外部ニ對シテ爲ス仕事ヲ正ニトル) 氣體ノ壓力ヲ p 、體積ノ增加ヲ dv トセバ、

$$\delta w = pdv$$

ナリ。故ニ

$$\delta q = du + pdv \quad \dots \dots \dots (9)$$

定積變化ヲ考フレバ、 $dv=0$ 。

$$\therefore \delta q = du.$$

コノ場合、 δq ナル熱ヲ得テ溫度 dT タケ上昇シタリトセバ、定積比熱 c_v ハ

$$c_v = \frac{\delta q}{dT}$$

ナレバ、

$$c_v = \left(\frac{du}{dT} \right)_v \quad \dots \dots \dots (a)$$

一般ニ、 u ハ v, T ニヨリテ定マル、即チ v, T ノ函数ナリトセバ

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad \dots \dots \dots (b)$$

ニテ表ハサル。而シテ、「ジュール・トムソン」ノ法則ニヨレバ、内部「エネルギー」 u ハ T ノミノ函数ナレバ、常ニ (b) ハ (a) ノ形ニ

テ表ハサル。即チ一般ニ、如何ナル變化ヲナス場合ニモ、理想氣體ニツキテハ、

$$du = c_v dT \quad \dots \dots \dots (12)$$

ナル關係成立ス。

次ニ、定壓變化ヲ考フ。 $d\rho = 0$ ナリ。(9) ハ (12) ヲ代入シテ、

$$\delta q = c_v dT + pdv \quad \dots \dots \dots (13)$$

氣體ノ狀態式 $pv = kT$ ヲ微分スレバ、

$$pdv + vdp = kdT \quad \dots \dots \dots (c)$$

ナリ。ココニ注意スペキハ、狀態式ハ氣體ガ平衡狀態ニアルトキニノミ成立スル式ナルコトナリ。而シテ、コノ式ヲ微分スルトハ、狀態ノ變化ヲ意味ス。故ニ微分ニ於テハ、常ニ平衡狀態ヲ保チツツナス變化即チ準靜的變化ヲ考ヘアルコトニ注意スルヲ要ス。サテ定壓變化ニ於テハ、(c) 式ヨリ $pdv = kdT$ ナレバ、(13) ハ

$$\delta q = c_v dT + kdT.$$

故ニ定壓比熱ハ

$$\frac{\delta q}{dT} = c_p = c_v + k \quad \dots \dots \dots (14)$$

k ハ氣體ニツキテ一定ナルモノナレバ、 $c_p - c_v = k$ 、即チ兩比熱ノ差ハ一定ナリ。

氣體ノ 1 「モル」ヲ取レバ、原子量ヲ M トシテ、

$$C_p = C_v + Mk = C_v + R.$$

$R = 8.314 \times 10^7 \left[\frac{\text{エルグ}}{\text{度}\cdot\text{「モル」}} \right] \div 2 \left[\frac{\text{カロリー}}{\text{度}\cdot\text{「モル」}} \right]$ ナレバ、 C_p ハ C_v ヨリ約 2 「カロリー」大ナリ。

「レニヨー」ノ實驗ニヨレバ、 c_p ハ v ニ無關係ナリ。又 c_p ハ溫度ノ相當廣キ範圍ニ互リテ一定ナリ。從ヒテ、 c_v モ亦ソノ程度ニ於

テ T ニ無關係ナリ。故ニ、理想氣體ハ c_p ガ溫度ニ無關係ナル性質ヲ有スルモノトス。即チ c_v, c_p ハ溫度、體積ニ無關係ニ一定ニシテ、理想氣體ノ内部「エネルギー」ハ溫度ニ比例シテ變化ス。即チ(12)式ヲ積分シテ

$$u=c_v T + \text{常數} \quad \dots \dots \dots \quad (15)$$

次ニ、理想氣體ナルタメノ條件ヲ一纏メトシテ掲グベシ。

(b) 理想氣體ノ條件

- (i) 「ボイル・シャール」ノ法則ニ從フ、即チ狀態式ガ $pV=RT$ ニテ表ハサルルコト。
- (ii) 「ジュール・トムソン」ノ法則ニ從フ、即チ内部「エネルギー」ハ體積ニ無關係ニシテ單ニ溫度ノミニテ決定スルコト。 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ 。
- (iii) 「レニヨー」ノ法則ニ從フ、即チ定壓比熱ハ溫度ニ無關係ナルコト。

〔問〕 次ノ式ヲ證明セヨ。但シ ρ ハ密度ナリ。

$$J = \frac{k}{c_p - c_v} = \frac{\gamma k}{(\gamma - 1)c_p} = \frac{k}{(\gamma - 1)c_v} = \frac{pv}{T(c_p - c_v)} = \frac{p}{T\rho(c_p - c_v)}$$

又空氣ヲ例ニトリ J 及 γ ノ計算セヨ。

$$c_p = 0.238 \text{ cal/g. } ^\circ\text{C} \quad c_v = 0.169 \text{ cal/g. } ^\circ\text{C}$$

$$p = 1014000 \text{ dyne/cm}^2 (= 1 \text{ 氣壓})$$

$$T = 273 \text{ } ^\circ\text{K} (= 0^\circ\text{C})$$

$$\rho = 0.001293 \text{ g/cm}^3 (0^\circ\text{C}, 1 \text{ 氣壓})$$

9. 理想氣體ノ等溫變化ト斷熱變化

一般ニ、一體系ノ狀態變化ハ千差萬別ナルモ、ソノ中溫度ヲ一定ニ保チテナス變化ヲ等溫變化ト名ヅク。溫度ヲ一定ニ保ツ變化ニ於テハ、一般ニ外部ヨリ熱ノ出入アリ。(仕事ノ出入アリ得ルハ勿論ナリ)。

コレニ對シ、外部ヨリノ熱ノ出入ナキ變化ヲ斷熱變化ト名ヅク。斷熱トハ熱ノ形ニヨル「エネルギー」ノ出入ナキコトヲ意味シ、「エネルギー」ノ出入全クナシト限ルニハ非ザルナリ。從ツテ、斷熱變化ニ際シテ仕事ノ形ニ於ケル「エネルギー」ノ出入アルモ差支ヘナキナリ。

先づ理想氣體ノ準靜的斷熱變化ニツキテ考フ。即チ $\delta q = 0$ 。

熱力學ノ第一法則ノ式(13)

$$\delta q = c_v dT + pdv$$

ニ於テ $\delta q = 0$ ナレバ

$$c_v dT + pdv = 0.$$

狀態式ニヨリ

$$c_v dT + \frac{kT}{v} dv = 0.$$

準靜的ニ一狀態ヨリ他ノ狀態ニ變化ス。故ニ、ソノ間ニ於ケル全變化間ノ關係ハ、コノ式ヲ積分シテ得ラルルナリ。故ニ

$$c_v \log T + k \log v = \text{一定} \equiv K.$$

コノ定數 K ハ積分常數ナリ。コノ常數ハ、變化ノ間ノ或狀態ニ於ケル溫度、體積ガ與ヘラルレバ求メ得ラル。例へバ、 $T = T_0$ ニ於テ $v = v_0$ ナリトセバ

$$K = c_v \log T_0 + k \log v_0.$$

故ニ上式ハ

$$c_v \log \frac{T}{T_0} + k \log \frac{v}{v_0} = 0.$$

或ハ $T v^{\frac{k}{C_v}} = \text{一定} = T_0 v_0^{\frac{C_p - C_v}{C_v}} = T_0 v_0^{\frac{C_p - C_v}{\gamma}}$

今 $C_p/C_v = \gamma$ トセバ

$$T v^{\gamma-1} = \text{一定} = T_0 v_0^{\gamma-1} \dots \dots \dots (16)$$

トナル。

狀態式ヲ代入シテ

$$p v^\gamma = p_0 v_0^\gamma = \text{一定} \dots \dots \dots (17)$$

ヲ得。⁽¹⁷⁾ハ理想氣體ガ準靜的斷熱變化ヲナス際ノ p, v の關係ヲ示ス式ニシテ「ボアツソン」(Poisson)ノ法則ト呼ビ。⁽¹⁷⁾ノ右邊ノ常數ハ最初ノ狀態ヨリ定マルモノニシテ普遍常數ニハ非ザルコト勿論ナリ。

^{(16), (17)}ノ何レカヨリ斷熱變化ニ於ケル T, p の關係ヲ求ムレバ、狀態式ヲ用ヒテ、

$$T p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{一定}, \text{ 又ハ } p T^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = \text{一定} \dots \dots \dots (18)$$

ヲ得。

次ニ、理想氣體ノ準靜的等溫變化ヲ考フ。即チ $dT = 0$ 。

コノ場合ニハ、既知ノ如ク「ボイル」ノ法則 ($pv = \text{一定}$) 成立ス。故ニ第一法則ヨリ

$$\begin{aligned} \delta q &= c_v dT + pdv \\ &= pdv. \end{aligned}$$

即チ、外ヨリ加ヘラレタル熱量ハ總テ外部ニ對シテナス仕事トシテ消費セラレ、内部「エネルギー」ニハ何等變化ナシ。

コレニ反シ、斷然變化ニ於テハ、内部「エネルギー」ヲ消費シテ

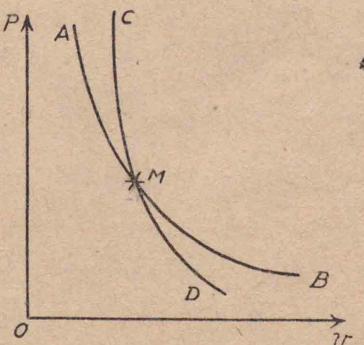
外部ニ對シ仕事ヲナスナリ。コノコトハ等溫、斷熱兩變化ノ重要ナル差異ナリ。

準靜的等溫變化及斷熱變化ヲ示ス圖形ヲ普通 $p-V$ 線圖ニテ表ハシ、前者ヲ等溫線トイヒ、後者ヲ斷熱線ト稱ス。或一狀態 M ヲ通ル等溫線及斷熱線ヲ示セバ、7圖ノ AB, CD 線ノ如シ。而シテ、コノ交點ニ於テハ

$$\text{等溫線ノ切線傾度ハ } \frac{dp}{dv} = -\frac{p}{v},$$

$$\text{斷熱線ノ切線傾度ハ } \frac{dp}{dv} = -\gamma \frac{p}{v}$$

$p-v$ 線圖



7 圖

ナリ。 $\gamma > 1$ ナル故斷熱線ノ方ガ交點 M ニ於テ急傾斜ヲ示ス。

AB, CD ノ如キ線ハ常數ノ取り方、即チ初メノ條件ノ取り方ニヨリテ、無數ニ引キ得ルモノナリ。而シテコレヲ無數ノ等溫線ハ相互ニ交ハルコトナク、又斷熱線モ相互ニ交ハルコトナシ。何トナレバ、相交ハルコト有リトセバ、ソノ交點ノ示ス或狀態ヨリ初マル或變化ガ二通り以上アルコトトナリ、事實ニ反スレバナリ。

要 項

熱力學ノ第一法則：—— 热ハ「エネルギー」ノ一態ニシテ、
「エネルギー」ノ總量ハ不變ナリ。

「エネルギー」保存ノ法則：—— 一體系ガ有スル「エネルギー」ノ總量ハ、系外トノ授受ナキ限り一定不變ニシテ、外トノ授受アル場合ニハソノ增加ハ外部ヨリ與ヘラルル「エネルギー」ノ量ニ等シ。

第一種ノ永久機關ハ、力學的、熱的、電氣的或ハ化學的等如何ナル方法ヲ以テシテモ作ルコトヲ得ズ。

無限ニ緩慢ニシテ而モ逆行可能ナル變化ヲ準靜的過程ト名ヅク、準靜的變化ノ際外部ヨリ與ヘラルル仕事ハ

$$\Delta W = -p \cdot \Delta V$$

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV.$$

「ジュール・トムソン」ノ法則：—— 氣體ノ内部「エネルギー」 U ハ體積 V ニヨラズ溫度 T ノミニヨリテ決定セラル。(理想氣體ノ一條件)。

「ジュール・トムソン」効果：—— 實在氣體ノ内部「エネルギー」 U ハ體積 V ト共ニ僅カナガラ變化ス、即チ、自由膨脹前後ノ壓力差 Δp = 比例シ絕對溫度ノ自乘ニ逆比例スル冷却起ル、

$$\Delta T = \frac{a}{T^2} \Delta p = \delta \cdot \Delta p$$

「ジュール・トムソン」ノ冷却効果ニヨリテ、スペテノ氣體ヲソノ臨界溫度以下ニ冷却スル方法發見セラレタルタメ、今日ニ於テ

ハ、空氣、水素、「ヘリウム」等總テノ氣體ヲ液化スルコト實現セラル。

理想氣體ノ條件：——

(i) 「ボイル・シャル」ノ法則ニ從フ。 $pV = RT$.

(ii) 「ジュール・トムソン」ノ法則ニ從フ。 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

(iii) 「レニヨー」ノ法則ニ從フ、即チ、定壓比熱ハ溫度ニ無關係ニ一定ナリ。

理想氣體ニツキテハ

$$c_p - c_v = k$$

ナレバ、(iii)ニヨリ c_v モ亦溫度ニ無關係ニ一定ナリ。又理想氣體ノ内部「エネルギー」 u ハ溫度ニ比例シテ變化ス。即チ

$$du = c_v dT,$$

$$u = c_v T + \text{常數}.$$

理想氣體ノ等溫變化：——「ボイル」ノ法則ニ從フ。 $pv = p_0 v_0 = \text{一定}$ 、内部「エネルギー」ニ變化ナシ。故ニ外部ヨリ加ヘラレタル熱量ハ凡テ外部ヘノ仕事トシテ消費セラル。

理想氣體ノ斷熱變化：——「ボアツソン」ノ法則ニ從フ。 $pv^\gamma = p_0 v_0^\gamma = \text{一定}$ 、内部「エネルギー」ヲ消費シテ外部ヘノ仕事ヲナス。

$p-v$ 圖上ノ任意ノ點ニ於テ斷熱線ハ等溫線ヨリ傾斜急ナリ。

練 習 問 題

1. $\frac{1}{J}$ ノ値ヲ計算セヨ。

2. 第4節ノ式(8)及(9)ハ(a)體積一定ナル場合、(b) 壓力一定ナ

ル場合、(c) 温度一定ナル場合ニハ如何ナル形ヲ取ルカ。

3. $p v^{\gamma} = \text{一定}$ ナル式ヲ

$$0 = c_v dT + pdv$$

$$pdv + vdp = kdT$$

ヨリ dT ヲ消去シテ求メヨ。

4. 大氣壓ニ於ケル空氣ヲソノ體積ノ十分ノ一ニ至ルマデ斷熱壓縮バセ壓力ハ何程トナルカ。又溫度ハ如何ニ變化スルカ。但シ $\gamma = 1.40$

$$\text{答 } p = 10^{\gamma} = 25.1 \text{ 氣壓}$$

始ノ溫度ノ 2.5 倍

5. 大氣壓ノ空氣ヲソノ壓力ガ $\frac{1}{2}$ トナルマデ等溫膨脹及斷熱膨脹セシメタルトキノ體積ノ比ヲ求メヨ。

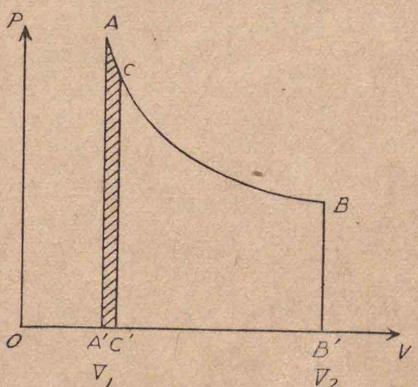
第二章

氣體ガ膨脹スルトキノ仕事

本章ニ於テハ特ニ斷リナキ限り、氣體ハ理想氣體(完全氣體)ニシテ、變化ハ準靜的ナリトス。又質量ハ單位質量トス。空氣ノ如キ實在氣體ヲ扱フ場合、壓力大ナルカ或ハ溫度甚シク低キトキハ、理想氣體トシテハ扱ヒ得ズ。故ニ理想氣體トシテ得タル結果ハ相當ノ修正ヲ要ス。然レドモ普通ノ溫度、壓力ニ於テハ、大體ニ於テ、理想氣體トシテ取扱ヒテ可ナリ。ツマリ、實際問題ニ對シ、ソノ第一次近似トシテ理想氣體ノ準靜的變化ヲ扱フモノトス。

1. 仕事ノ圖示

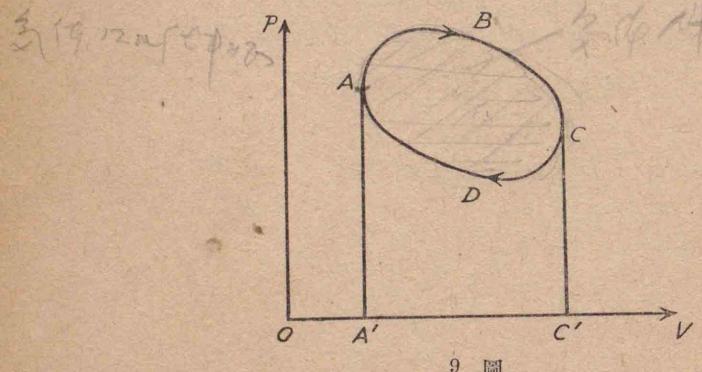
氣體ノ狀態ノ變化ニ於ケル壓力ト體積トノ關係ヲ直交座標ニテ表ハス圖ヲ作ル。(8圖)。カカル圖ヲ指壓線圖又ハ「インヂケータ



8 圖

・ダイヤグラム」トイフコトアリ。過程ノ最初ニ於ケル壓力、體積ガ A ナル點ニテ、過程ノ最後ノソレガ B ナル點ニテ表ハサレ、ソノ途中ハ圖中 AB 曲線ニテ示サルル如キ狀態ヲ辿ルトス。A 狀態ニ於ケル體積 V ハ OA' 即チ V_1 ナリ。A ヨリ出發シテ體積ガ極僅カ (dV) ダク增加シタル狀態ヲ C トセバ、A ヨリ C ニ至ル間ニ氣體ノ爲シタル仕事 $\delta W = p \cdot dV$ ニシテ、 $p \cdot dV$ ハ圖ニテハ AA'C/C ナル面積ニテ表ハサル。同様ニ A ヨリ B = 至ル變化ニ於テ氣體ノ爲ス仕事ノ總量ハ、圖中 AA'B/B ニテ圍マレタル部分ノ面積ニテ表ハサル。圖ヲ見テ直ニ知ラルルハ、最初ノ狀態ト最後ノ狀態トガ同一ナリト雖モ、ソノ途中ノ狀態、換言スレバ變化ノ仕方ニヨリテ、爲サルル仕事ノ量ハ異ナリ得ルナリ。

準靜的過程ノミヨリナル一ノ循環過程(「サイクル」)ABCDA ノ間ニ氣體ガ爲ス仕事ハ $p-V$ 圖ニテ如何ニ表ハサルルカヲ見ルニ(9圖)、ABC ノ間ニ爲ス仕事ハ面積 ABCC'A'A ニシテ、CDA ノ



9 圖

間ニハ面積 ADCC'A'A = 相當スル仕事ヲ爲サル、故ニ全體トシテハ

$$ABCC'A'A - ADCC'A'A$$

ニシテ、即チ閉曲線 ABCDA ニテ圍マレタル部分ノ面積ニ等シ。符號ハ、過程ノ進行ヲ曲線ニテ辿ル場合 ABCDA ナル領域ヲ常に右ニ見ル時ハ正(正ハ仕事ヲ爲スヲ意味ス)トシ、左ニ見ル時ハ負トス。圖ノ如キ場合ニハ A → B → C → D → A ト進ム過程ニ於テハ面積ヲ右ニ見ルガ故ニ仕事ハ正ニシテ、A → D → C → B → A ナラバ負ナリ。即チ前者ニ於テハ體系ガ外部ニ對シテ仕事ヲナシ、後者ニ於テハ體系ガ外部ヨリ仕事ヲ受クルナリ。

2. 氣體ガ膨脹ノ際ナス仕事

(1) 斷熱變化ノ際ノ仕事。

單位質量ニツキテ

$$pv^\gamma = \text{一定} = p_1 v_1^\gamma = p_2 v_2^\gamma$$

ヲ用ヒテ $\int pdv$ ヲ計算スレバヨシ。即チ氣體ガナス仕事 w ハ

$$\begin{aligned} w &= \int_{v_1}^{v_2} pdv = p_1 v_1^\gamma \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^\gamma} \\ &= \frac{p_1 v_1^\gamma (v_2^{1-\gamma} - v_1^{1-\gamma})}{1-\gamma} \quad \gamma > 1 \\ &= \frac{p_1 v_1^\gamma v_2^{1-\gamma} - p_1 v_1}{1-\gamma}. \end{aligned}$$

然ルニ $p_1 v_1^\gamma = p_2 v_2^\gamma$ ナル故、

$$= \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{\gamma - 1} \quad \gamma > 1. \dots\dots\dots (1)$$

狀態式 $pv = kT$ ヲ用フレバ

$$= \frac{k(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} = \frac{p_1 v_1}{\gamma - 1} \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \dots\dots\dots (2)$$

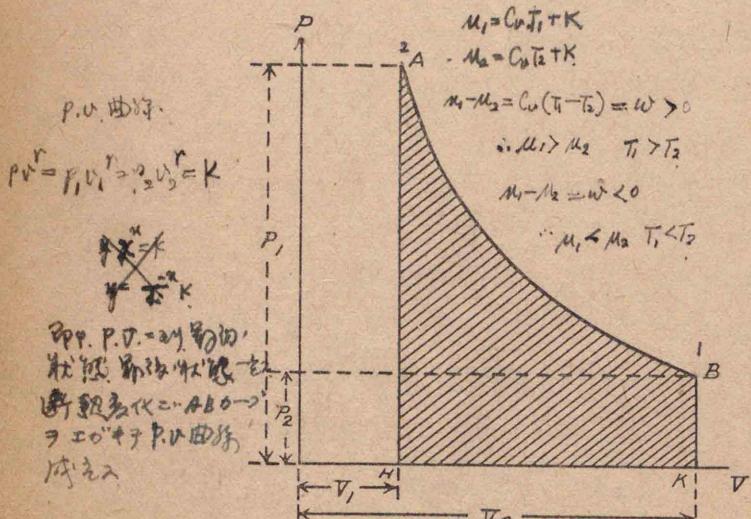
然ルニ $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ ナル故

$$C_p = \frac{M}{M} C_v \quad C_p - C_v = k$$

$$\gamma - 1 = \frac{c_p - c_v}{c_v} = \frac{k}{c_v}$$

$$\therefore w = c_v(T_1 - T_2). \quad \dots \dots \dots (3)$$

即チ斷熱的=外部=仕事ヲナサバ物體ノ溫度ハ T_1 ヨリ T_2 = 下降スルヲ示シ，而モ $c_v(T_1 - T_2)$ ハ，第一章(12)又ハ(15)ニヨリ變化



10 圖

ノ前後ニ於ケル内部「エネルギー」ノ差ナル故，外部ニ對シテナス仕事ハ内部「エネルギー」ヲ費シテナサレタルコトヲ示ス。

反對ニ氣體ヲ壓縮スルトキハ内部「エネルギー」增加シ溫度上昇スペシ。又コノ仕事ノ量ハ10圖ニ於テ AB 線ヲ斷熱線トセバ，影ヲ附シタル部分ノ面積ニ相當ス。

(2) 等溫變化ノ際ノ仕事

$$pv = \text{一定} = p_1 v_1 = p_2 v_2 = kT.$$

ヲ用ヒ，氣體ガ爲ス仕事ハ

$$w = \int_{v_1}^{v_2} p dv = p_1 v_1 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v}$$

$$= p_1 v_1 \log \frac{v_2}{v_1}$$

$$= kT \log \frac{v_2}{v_1}. \quad \dots \dots \dots (4)$$

$$= p_1 v_1 \log \frac{p_1}{p_2}$$

$$= kT \log \frac{p_1}{p_2}$$

コノトキハ等溫ナル故内部「エネルギー」ハ變化セズ（完全氣體ヲ考察ス）。即チ

$$q = 0 + kT \log \frac{v_2}{v_1} \quad \dots \dots \dots (5)$$

故ニ(5)式ノ仕事ノ量ハ入り來リタル熱量ニ等シ。換言スレバ等溫變化ニ於テハ氣體自身ノ「エネルギー」ハ何等仕事ニ變化セザルナリ。氣體自身ノ「エネルギー」ノミニテ仕事ヲナスハ斷熱變化ノ場合ニ限ル。

10圖ニ於テ AB ノ等溫線トセバ前同様，仕事ハソノ影ヲ附シタル面積ニテ表ハサル。

〔問1〕 質量 m ナルトキハ(1),(3),(4)ナル式ハ如何ニナルカ。

〔問2〕 定マレルニツノ體積間ノ膨脹ノ際ノ仕事ハ等溫，斷熱ノ何レガ大ナルカ。

3. 内部「エネルギー」, 「エンタルピー」

(1) 内部「エネルギー」

断熱変化ニ於ケル二状態間ノ内部「エネルギー」 u ノ差ハ,
(1), (3) ヨリ

$$u_1 - u_2 = c_v(T_1 - T_2)$$

$$= \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{\gamma - 1} = \frac{p_1 v_1}{\gamma - 1} \left\{ 1 - \left(\frac{v_1}{v_2} \right)^{\gamma - 1} \right\}$$

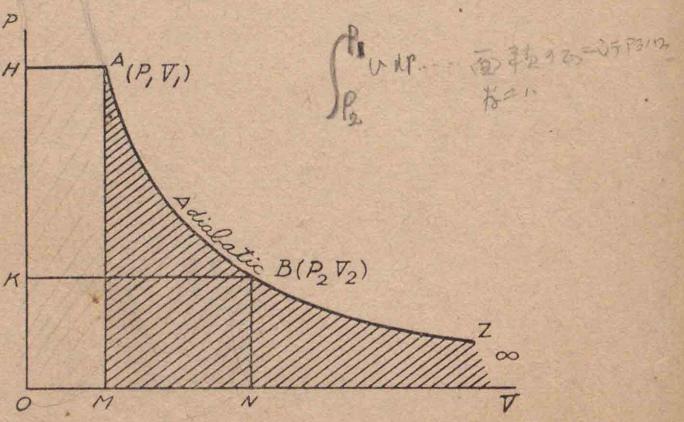
ナルヲ知ル. 今断熱的ニ $v_2 = \infty$ 又ハ $T_2 = 0$ トナルマデ膨脹セシムレバ, ソノ際ナシ得ル仕事ガ氣體ノ内部「エネルギー」ノ總量ニ等シ. 但シ $T = 0$ ニ於ケル内部「エネルギー」ヲ 0 トス. 然ラバ T ナル状態ニアル氣體ノ内部「エネルギー」ハ

$$u = c_v T \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (6)$$

$$= \frac{pv}{\gamma - 1}$$

ナリ.

コレハ次圖ニ於テ影ヲ附シタル部分ノ面積ニ等シ.



11 圖

(2) 「エンタルピー」(含熱量)

$$u + pv = i \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (7)$$

ヲ「エンタルピー」ト稱ス. 然ルトキハ

$$di = du + pdv + vdp$$

ナル故,

$$\delta q = du + pdv = di - vdp$$

トナル.

從ヒテ, 等壓變化($dp = 0$)ニ於テハ變移シタル熱量 δq ハ「エンタルピー」ノ變化 di ニ等シ. 換言スレバ變化ヲ等壓ト指定スレバ變移熱ハ初メノ狀態1ト終リノ狀態2トノミヨリ決定シ得ラル. 即チ

$$\delta q = di \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (8)$$

断熱變化ナルトキハ $\delta q = 0$ ナル故

$$di = vdp \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (9)$$

トシテ di ヲ計算シ得ベシ. (「エンタルピー」ニツキテ, コレ迄述ベタルトコロハ任意ノ物體ニツキテ適用シ得ラル.)

故ニ, 断熱変化ニ於テ, i ノ變化量($= \int vdp$)ハ, 理想氣體ニ對シテ, 11圖ノ ABKH ノ包ム面積ニテ表ハサル. 其ノ値ハ

$$i \text{ の變化量} = i_1 - i_2 = (u_1 + p_1 v_1) - (u_2 + p_2 v_2)$$

$$= u_1 - u_2 + p_1 v_1 - p_2 v_2$$

$$= \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{\gamma - 1} + p_1 v_1 - p_2 v_2$$

$$= \frac{\gamma}{\gamma - 1} (p_1 v_1 - p_2 v_2) = \frac{\gamma}{\gamma - 1} (T_1 - T_2) > 0$$

$$= c_p (T_1 - T_2) \times \frac{\gamma}{\gamma - 1} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \quad (10)$$

又 $T_2 = 0^\circ\text{K}$ ヲ基點ニトリ, コノ溫度ニ於ケル「エンタルピー」ヲ 0 トセバ T ニ於テ有スル「エンタルピー」ハ

$$u_2 - u_1 = -w$$

(c) 「ポリトローブ」變化 $n=1.2$

$p_1, p_2, T_1 \rightsquigarrow$ (a) 同じ

$$w = \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{n-1} = \frac{k}{n-1} (T_1 - T_2)$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-n}{n}} = 323 \times 10^{-0.2} = 220 \text{ °K}$$

$$\therefore w = \frac{29.3}{1.2-1} \times (323 - 220) = 15100 \text{ kg-m/kg}$$

$$u_2 - u_1 = \frac{k(T_2 - T_1)}{\gamma - 1} = -7550 \text{ kg-m/kg}$$

$$q = \frac{1}{J}(u_2 - u_1 + w) = 17.8 \text{ kcal/kg}$$

要 項

理想氣體ノ膨脹

(i) 等温變化 $pv=\text{一定} = p_1 v_1 = p_2 v_2 = kT$.

仕事(外部ニ對シテナス) : $w = kT \log \frac{v_2}{v_1} = kT \log \frac{p_1}{p_2}$

内部「エネルギー」 u ノ變化 : $u_2 - u_1 = 0$.

受熱量 q ト w トノ關係 : $q = w$.

(ii) 断熱變化 $pv^\gamma=\text{一定} = p_1 v_1^\gamma = p_2 v_2^\gamma$.

仕事(外部ニ對シテナス)

$$w = \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{\gamma - 1} = \frac{k(T_1 - T_2)}{\gamma - 1} = \frac{p_1 v_1}{\gamma - 1} \left[1 - \frac{T_2}{T_1} \right],$$

$$= c_v (T_1 - T_2) = u_1 - u_2,$$

$$\text{受熱量 } q=0$$

(iii) 「ポリトローブ」變化 $pv^n=\text{一定} = p_1 v_1^n = p_2 v_2^n$,

仕事(外部ニ對シテナス)

$$w = \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{n-1} = \frac{k(T_1 - T_2)}{n-1} = \frac{p_1 v_1}{n-1} \left[1 - \frac{T_2}{T_1} \right].$$

$$\text{受熱量 } q = u_2 - u_1 + w$$

$$= \frac{k}{\gamma - 1} \frac{\gamma - n}{n - 1} (T_1 - T_2) = \frac{\gamma - n}{n - 1} c_v (T_1 - T_2)$$

$$= \frac{\gamma - n}{(\gamma - 1)(n - 1)} (p_1 v_1 - p_2 v_2).$$

「エンタルピ」 $i = u + pv$.

等壓變化ニ於テハ $\delta q = di$.

断熱變化ニ於テハ $di = vdp$.

練習問題

$$w = \frac{p_1 v_1 - p_2 v_2}{1-\gamma} = \frac{p_1 v_1 - p_1 \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^\gamma v_2}{1-\gamma} = \frac{p_1}{1-\gamma} \left(v_1 - \left(\frac{v_2}{v_1} \right)^\gamma v_2 \right)$$

(1) 壓力 1 気圧, 體積 4 立方米ノ空氣アリ. コレヲ断熱的ニ體

積 1 立方米迄壓縮スルニ要スル仕事ノ量ヲ求ム. $\frac{p_1 (4-1)}{1-\gamma}$
($\gamma=1.4$ トシ先づ壓縮後ノ壓力ヲ求メヨ.) $= 10^{4.1023} (4-1) \text{ kg-m}$

答 $7.6 \times 10^4 \text{ kg-m}$

(2) 1 kgノ空氣ガ断熱膨脹ヲナシテ 560 kg-m ノ仕事ヲナサバ

温度ノ下降幾何ナルヤ. ($c_v = 0.169 \text{ cal.}^{\circ}\text{C}^{-1}.g^{-1}$)

$w = Rv_1 \log \frac{v_2}{v_1}$ 答 7.8°C 降下. 7.75°C

(3) 1 気圧ノ空氣 50 c.c. ヲ等温變化ニテ體積ヲ 6 倍ニ膨脹セ

シムルトキノ仕事ヲ求メヨ, 答 $9.1 \times 10^7 \text{ erg}$,

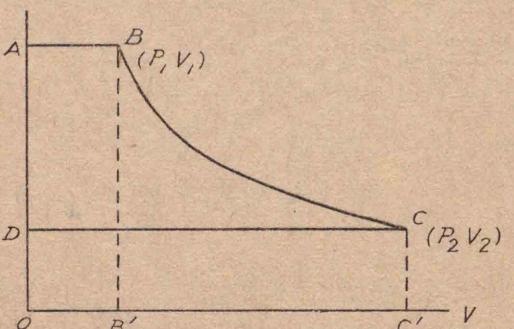
$$9.125 \times 10^7$$

第三章

空氣發動機

1. 壓縮空氣發動機ノ仕事

壓縮空氣ハソノ溫度ニ相當シテ有スル内部「エネルギー」ヲ利用シテ諸種機械ノ原動力トナシ得。ソノ應用廣ク，又運搬ニ便ナルコトヨリ，海軍ニ於テモヨク用ヒラレ特ニ魚雷ノ原動力トシテ必要缺クベカラザルモノナリ。



12 圖

圖ニ於テ AB ハ高壓氣蓄器ヨリ氣笛ニ導入セラルル一定壓力ノ空氣導入ヲ示シ，BC 間ニテハソノ壓縮空氣ハ斷熱膨脹ヲナシテ「ピストン」ヲ押シ C ニ至リ，以後排氣シツツ (CD = 沿フ一定壓力)「ピストン」ガ原位置ニカヘルヲ示スガ CD ナリ。

空氣導入ノ際ナス仕事ハ OA ナル壓力ニテ「ピストン」ヲ AB ダケ移動セシムル仕事ニシテ面積 ABB'O ニテ示サレ其ノ大イサ

ハ p_1v_1 ナリ。

次ニ空氣ノ膨脹ニヨリテナス仕事ハ BCC'B' ニシテ，コノ間ガ斷熱的ナルカ又バ斷熱マデニハ至ラヌ「ポリトロープ」變化ナリ。

ソノ際ナス仕事ハ前章 (13), (12) ヨリ

$$w = \frac{p_1v_1 - p_2v_2}{n-1} = \frac{p_1v_1}{n-1} \left(1 - \frac{p_2v_2}{p_1v_1}\right) = \frac{p_1v_1}{n-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right] \dots (1)$$

ナリ。

更ニ「ピストン」ガ C ヨリ D ニ復スルニハ CC' ナル一定壓力ニテ C'O ダケ押サレザルベカラズ。コレハ「ハズミ車」ノ惰性ニテ空氣ニナサルル仕事即チ外圍ヨリナサルル仕事ナル故，ソレダケ自ラナス仕事ハ差引カル。ソノ値ハ面積 OC'CD ニシテ T_2r_2 ナリ。

結局發動機ノナス有効ナル仕事ハ

$$\begin{aligned} w &= p_1v_1 + \frac{p_1v_1 - p_2v_2}{n-1} - p_2v_2 \\ &= \frac{n}{n-1} (p_1v_1 - p_2v_2) \\ &= \frac{n}{n-1} p_1v_1 \left\{1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right\} \\ &= \frac{n}{n-1} kT_1 \left\{1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right\}. \dots (2) \end{aligned}$$

コレヨリ空氣發動機ノ爲シ得ル有効ナル仕事ハ初メノ溫度ニ比例スルコトヲ知ル。コレ重要ナル事實ナリ。

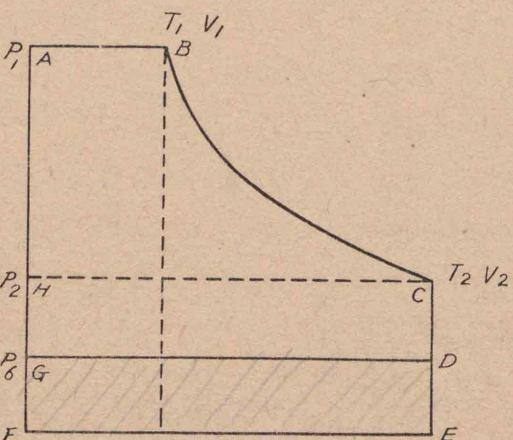
斷熱膨脹ノ場合ニハ式(2)ニテ示サルル有効ナル仕事ハ前ニ示セシ如ク〔前章(10)〕

$$w = c_p(T_1 - T_2) = i_1 - i_2$$

トナル。即チ「エンタルピー」ノ差ニ等シ

上記ノ如キ場合ニ p_2 ヲ背面壓力 (back pressure) トイフ。モシ

背面壓力ガ p_2 ニ等シカラズ、ソレヨリ低壓ナル p_b ナルトキハ次圖ノ如シ。



13 圖

コノトキハ面積 ABCDGA = 相當スル

$$w = p_1 v_1 + \frac{1}{n-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2) - p_b v_2$$

ガ有効仕事ナリ。 $p_1 v_1^n = p_2 v_2^n$ ヲ用ヒテ $\rightarrow p_1^{\frac{1}{n}} v_1 = p_2^{\frac{1}{n}} v_2$

$$p_2 v_2 = p_1 v_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}}$$

$$p_1 v_1 \left(p_1^{\frac{1}{n}-1} \right) = p_2 v_2 \left(p_2^{\frac{1}{n}-1} \right)$$

ト書キ直シ整理スレバ次ノ如シ。

$$w = \frac{n}{n-1} k T_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \left\{ \frac{1}{n} + \frac{n-1}{n} \left(\frac{p_b}{p_2} \right) \right\} \right] \dots \dots (3)$$

膨脹度 $\frac{v_2}{v_1} = \rho$ トシ、更ニ變化ハ斷熱的ナリトシテ $n = \gamma = 1.41$

ヲ用フレバ 1「モル」ニツキ

$$W = 3.44 \times 8.3 \times 10^7 T_1 \left[1 - \rho^{-0.41} \left\{ 0.71 + 0.29 \left(\frac{p_b}{p_2} \right) \right\} \right] \text{erg} \dots \dots (4)$$

トナル。

上記ハ一般ニ空氣發動機又ハ魚雷ノ發動機ノ有効仕事ノ理論ナ

ルガ、次ニコノ有効仕事ノ增加法ニツキ考察セントス。

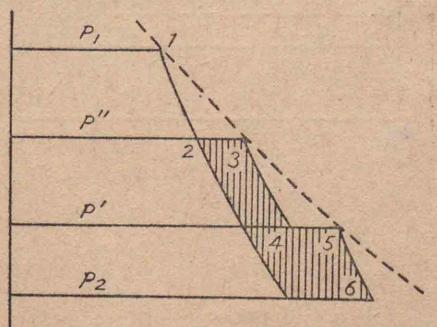
[問] (4)式ノ單位ヲ kg-m ニテ表ハセバ如何ニナルカ。

2. 空氣發動機ノ有効仕事增加法

(a) 最初ノ温度ヲ加熱ニヨリテ高ムル法

(2), (4)式ニテ仕事ガ初メノ温度 T_1 ニ比例スルコトヨリ T_1 ヲ高ムルコトノ有効ナルハ明カナリ。特ニ氣蓄器ヨリ氣笛ニ減壓シテ使用スル場合ハ氣蓄器ハ常温ナリトモ氣笛ニ至ルトキハ非常ニ低温トナル。故ニコレヲ加熱シテ温度ヲ高メザルベカラズ、カクノ如ク初メノ温度 T_1 ヲ上昇セシメテ使用スルガ所謂魚雷ノ温走ニシテ、冷走ニ比シ航走能力ヲ二三倍シ得ベシ。 T_1 ノ高温ナル性能率ヨキハ明カナルモ、一方器ノ材料ノ熱ニ堪フル様工夫スル要アルタメ自ラ限リアリ。魚雷ニテハソノ燃料ニヨル急激過度ノ昇温ヲ防ギ、シカモ十分ノ熱量ヲ與フルタメ、水氣ヲ噴キテ所謂濕式 (wet heater) トスルヲ普通トス。

(b) 膨脹ノ數段分割法



14 圖

壓力 p_1 ヨリ p_2 ニ斷熱的ニ膨脹スルトキハソノ溫度下降ス・故ニ數段ニ分チテ膨脹セシメソノ各段ノ間ニ時間ヲ置キ次段ノ發動機ニ至ル間ニ外圍ヨリ熱ヲ受ケシムル法アリ.

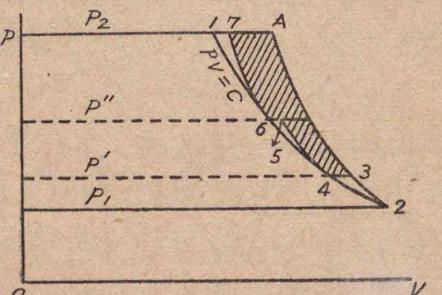
3. 空氣壓縮唧筒

空氣壓縮唧筒ハ空氣ヲ壓縮スルモノニシテ、ソノ操作空氣發動機ノ逆ナル故、ソノトキ要スル仕事ハ(2)式ト同様ニシテ

$$w = \frac{n}{n-1} p_1 r_1 \left\{ 1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right\}.$$

コノトキ断熱的ニ壓縮スレバ溫度上昇スルコト膨脹ノ逆ナリ.

コノ壓縮唧筒ヲ有効ニナサンニハ、發動機ノトキノ如ク數段ニ分チ各段ノ間ニテ冷却セシムルヲ良シトスルコト、發動機ノ場合ノ丁度逆ナリ。15圖ニ於テ $234 \rightarrow 456 \rightarrow 671$ ノ如シ。

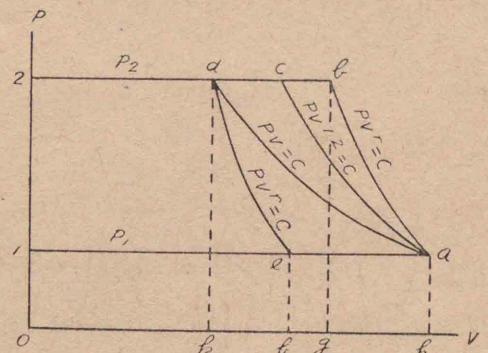


15 圖

又16圖ニ於テ a ヨリ b ニ壓縮スル場合 a ハ常温トスルモ b ハ溫度高ク、ソノママ放置スレバ冷却サレテ d 點ノ體積トナル故、コノ壓縮空氣ニヨリ次ニ發動機ヲ動カシムル場合ハ de ノ途ヲ取リ ba ヲトラズ、即チ壓縮唧筒ヲ動カスニ要スル仕事ハ

面積 1ab2

ニシテ發動機ヨリ得ラルル仕事ハ



16 圖

面積 2de1

ナリ、ソノ差ハ即チ損失ニシテ

面積 abde

ナリ、故ニ

$$\begin{aligned} \text{全損失} &= \text{面積 abde} \\ &= \text{面積 } 2ba1 - \text{面積 } 2de1 \\ &= c_p(T_b - T_a) - c_p(T_d - T_e) \\ &= c_p(T_b + T_e - 2T_a) \quad (\because T_d = T_a). \end{aligned}$$

コレヲ効率ノ方ヨリ考フレバ

$$\begin{aligned} \text{効率} &= \frac{\text{得タル仕事}}{\text{要セシ仕事}} = \frac{\text{面積 } 2de1}{\text{面積 } 2ba1} \\ &= \frac{c_p(T_d - T_e)}{c_p(T_b - T_a)} = \frac{T_d - T_e}{T_b - T_a} = \frac{1}{\rho^{r-1}} \end{aligned}$$

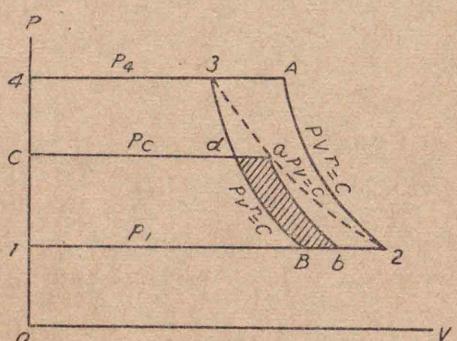
$$\text{又 } \frac{T_d}{T_b} = \frac{T_e}{T_a} \left[\text{第一章 (12), (13) ヨリ} \right] \text{ナル故}$$

$$\text{効率} = \frac{T_a}{T_b} = \frac{T_e}{T_a} = \frac{T_a}{T_b} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{r-1}{r}} = \frac{1}{\rho^{\frac{r-1}{r}}} \dots\dots\dots (5)$$

トナル。以上ニ於テハ $a \rightarrow b, d \rightarrow e$ ヲ何レモ斷熱變化トシテ考ヘタリ。

最後ニ高壓氣蓄器ヨリ減壓シテ氣笛ニ入ルトキノ（魚雷ノ冷走ノトキノ如ク）損失ヲ考ヘントス。損失トハ氣蓄器ニ壓縮空氣ヲ入ルトキニ要スル仕事ヨリモ最後ニ發動機ニヨリテ有効ニ使用シ得ル仕事ノ量少ナキヲイフ。

17圖ニ於テ 2A ヲ壓縮時ノモノトスレバ、自然冷却シテ初メト同ジ温度ニ降リテ 3 トナルベシ。コノ壓力ニテ發動機ニ用フレバ 3B ノ線ヲ辿ルベク、損失ハ面積 A3B2 = 相當ス。使用前ニ溫度ヲ上グレバ出發點ハ 3 ヨリモ右方ニ至リ、時ニハ A ノ右方ニ至ルコトモ可能ナリ。既ニ述ベシ魚雷ノ温走ハコレニ屬ス。3 ノ壓力ニテ使用セズ p_4 ヨリ p_c = 降シテ使用スルトキハ、ソレガ



17 圖

斷熱的(急速)ナラバ d = 又緩カナラバ等溫的ニテ a トナルベク、d 又ハ a ヨリ發動機内ニテ膨脹ヲ始ムベシ。コノトキノ損失ハ 4A2BdC4 又ハ 4A2baC4 = シテ損失大ナリ、

要 項

壓縮空氣發動機ノ仕事：一定壓力 p_1 ナル壓縮空氣ノ體積 v_1 ヲ導入シ、 p_2, v_2 迄膨脹セシメタル後、背壓 p_2 ニ於テ排氣ヲ行フトキ、空氣ガナス有効ナル仕事ハ

(i) 「ボリトローブ」膨脹ナラバ

$$w = \frac{n}{n-1} p_1 v_1 \left\{ 1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right\} = \frac{n}{n-1} k T_1 \left\{ 1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \right\}.$$

(ii) 斷熱膨脹ナラバ

$$w = \frac{r}{r-1} p_1 v_1 \left\{ 1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{r-1}{r}} \right\} = c_p (T_1 - T_2) = i_1 - i_2.$$

上ニ於テ背壓ガ p_2 ナラズ $p_b (< p_2)$ ナラバ、有効ナル仕事ハ(魚雷空氣發動機ノ仕事ハコレニ屬ス)

(i) 「ボリトローブ」膨脹ナラバ

$$w = p_1 v_1 \frac{n}{n-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{n-1}{n}} \left\{ \frac{1}{n} + \frac{n-1}{n} \left(\frac{p_b}{p_2} \right) \right\} \right].$$

(ii) 斷熱膨脹ナラバ $r = 1.41, \frac{v_2}{v_1} = \rho$ トシテ

$$w = 3.44 \times 8.3 \times 10^7 T_1 \left[1 - \rho^{-0.41} \left\{ 0.71 + 0.29 \left(\frac{p_b}{p_2} \right) \right\} \right] \text{ erg.}$$

空氣發動機ノ有効仕事ヲ增加セシムルニハ、(a) 空氣ノ最初ノ溫度ヲ加熱ニヨリテ高メ、(b) 膨脹ヲ數段ニ分チテ行ヒ、而モ、各段階ニ於テ外圍ヨリ熱ヲ受ケシムル等ノ方法ヲトル。

(a) ヲ有効ニ行フタメ、燃料ノ燃燒ニヨリテ空氣ヲ加熱スルト同時ニ水氣ヲ空氣中ニ噴入ス。

空氣壓縮機ハ發動機ノ逆操作ヲ行フモノナレバ、要スル仕事ノ計算及効率ヲ高ムル方法ハ後者ニ準シテ行ハル。

練習問題

1. 大氣壓, 10°C の空氣ヲ 150 氣壓ニ壓縮セバソノ溫度ハ何程トナルカ. 但シ變化ハ $p v^{1.3} = \text{一定}$ ニ從フモノトス.

答 約 620°C

2. 150 氣壓, 15°C ナル氣室內ノ空氣ヲ氣管内ニ導キ, ソノ壓力ヲ 20 氣壓トナストキ, ソノ溫度ハ何程トナルカ. 但シ變化ハ $p v^{1.3} = \text{一定}$ ニ從フモノトス. 答 -92°C .

3. 空氣壓縮「ポンプ」ヨリ攝取セシ指壓線圖ニ於テ, 始メ $p_1 = 1 \text{ kg/cm}^2, V_1 = 31$ ニシテ, 終 $p_2 = 5 \text{ kg/cm}^2, V_2 = 0.82 \text{ l.}$ ヲ得タリ. $p v^n = C$ ニ從フモノトシテ n ヲ求メヨ.

4. 空氣壓縮「ポンプ」アリ. 全力運轉ニテ壓力 200 kg/cm^2 ノ壓縮空氣ヲ毎時 0.7 m^3 ヲ作レリ. コノ「ポンプ」ノ工速. ($1\text{馬力} = 75 \text{ kg-m/sec}$) ヲ求メヨ. 但シ壓縮ハ $p v^{1.2} = C$ ニテ行ハレ, 當時ノ大氣壓ハ 1 kg/cm^2 ナリトス. 答 約 18 馬力

第四章

熱力學ノ第二法則, 「エントロピー」

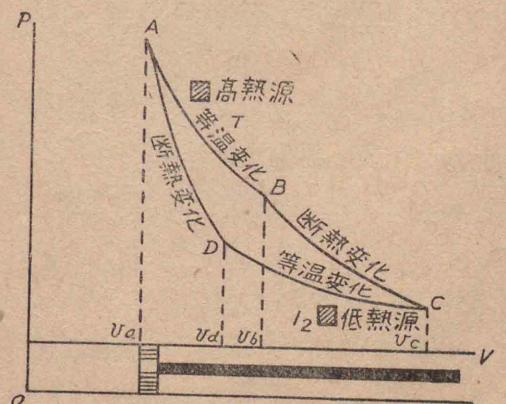
1. 「カルノー」ノ「サイクル」

循環過程ニ於テ熱力學的ノ狀態(壓力, 溫度等)ガ變化スル體系即チ作業體ヲ構成スル物質ヲ作業物質ト稱ス.

循環過程ノ中, 次ノ如キ性質ヲ具備スルモノヲ「カルノー」(Carnot) ノ「サイクル」又ハ「カルノー」ノ循環過程ト名ヅク.

過程ハ總テ準靜的ニシテ(18圖)

- (i) A(p_a, v_a) ナル狀態ヨリ B(p_b, v_b) ヘノ等溫變化(膨脹),
- (ii) B ヨリ C(p_c, v_c) ヘノ斷熱變化(膨脹),
- (iii) C ヨリ D(p_d, v_d) ハノ等變化(壓縮),
- (iv) D ヨリ最初ノ A ヘノ斷熱變化(壓縮)



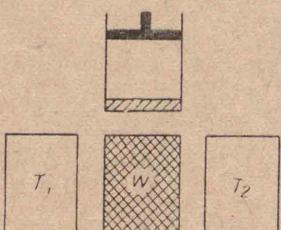
18 圖

ナル四個ノ部分過程ノ連續ヨリナル。即チ二個ノ準靜的等温變化ト二個ノ準靜的斷熱變化トヨリナル過程ナリ。

各部分過程ハ準靜的ナレバ逆行可能ナリ。從ヒテ「カルノー」ノ「サイクル」ハ逆行可能ナリ。

熱力學ニ於ケル考察ニ於テハ、「カルノー」ノ「サイクル」ノ中ニテ理想氣體ヲ作業物質トスルモノ最モヨク利用セラルルヲ以テ。以下單ニ「カルノー」ノ「サイクル」トイフトキハ理想氣體ヲ用フルモノト解スルコトス。

「カルノー」ノ「サイクル」ヲ具體的ニ示サンニハ次ノ如クス、底ガ理想的ニヨク熱ヲ透過セシムル如キ圓筒形ノ器ニ「ピストン」ヲ附シ、ソノ中ニ作業物質ナル理想氣體ヲ入レ(19圖)、コレヲ



19 圖

(i) T_1 ナル一定温度ノ熱源(十分ナル熱容量ヲ有シ、作業體ニ熱ヲ與フルモ熱源ノ温度ハ不變ト見ラルモノ)ニ底部ヲ接觸セシメ置キテ、徐々ニ(T_1 ナル温度ニ於テ)Bノ體積ヲ有スルマデ膨脹セシム。

(ii) 次ニ、 T_1 ナル熱源ヨリ離シ、熱ヲ全ク透過セシメザル臺W上ニ置キ、徐々ニC迄膨脹セシム。

(iii) Wヨリ離シテ、 T_2 ナル温度ノ第二熱源ニ接觸セシメテ、徐ニD迄壓縮ス。

(iv) 最後ニ、再ビW上ニ置キテ、徐々ニAニ返ル迄壓縮ス。カカル循環過程ヲ行ハシムレバ「カルノー」ノ「サイクル」ヲナセリト云ヒ得ベシ。

「カルノー」ノ「サイクル」ニ於テ、作業物質ガ、外部ヨリ受クル熱「エネルギー」ハ(i)ノ過程ニテ Q_1 、外部ニ與フル熱「エネルギー」ハ(iii)ノ過程ニテ Q_2 ノミニシテ、外部ニ爲シタル仕事ハ、18圖ノ如ク $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ ナル順ニ操作スル場合ニハ ABCDAノ面積ニ等シ。コノ仕事ヲWニテ表ハサバ、一「サイクル」ニツキテハ、熱力學ノ第一法則ヨリ

$$Q_1 - Q_2 = W \dots \dots \dots (1)$$

ナリ。

2. 「サイクル」ノ効率

一般ニ、「カルノー」ノ「サイクル」ニ限ラズ、 T_1 T_2 ($T_1 > T_2$) ナアルニ熱源間ニ操作スル任意ノ「サイクル」ノ作業體ガ、熱源 T_1 ヨリ得ル熱量ヲ Q_1 、外部ニ爲ス仕事ヲ W トスルトキ(コノトキ $Q_1 - W = Q_2$ ダケノ「エネルギー」ハ熱ノ形ニテ熱源 T_2 ニ移ルコト勿論ナリ)。

$$\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \dots \dots \dots (2)$$

ナル比ヲ、ソノ「サイクル」ノ効率ト名ヅク。換言スレバ、効率(?)トハ、熱ヲ吸收シテ仕事ヲナス「サイクル」ニ於テ外部ニナ爲ス仕事(W)ト高熱源ヨリ得ル熱量(Q_1)トノ比ナリ、コノ仕事ヲ有効ナル仕事トモ云フ。

次ニ、「カルノー」ノ「サイクル」ノ効率ヲ計算スベシ。

過程(i)ハ理想氣體ノ準靜的等溫膨脹ナレバ作業體ノ内部「エネルギー」ハ不變ニ保タル、換言スレバ吸收スル熱量ハ外ニナス仕事ニ等シ。今單位質量ヲ考フレバ

$$\zeta_1 = kT_1 \log \frac{v_b}{v_a}.$$

同様ニ(iii)ナル過程ニ於ケル吸收熱量(即チ外部ヨリ爲サルル仕事)ハ

$$\zeta_2 = kT_2 \log \frac{v_o}{v_d}.$$



(ii)ハ準靜的斷熱膨脹ナレバ、熱量ノ出入ナク、作業體ノ内部「エネルギー」ヲ消費シテ仕事ヲナス。ソノ量ハ $c_v(T_1 - T_2)$ ナリ。同様ニ(iv)ノ過程ニ於テハ、外部ヨリ仕事ヲ受ケテ作業體ノ内部「エネルギー」増加ス。ソノ量ハ $c_v(T_2 - T_1)$ ナリ。

コノ「サイクル」ニ於テハ(ii)ト(iv)トハ相殺ス。故ニ作業體ガ外部ニナス仕事ハ

$$q_1 - q_2 = kT_1 \log \frac{v_b}{v_a} - kT_2 \log \frac{v_o}{v_d}.$$

然ルニ

$$v_b^{\gamma-1} T_1 = v_o^{\gamma-1} T_2,$$

$$v_a^{\gamma-1} T_1 = v_d^{\gamma-1} T_2.$$

$$\therefore \frac{v_b}{v_a} = \frac{v_o}{v_d}$$

故ニ

$$\zeta_1 - q_2 = k(T_1 - T_2) \log \frac{v_b}{v_a}.$$

從ヒテ効率 η ハ、(2)ニヨリ

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\zeta_1 - q_2}{\zeta_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \dots \dots \dots (3)$$

コレヨリ

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \dots \dots \dots (4)$$

$$\text{又 } \frac{v_o}{v_b} = \frac{v_d}{v_a} = \rho \text{ トセバ } \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{v_o}{v_b} \right)^{\gamma-1} = \rho^{\gamma-1} \text{ ナレバ}$$

$$\eta = 1 - \left(\frac{1}{\rho} \right)^{\gamma-1} \dots \dots \dots (3')$$

[問1] 150°C ト 25°C トノ間ニ働ク「カルノー」ノ「サイクル」ノ効率ヲ求メヨ。

[問2] 「カルノー」ノ「サイクル」ニ於テ $\frac{p_a}{p_b} = \frac{p_d}{p_o}$ ナルコトヲ證セヨ。

3. 可逆變化ト非可逆變化

熱力學ノ第一法則即チ「エネルギー」保存ノ法則ハ「エネルギー」ガ移動スル場合或ハ或形ヨリ他ノ形ニ變ル場合ソノ量ガ增減セザルコトヲ表ハスノミニシテ、ソノ移動或ハ變形ガ何レノ向キニ起ルカニツイテハ何等述ブルトコロナシ。然ルニ自然界ハ第一法則ニ反セザル變化即チ過程ニシテ次ニ學ブ熱力學ノ第二法則ノ規定スル條件ヲ満足セザルモノアリ。例ヘバ溫度ノ異ナル二物體間ニ傳導ニヨリテ熱ノ授受ガ行ハルル場合、第一法則ハ唯一方ノ物體ノ失フ熱量ガ他方ノ得ル熱量ニ等シカルベキコトヲ要求スルノミニシテ、熱傳導ガ何レノ向キニ起ルカハ第一法則ニヨツテハ決定セズ。一般ニ熱的過程ハ進行ノ向キガ定マレルモノ多ク、自然界

ニハ進行ノ向キノ定マレル過程ト然ラザル過程トアルヲ知ル。今或過程ニヨリ物體系ガ一狀態ヨリ他ノ狀態ニ移リシトキ、如何ナル方法ヲ以テスルモ、元ノ狀態ニ完全ニ戻シ得ザルトキハソノ過程ハ非可逆ナリト名ヅケ、非可逆ナラザル過程ハスペテ可逆ナリトイコトス。或過程ガ可逆ナルガタメニハ過程ニ與レル物體ヲ再び始メノ狀態へ戻スコトガ出來ルノミニテハ十分ナラズ、何ラカノ方法ニヨリ自然界到ル處過程ノ始メノ狀態ヲ正シク再現シ得ルコト必要ナリ。摩擦、抵抗等ニヨル熱ノ發生ヲ無視スルトキハ力學的或ハ電氣力學的現象ハ一般ニ可逆ナルモ、摩擦ニヨル熱ノ發生、熱傳導、自由膨脹、擴散等ハ非可逆過程ナリ。

4. 热力學ノ第二法則

熱力學ノ第二法則ハ或過程ガ可逆ナルカ非可逆ナルカヲ判定スルニ必要ニシテ十分ナル根據ヲ與フルモノナリ。コレガ正確ナル言ヒ表ハシ方ハ多年ニ亘リ多クノ學者ノ苦心セシトコロナリ。今コノ法則ノ基礎トナル經驗法則トシテ「プランク」(Planck)ニ從ヒ次ノモノヲ採用シ、暫クコレヲ熱力學ノ第二法則ト稱セン。

一熱源ヨリ熱ヲ得テ、物體(重錘)ヲ持上グル勵キヲ爲スノミニシテ、ソレ以外ニハ何等ノ作用モ爲サザル、週期的ニ操作スル機械ヲ構成スルコトハ不可能ナリ。

ココニ物體ヲ持上グルトハ機械的仕事ヲ具體的に表現シタルモノニシテ、ソレ以外ニハ何等ノ作用モ爲サズトハ、他ニハ何ノ變化モ起ラズトイニハ非ズシテ、如何ナル變化アルモ可ナレドモ、

結局熱源ガ或量ノ熱ヲ失ヒ、物體ガ持上ゲラレシコト以外ニハスペテガ始メノ狀態ニ復歸シテ、ソコニ何等ノ變化モ認メラレザル意ナリ。又週期的操縦トハ「サイクル」ヲ爲ス意ナリ。コレヲ換言スレバ「サイクル」ノ始メト終トニ於ケル狀態(機械ノミナラズ外界モ含ムテ)ヲ比較スルニ、單ニ一熱源ヨリ或量ノ熱ガ失ハレ、ソレニ相當スルダケノ機械的仕事が爲サレタル以外ニハ何等ノ差異モ認メラレザル如キ機械ヲ作ルコトハ不可能ナリトイコトナリ。

カカル機械ヲ假ニ作り得タリトスルモ、第一種ノ永久機關トハ異ナリ、第一法則ニハ抵觸セズ。而モ、土ニモ海水ニモ空氣ニモ多量ノ熱「エネルギー」含マレ、殆ド無限ニ無償ニテ得ラルルヲ以テ、カカル機械ノ効用ハ實際上第一種ノ永久機關ト異ナルコトナシ。カカル機械ヲ「オストワルト」ハ第二種ノ永久機關ト名ヅケタリ。コノ語ヲ使用スレバ、第二法則や次ノ如クニモ表現シ得ベシ。

第二種ノ永久機關ヲ作ルコトハ不可能ナリ。

熱力學ノ第二法則ヨリ直ニ次ノ結論ヲ得。即チ、摩擦ニヨル熱ノ發生ハ非可逆ナリ。何トナレバ、假ニ非可逆ナラズトセバ、摩擦ニヨリテ生ジタル熱ヲ元ニ復スル何等カノ方法存スルコトナリ、而モソノ方法ハ要スルニ熱ヲ力學的仕事ニ變ズルコトノミ(他ニ何等ノ變化ナシ)ノ勵キヲナス方法ナレバ、ソレヲ利用シテ第二種ノ永久機關ヲ作り得レバナリ。從ヒテ、摩擦ニヨリテ熱ヲ發生スル變化ハ非可逆ナリト云フヲ第二法則ノ一表現法トナスヲ得ベシ。

同様ニシテ、高温ノ物體ヨリ低温ノ物體ヘ熱ガ移動スル現象、

即チ熱傳導モ亦非可逆ナリト云フヲ得。(熱ガ高温物體ヨリ低温物體ニ移ル際, ソノ一部ヲ仕事ニ變化シ得ルコトハ「カルノー」ノ「サイクル」ヲ見レバ知リ得ベシ。) 従ヒテ「クラウジウス」(Clausius)ハ第二法則ヲ次ノ如ク表現シタリ:

低温物體ヨリ高温物體ニ熱力移ル外, 何等ノ變化モ残ラザル過程ハ存在セズ。

5. 「カルノー」ノ定理

「カルノー」ハ熱機關ノ効率ニツキテ種々研究ヲナシ, 次ノ結論ニ到達セリ。コレヲ「カルノー」ノ定理トイフ。即チ,

ニツノ定溫度間ニ働く「サイクル」ノ中, 可逆「サイクル」ハスベテ同一ノ効率ヲ有, シソレガ最大ノ効率ナリ。又逆ニ, ソノ最大効率ヲ有スル「サイクル」ハスベテ可逆ナリ。

次ニ熱力學ノ二法則ヲ用ヒテコレヲ證明スペシ。

コノ定理ハ次ノ三個ノ部分ニ分チテ考フルヲ得。

(i) 二定溫度 T_1, T_2 ($T_1 > T_2$) ノ間ニ働く可逆「サイクル」ハスベテ同一効率ヲ有ス。

(ii) 二定溫度 T_1, T_2 間ニ働く非可逆「サイクル」ノ効率ハ, 同ジ二溫度 T_1, T_2 間ノ可逆「サイクル」ノ効率ヨリモ大ナラズ。

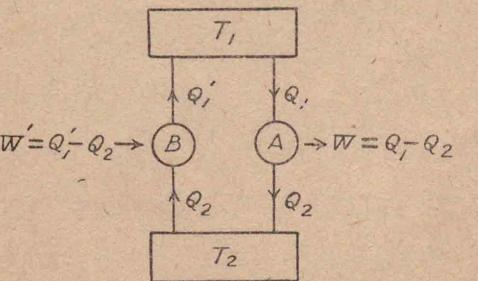
(iii) 二定溫度 T_1, T_2 間ニ働く可逆「サイクル」ト同一効率ヲ有スル任意ノ「サイクル」(同ジ二溫度 T_1, T_2 間ノ)ハ可逆ナリ。

以下コレヲ順ヲ追ヒテ證明スペシ。

(i)

作業體ノ狀態ガ $A' \rightarrow B' \rightarrow C' \rightarrow A'$ ト變化シテ元ニ還ル(即チ, 作業體ガ一「サイクル」ヲナス)際, 外界ハ $A'' \rightarrow B'' \rightarrow C'' \rightarrow D''$ ナル狀態ヲ辿ルトス。作業體ノ一「サイクル」ノ後ニ外界ハ元ト同一ノ狀態トナルトハ限ラズ。故ニ外界ハ A'' トナラズシテ D'' トナルモノトス。可逆變化トハ, 何等カノ方法ニヨリテ, 作業體ノミナラズ外界モ共ニ完全ニ元ノ狀態ニ返シ得ル如キ變化ナレバ, 可逆「サイクル」ニ於テハ, 何等カノ方法ニヨリテ, 作業物體ノ狀態ガ $A \rightarrow C' \rightarrow B' \rightarrow A'$ ト變ル際, 外界ガ $D'' \rightarrow C'' \rightarrow B'' \rightarrow A''$ トナル如キ變化起リ得ベシ。今 $A' \rightarrow B' \rightarrow C' \rightarrow A'$ ナル順序ニ進ム場合ニ力學的仕事得ラル(即チ作業體ガ外ヘ仕事ヲナス)トシ, コレヲ順操作ト呼ビ $A' \rightarrow C' \rightarrow B' \rightarrow A'$ ノ順ニ進ムヲ逆操作ト呼ブコトトス。今効率異ナル二種ノ可逆「サイクル」存在ストセバ, 効果ノ大ナル方 A ヲ順操作ニ, 小ナル方 B ヲ逆操作ニ作用スル如ク組合ハシムレバ第二種ノ永久機關ヲ作り得ベシ。コノコトヲ次ニ詳述セン。

(20圖)



20 圖

「サイクル」A ハ溫度 T_1 ナル熱源ヨリ熱量 Q_1 ヲ得, 溫度 T_2 ナル熱源ヘ Q_2 ナル熱ヲ與ヘ, ソノ間ニ外部ニ對シテ仕事 W ヲ

爲スモノトセバ

$$\text{仕事 } W = Q_1 - Q_2$$

$$\text{効率 } \eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

「サイクル」B ハ T_1 ナル熱源ヨリ Q'_1 ナル熱ヲ得、 T_2 ナル熱源ヘ Q_2 (A ノ T_2 ニ與フルモノト等シ) ナル熱ヲ與へ、ソノ間に仕事 W' ヲ爲スモノトセバ

$$\text{仕事 } W' = Q'_1 - Q_2$$

$$\text{効率 } \eta' = \frac{W'}{Q'_1} = \frac{Q'_1 - Q_2}{Q'_1}$$

A, B ハ共ニ可逆「サイクル」ナレバ、今 B ヲ逆作用ニ用フルトキハ、 T_2 ヨリ Q_2 ヲ得、 T_1 ヘ Q'_1 ヲ與へ、 W' ナル仕事ヲ外ヨリ受クルコトナル。諸量ノ關係ハ順操作ニ等シ、

サテ今 $\eta > \eta'$ トノ假定ナルヲ以テ

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} > \frac{Q'_1 - Q_2}{Q'_1}$$

$$\therefore \frac{Q_2}{Q_1} < \frac{Q_2}{Q'_1}$$

$$\therefore Q_1 > Q'_1$$

$$\text{又 } W - W' = Q_1 - Q'_1 > 0.$$

即チコノ二ツノ組合セタル全機關ハ一熱源 T_1 ヨリ熱量 $Q_1 - Q'_1$ ヲ得テ、ソレニ等シキ仕事 $W - W'$ ヲ爲ス外何等ノ變化ヲ殘サズ、コレ第二種ノ永久機関ニシテ第二法則ニ反ス。

[コノ場合ニ、順「サイクル」ガ $T_2 = Q_2$ ヲ與へ、逆「サイクル」ガ T_2 ヨリ Q_2 ニ非ザル Q'_2 ヲ得ルトセバ、 $nQ_2 = n'Q'_2$ ナル關係ガ成立スル如ク n, n' ヲ定メテ、前者ヲ n 「サイクル」後者ヲ n'

「サイクル」行ハシムレバ、上述ノ如キ、順逆ノ兩操作ノ授受スル熱量ガ何レモ同一 Q_2 ナル條件ヲ満足ス。故ニ、同一 Q_2 ヲ用ヒテ推論シタル上記ハ一般性ヲ失ハザルナリ。]

故ニ二定温度間ニ働ク凡テノ可逆「サイクル」ハ同一ノ効率ヲ有ス。

(ii)

今假ニ、二定温度 T_1, T_2 間ニ働ク非可逆「サイクル」ニシテ、同温度間ノ可逆「サイクル」ヨリモ大ナル効率ヲ有スルモノアリトセンカ、コノ非可逆「サイクル」ヲ順操作トシ、可逆「サイクル」ヲ逆操作トシテ組合ハセバ第二種ノ永久機関ヲ作リ得ベシ [(i) ノ場合ト同様ニシヲ考フベシ]。即チ可逆「サイクル」ヨリモ大ナル効率ヲ有スル非可逆「サイクル」ハ存在シ得ズ。

(iii)

若シ、二定温度 T_1, T_2 間ニ働ク可逆「サイクル」ト等シキ効率ヲ有シテ、 T_1, T_2 間ニ働ク任意ノ「サイクル」アリトセンカ、ソノ「サイクル」ノタメニ残サレタク變化(兩熱源ノ状態及外ヘノ仕事)ハ可逆「サイクル」ノ逆操作ニヨリテ完全ニ元ニ返シ得ベシ。兩者ノ作業體モ「サイクル」ヲナシタレバ元ニ復スルガ故ニ、前述ノ任意ノ「サイクル」ガ非可逆ナリトシタリトスルモ、ソハ可逆ナリシコトナル。

(ii) ト (iii) トヨリ、非可逆「サイクル」ノ効率ハ、同ジ二温度間ニ働ク可逆「サイクル」ノ効率ヨリ小ナリ。[コレニテ定理ノ證明ヲ終ル。]

更ニ、二熱源間ノ可逆「サイクル」ノ効率ハ、兩熱源ノ温度ニヨリテ異ナルコト容易ニ知リ得ベシ。

例へば、「カルノー」ノ「サイクル」ノ効率、 $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ ヲ見ルモノコトヲ知ル。

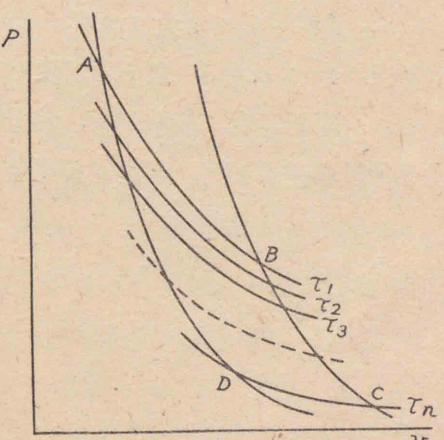
6. 热力學的溫度目盛

第3篇第1章第2節ニ述ベシ如ク、溫度ノ目盛ハ或物理的現象ヲ利用シテ行フモノナルガ、ソレハ用フル物質ニヨリテ異ナルモノナリ。例へバ水銀寒暖計ハ水銀ノ見掛けノ膨脹ヲ利用シ、二定溫度例へバ水ノ冰點及沸點ノ間ノ體積變化ヲ100等分シテ各溫度ヲ定ム。水銀ノ代リニ「アルコール」ヲ用フレバ二定點以外ハ一般ニ異ナル指度ヲ與フ。而シテ如何ナル物質ヲ用ヒタル寒暖計ノ指度ヲ標準トスペキカハ未ダ決定シ得ザリシナリ。

氣體ノ膨脹又ハ壓力變化ヲ利用スルトキハ、殆ド同一指度ヲ與フト雖モ、尙用フル氣體ニヨリ多少ノ差アリ。ヨツテ水素、窒素等ニ就キ各ソレノ理想氣體ナルモノヲ考フレバ、各溫度ニ對シ同一指度ヲ與フルヲ以テ、コレヲ理想氣體ニヨル絕對溫度ト稱シ、一應溫度ノ標準ヲ得タルナリ。然レドモコレハ各理想氣體ニヨル溫度ガ偶々一致シタルモノニシテ、根本的ニハ物質ノ種類ニ無關係トイフ能ハザルナリ。

然ルニ前節ノ「カルノー」ノ定理ニヨレバ二定溫度間ニ働く可逆「サイクル」ノ効率ハ用フル作業物質ノ如何ニ拘ハラズスペテ相等シ。ヨツテ二定溫度、例へバ水ノ沸點及冰點間ニ働く「カルノー・サイクル」ノ爲ス仕事ヲ示ス面積ABCDヲ99本ノ等溫線ニヨリテ100等分シタルトキ、次々ノ等溫線ノ示ス溫度間隔ヲ 1° トセバ、二定點以外ノ溫度ヲ定ムルヲ得ベシ。例へバ或「カルノー・サ

イクル」ガ沸點ノ水ト冰點ノ水トヲ二熱源トスルトキ爲ス仕事ヲ W 、或溫度ノ水ト冰點ノ水トヲ二熱源トスルトキナス仕事ヲ W' トスレバ、コノ溫度ハ冰點ヨリ高キコト $(\frac{W'}{W} \times 100)^{\circ}$ トスルナリ。カクノ如クニシテ定メラル溫度ハ物質ノ如何ニヨラヌモノナリ。コレヲ溫度ノ熱力學的目盛トイフ。



21 圖

次ニ上述ノコトヨリ溫度差 1° ナル二熱源間ニ働く「カルノー・サイクル」ノ爲ス仕事ヲ W トシ、溫度 $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$ (次々ニ 1° ノ差アリトス。)ナル熱源ヲ考ヘ、各溫度ノ熱源ト授受スル熱量ヲ Q_1, Q_2, Q_3, \dots トスレバ、次ノ關係アリ。

$$W = Q_1 - Q_2 = Q_2 - Q_3 = \dots$$

然ラバ

$$Q_1 - Q_n = (n-1)W = k(\tau_1 - \tau_n) \quad k \text{ハ常數}$$

$$\text{又 } W = Q_1 - Q_2 = k(\tau_1 - \tau_2)$$

τ_1, τ_n 間ニ働く際ノ効率 η_n ハ

$$\eta_n = \frac{Q_1 - Q_n}{Q_1} = \frac{k(\tau_1 - \tau_n)}{Q_1} = C(\tau_1 - \tau_n) \dots \dots \dots (5)$$

但シ C ハ τ_n ニハ無關係ナル常數ナリ。即チ或可逆「サイクル」ノ効率ハ一熱源ノ温度 τ_1 ヲ定ムレバ、他方ノ熱源ノ温度 τ_n ノミニヨリテ定マル。

今 $\eta_n = 1$ 即チ Q_1 ガ全部仕事トナルガ如キ温度 τ_n ヲ基準ニトリ、コレヲ 0° トス、効率ガ 1 ヨリ大トナルコトハ「エネルギー」保存則ニ反スルヲ以テ、カカル 0° 以下ノ温度ハ考ヘラレズ。コレヲ絶對零度トイフ。絶對零度ヲ基準トシ、熱力學的目盛ヲ以テ示サレタル温度ヲ絶對零度トイフ。コレガ前述理想氣體ニヨル絶對温度ト一致スルハ次ニ示スガ如シ。

$$\tau_n \neq 0^\circ \text{ トスレバ (5) 式ハ } 1 = C\tau_1$$

$$\therefore \eta_n = 1 - \frac{\tau_n}{\tau_1}$$

$$\eta = 1 - \frac{\tau_2}{\tau_1}$$

$$\text{從ツテ } \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\tau_2}{\tau_1}$$

然ルニ「カルノー・サイクル」ノ効率即チ一般ニ可逆「サイクル」ノ効率ハ理想氣體ニヨル絶對温度ヲ用フレバ

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\therefore \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

故ニ二定點ヲ一致セシムレバ熱力學的溫度 τ ト理想氣體溫度 T トハ同一指度ヲ與フ。從ツテ以後兩者ヲ區別セズ。

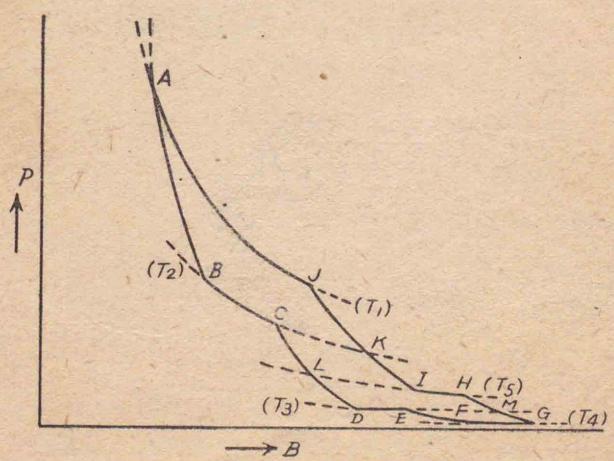
7. 「エントロピー」

溫度 T_1, T_2 ノ間ニ働ク任意ノ可逆「サイクル」ガ、 T_1 ヨリ Q_1 ヲ、 T_2 ヨリ Q_2 ヲ得ル ($T_1 > T_2$ トセバ Q_2 ハ負ニシテ熱源ニ熱量ヲ與フ) トセバ、§2、(4)式及「カルノー」ノ定理ニヨリ

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \dots \dots \dots (6)$$

ナリ。ココニ Q_1, Q_2 ハ作業體ガ得タル熱量ナルガ、ソレハマタ兩熱源ガ失ヒタル熱量ナリ。

次ニ、單ニ T_1, T_2 ノ二熱源ノミノ場合ニ限ラズ、溫度ガ $T_1, T_2, T_3, \dots, T_n$ ナル n 個ノ熱源ヨリ夫々 $Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_n$ ナル熱量ヲ得ル得キ任意ノ可逆「サイクル」ヲ考フ、コク際 n 個ノ熱源ガ失フ熱量ニ着目スルモノトス。又便宜ノタメ作業體ハ一ノ理想氣體ニシテ、等温變化ト斷熱變化トヨリナル「サイクル」ナリトス。作業體ノ狀態ハ p, v ノ二量ニヨリテ定マリ、從ツテ p, v 面上ノ一點ニテ示サル。(22圖、 $n=5$ ナル場合ヲ示スモノ)。作業體ガ $A \rightarrow B \rightarrow$



22 圖

$C \rightarrow D \rightarrow E \rightarrow F \rightarrow G \rightarrow H \rightarrow I \rightarrow J \rightarrow A$ ナル「サイクル」ヲ描クトシテ， B C, DE, FG, HI, JA ヲ夫々 T_2, T_3, T_4, T_5, T_1 ナル等温線トス。

等温線 BC, DE, HI ヲ延長シテ，ソレガ断熱線 JI, HG, CD ト交ハル點ヲ K, M, L トス。ココニ於テ 4 個ノ「カルノー」ノ「サイクル」(i) $ABKJA$ ，(ii) $CLIKC$ ，(iii) $LDMHL$ ，(iv) $EFGME$ ヲトリ，コレラヲ次ノ如ク結合シテ働カセタル場合ヲ考フ。

(i) =於テハ， T_1 ナル熱源ガ熱量 Q_1 ヲ失ヒ， T_2 ガ $Q_2 + Q'_2$ (Q_2 ハ BC ノ變化=對應シ， Q'_2 ハ CK =對應ス) ヲ失フ。

(ii) =於テハ， T_2 ガ $-Q'_2$ [(i) =於テハ $C \rightarrow K$ ナル變化ニシテ，(ii) =於テハ $K \rightarrow C$ ノ變化ナル故ニ，(i) =於テ Q'_2 ナラバ(ii) =於テハ $-Q'_2$ ナリ]ヲ， T_5 ガ Q'_5 ヲ失フ。

(iii) =於テハ， T_5 ガ $-Q'_5 + Q_5$ ヲ， T_3 ガ $Q_3 + Q'_3$ ヲ失フ。

(iv) =於テハ， T_3 ガ $-Q'_3$ ヲ， T_4 ガ Q_4 ヲ失フ。

故ニ，全體トシテハ結局 T_1 ハ Q_1 ヲ， T_2 ハ Q_2 ヲ， T_3 ハ Q_3 ヲ T_4 ハ Q_4 ヲ， T_5 ハ Q_5 ヲ失フコトトナリ，元ノ「サイクル」ハ以上ノ 4 個ノ「サイクル」ノ組合セト全ク同一作用ヲナス。而モ (6) ニヨリテ，次ノ關係アリ。

$$(i) =\text{於テハ } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2 + Q'_2}{T_2} = 0,$$

$$(ii) =\text{於テハ } -\frac{Q'_2}{T_2} + \frac{Q'_5}{T_5} = 0,$$

$$(iii) =\text{於テハ } -\frac{Q'_5 + Q_5}{T_5} + \frac{Q_3 + Q'_3}{T_3} = 0,$$

$$(iv) =\text{於テハ } -\frac{Q'_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0,$$

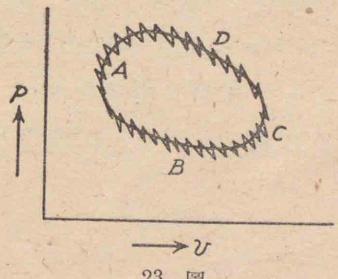
コレラノ式ヲ總テ加ヘ合セバ

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} + \frac{Q_5}{T_5} = 0 \quad \dots\dots\dots (7)$$

ナル關係得ラル。

コレハ熱源ノ數及ソノ溫度ノ如何ニ拘ハラズ成立スルコト明カナリ。

一方任意ノ可逆「サイクル」 $ABCDA$ (23圖) =對シテ，等温線，断熱線ノミヨリナル「サイクル」ヲ以テ如何程ニテモコレニ近似セル道筋ヲ作リ得ベシ。即チ，外部ヨリ「サイクル」ニ與ヘラル熱量及「サイクル」ガ外部ニナス仕事ノ量，並ニ作業體ノ狀態モ亦，



23 圖

元ノ「サイクル」ト常ニ近似的ニ等シキ狀態ヲ辿ラシムルコト可能ナリ。故ニ，ソノ極限トシテ，溫度ノ差無限ニ小ナル無數ノ熱源ヲ用ヒタル場合ノ等温線，断熱線ヨリナル「サイクル」ヲ以テ置キ換ヘラル。從ヒテ，上ニ得タル結果 (7) ニヨリ，任意ノ可逆「サイクル」ニ就キテ

$$\boxed{\sum_{ABCDA} \frac{Q}{T} = 0} \quad \dots\dots\dots (8)$$

ナル關係ヲ得。但シ \sum ハ $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ ナル「サイクル」ニ於ケル總和ヲ示ス。

更ニ一「サイクル」ノ中途ノ任意ノ二狀態，例ヘバ A ト C トヲトラバ，(8)式ハ

$$\sum_{ABO} \frac{Q}{T} + \sum_{CDA} \frac{Q}{T} = 0 \quad \text{或ハ} \quad \sum_{ABC} \frac{Q}{T} = \sum_{ADC} \frac{Q}{T} \dots\dots\dots(9)$$

ト書キ得ラル。⑨ハ任意ノ可逆「サイクル」ニ適用シ得ルモノナレバ、結局 A ヨリ C ニ至ル可逆變化ニ於ケル $\frac{Q}{T}$ ノ總和ハソノ逆ル道ニヨラズ、唯 A, C ノ狀態ノミニヨリテ定マルト云ヒ得ベシ。再言スレバ、A ナル狀態ヨリ C ナル狀態ヘ可逆變化ガ行ハル際、變化ノ仕方ノ如何ニ拘ハラズ $\sum_{A \rightarrow C} \frac{Q}{T}$ ハ一定ナリ。故ニ、變化ガ A ヨリ C マデ行ハルレバ、常ニ $\sum_{A \rightarrow C} \frac{Q}{T}$ ナル一定値ノ差ヲ生ズル如キ或量 ϕ ヲ考ヘ得ベシ。

カカル量 ϕ ヲ「エントロピー」(Entropy)ト名ヅク。

故ニ、「エントロピー」ナル量ヲ用フレバ、A ナル狀態ヨリ B ナル狀態ニ移ルトキ A, B 狀態ニ於ケル作業體ノ「エントロピー」ヲ夫々 ϕ_A, ϕ_B トセバ、

$$\phi_B - \phi_A = \sum_{A \rightarrow B} \frac{Q}{T}, \dots\dots\dots(10)$$

或ハ微分形ニテ表サバ

$$d\phi = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T} \dots\dots\dots(10')$$

或ハ

$$\delta Q = T d\phi \dots\dots\dots(11)$$

ココニ δQ ハ變化ノ仕方即チ逆ル道筋ニヨリテ一般ニ異ナル値ヲ取ルモノナレバ、初メ及終リノ二狀態ノミニヨリテハ決定セズ。即チ、或一函數ノ微分トハ見得ザルニ反シ、 $\frac{\delta Q}{T}$ ハ初、終ノ二狀態ノミニヨリテ決定ス。即チ、一函數 ϕ ノ微分 $d\phi$ トナル。

「エントロピー」ヲ用フレバ、狀態ヲ定ムル變數ノ初メ及終リノ二組ノ値ノミニヨリテ一義的ニ定マル一函數ヲ扱フ故ニ、取扱ヒ

ガ著シク簡單トナル。コレガ「エントロピー」ヲ用フル重要ナル點ナリ。

「エントロピー」ハソノ定義ニ於テ知ラル如ク、ソノ差ガ重要ナル意味ヲ有ス。

上ノ推論ニ於テハ、作業體トシテ理想氣體ヲ用ヒタルガ、作業體ガ理想氣體ナラザル場合ニモ諸熱源ガ失フ熱量ニ注目スレバ、ソレト全ク同量ノ熱量ヲ(同一熱源ヨリ)得ル如キ、理想氣體ヲ作業體トセル「サイクル」ニヨリテ置キ換フルモ(當然外部ニナス仕事モ同量ナリ)、上述ト同様ノ推論ヲナシ得ベシ、從ヒテ、作業體ガ理想氣體ナラザル、一般ノ場合ニ於テモ「エントロピー」ナル量ヲ考ヘ得ベシ。

8. 「エントロピー」ノ性質

一物體ノ「エントロピー」ハ、ソノ定義ニヨリテ明カナル如ク、ソノ物體ヲ幾個カノ部分ニ分チテ考フレバ、各部分ノ「エントロピー」ノ總和ニ等シ。

「エントロピー」ハ物體ノ狀態ニヨリテ定マルモノナレバ、A 狀態ヨリ B 狀態ニ移ルトキノ「エントロピー」ノ變化ハ、狀態ノ變化ノ仕方ニ無關係ニ決定セラル。即チ、A → B ノ變化ノ中、任意ノ一ノ可逆變化ノ道筋ニヨルモノヲ採リ、ソノ際ノ $\sum \frac{Q}{T}$ ヲ計算セバ得ラルナリ。

次ニ、任意ノ斷熱變化ニ於テ、ソノ「エントロピー」ノ變化ニ關スル重要ナル性質ニシキテ述ベントス。

今一物體(又ハ一物體系)ノ狀態ガ A ヨリ B(24圖)ニ斷熱的ニ

移ルトシ，ソレガ逆リシ道ヲ ACB ニテ表ハス，
(コノ断熱變化ガ可逆ナルカ否カハ今ノ所問ハズ，
任意トス，コノ断熱變化ニツキテ種々推論ヲ行ハ
シトス。)別ニ ADB ナル道ニ沿フ變化ヲ可逆的ナリトス。即チ，
外ヨリノ仕事及熱ハ凡テ可逆的ニ加ヘラルモノトス。ココニ
A,B 等ハ作業物體ノミノ狀態ヲ表ハシ，外ノ熱源等ノ狀態ヲ含マ
ズ。從ヒテ A→B, ナル變化ハ可逆的ニモ非可逆的ニモ行ハレ得
ルナリ。然ルトキハ，A 狀態ト B 狀態トニ於ケル「エントロピー」
ノ差ハ

$$\phi_B - \phi_A = \sum_{ADB} \frac{Q}{T}$$

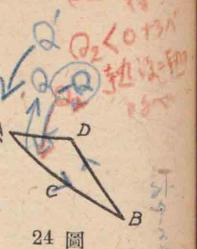
更ニ A ヲ通ル(可逆)等温線 AD ト B ヲ通ル(可逆)断熱線 DB
トノ二ツノ部分過程ヨリナル最モ簡単ナル道ヲ ADB トシテ採用
スルコトトセバ， $\sum \frac{Q}{T} = \frac{Q}{T}$ (等温變化 AD ノ部分ノミニ於テ Q
ニ出入アリ)トナリ，

$$\phi_B - \phi_A = \frac{Q}{T}$$

トナル。

次ニ ACBDA ナル「サイクル」ヲ考フルニ，ソノ中途ニ於テ與
ヘラル熱量ハ DA 間ニ於ケル $-Q$ ノミナリ (ACB, BD ハ共ニ
断熱變化ナレバ)。而シテ $-Q$ ハ正カ 0 カ又ハ負ナリ。コノ三
個ノ場合ニツキテ吟味ス。

(i) $-Q > 0$ ナリトセバ，作業體ハ事實熱ヲ得テ「サイクル」
ヲナシテ元ニ返ル故ニ，コレト同量ノ仕事得ラル。故ニカカル
「サイクル」ニヨレバ，一熱源ノ熱量ヲ週期的ニ力學的仕事ニ變ジ
得ルコトトナリ，コレハ第二法則ニ反ス。故ニ $\phi_B - \phi_A = \frac{Q}{T} < 0$



24 圖

ナルコト能ハズ。從ヒテ $-Q \leq 0$ 即チ， $Q \geq 0$ ナリ。

(ii) $-Q = 0$ 即チ $Q = 0$ トセバ， ADB ハ可逆的断熱線ノミト
ナル。故ニ A ヨリ B ニ變化スルニツノ道ニツキテ，外部ニ對ス
ル「エネルギー」ノ出入ハ仕事ノ形ニ於テノミ行ハル。故ニ，コノ
仕事ノ量ハ兩者同一ナリ。從ヒテ， ACB ナル道筋ニヨル變化ヲ，
BDA ナル道筋ニヨリテ完全ニ元ニ返シ得ベシ。即チ， ACB モ亦
可逆断熱線トナル。可逆断熱變化ニ於テハ勿論 $\phi_B - \phi_A = \frac{Q}{T} = 0$
ナリ。カカル性質アル故ニ可逆断熱線(コレ迄單ニ断熱線ト稱シ
タルモノ)等ヲ等「エントロピー」線ト名ヅクルコトアリ。

(iii) $-Q < 0$ 即チ $Q > 0$ ナラバ， ACB ノ變化ハ非可逆ニシテ，
 $\phi_B - \phi_A = \frac{Q}{T} > 0$ 即チ， A→B ナル變化ニ於テハ「エントロピー」
ハ必ズ增加ス。何トナレバ，若シ ACB ガ可逆ナリトセバ， $Q > 0$
ナレバ，前ノ A ト B トノ役割ヲ取換ヘテ， BCADB ナル可逆
「サイクル」ヲ行ハシムレバ，一熱源 T ヨリ Q ナル熱量ヲ取り
テ作業體ハ仕事ヲナス，即チ，第二種ノ永久機關ヲ作リ得ベケレ
バナリ。故ニ非可逆ナルヲ要ス。換言スレバ $Q > 0$ 即チ $\phi_B - \phi_A$
 > 0 ナラバ， A→B ナル變化ハ非可逆ナリ。

又逆ニ， ACB ガ非可逆ナラバ $\phi_B - \phi_A > 0$ ナリ。何トナレバ，
若シ $\phi_B - \phi_A = \frac{Q}{T} = 0$ ナリトセバ， $Q = 0$ トナリ， (ii) ニヨリテ
可逆トナレバナリ。[$\phi_B - \phi_A > 0$ ナリ得ザルコトハ (i) ヨリ明カナ
リ]。

以上ノ推論ヨリ次ノ結論ニ到達スベシ。即チ，断熱變化ニ於テ
ハ、「エントロピー」ハ決シテ減少シ得ズ，可逆ナラバ不變ニシテ，
非可逆ナラバ増加ス。

ココニ注意スペキハ，コノコトハ断熱變化ニツキテ云フモノ云

シテ、ソノ他ノ變化、例へバ等温變化ニ於テ「エントロピー」ガ増減スルコトアルハ當然ナリ。

外界ヨリ孤立セル體系内ノ變化ハ斷熱變化ナレバ、ソノ「エントロピー」ノ總量ハ不變ナルカ或ハ增加スルカナリ。詳言スレバ自然界ニ起ル物理的或ハ化學的過程ハ何レモソノ過程ニヨツテ變化ヲ受クルスペテノ物體ノ「エントロピー」ノ和ガ不變ナルカ或ハ增加スル向キニ進行ス。

$$d\phi \geq 0 \quad \begin{array}{l} \text{非可逆} \\ \text{可逆} \end{array} \quad \dots \dots \dots \quad (12)$$

コレヲ熱力學ノ第二法則トス。

例題1：—— 温度 T_1 及 $T_2 (< T_1)$ ナル二物體 A, B ガ相接觸シテ熱的平衡(共通溫度 T_0)ニ達スル際ノ「エントロピー」ノ變化ニツキテ考フ。兩者ヲ一體系ト考フレバ、コレハ孤立體系ト考ヘ得ラル。A ヨリ B ニ與フル熱量ヲ q トス。A ノ溫度ハ刻々降下シテ T_1 ヨリ T_0 ニ、B ノ溫度ハ T_2 ヨリ T_0 ニ上昇ス、ソノ中間ノ任意ノ時刻ニ於テ A ハ溫度 T_a 、B ハ $T_b (< T_a)$ ニシテ、熱量 Δq ガ A ヨリ B ニ移ルトセバ、A ノ「エントロピー」ハ總計 $\sum_{T_1 \rightarrow T_0} \frac{\Delta q}{T_a}$ ダケ減少シ、B ノ「エントロピー」ハ總計 $\sum_{T_2 \rightarrow T_0} \frac{\Delta q}{T_b}$ ダケ増加ス。而シテ $\frac{\Delta q}{T_a} < \frac{\Delta q}{T_b}$ ナレバ、

$$\sum_{T_1 \rightarrow T_0} \frac{\Delta q}{T_a} < \sum_{T_2 \rightarrow T_0} \frac{\Delta q}{T_b}$$

ニシテ、結局體系ノ「エントロピー」ハ

$$\sum_{T_2 \rightarrow T_0} \frac{\Delta q}{T_b} - \sum_{T_1 \rightarrow T_0} \frac{\Delta q}{T_a} > 0$$

ダケ増加ス。即チ、傳導ニヨル熱ノ移動ハ非可逆ナリ、

omit
例題2：—— 「ジュール・トムソン」ノ實驗ニツキテ「エントロピー」ノ變化ヲ考フ。コノ實驗ニ於テハ、第1章(10)ニヨリテ

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$$

ナリ。即チ變化ノ前後ニ於ケル「エンタルピー」ニ變化ナシ。コノ關係ヲ前後ノ溫度 T_1, T_2 ノ中間ノ任意ノ微少變化ノ部分ニツキテ考フレバ、

$$d\iota = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp = 0$$

而シテ「エントロピー」ノ變化ハ一般ニ

$$d\phi = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T}$$

ナレバ、「ジュール・トムソン」ノ實驗ニ於ケル「エントロピー」ノ變化ハ(變化ノ微少部分ニツキテ)

$$d\phi = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{dU + pdV + Vdp}{T} - \frac{Vdp}{T} = - \frac{Vdp}{T}.$$

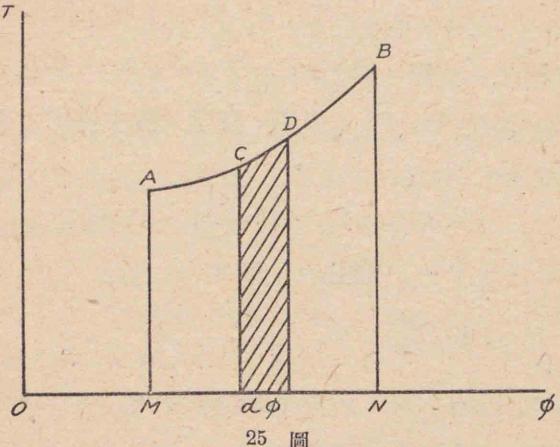
而シテ膨脹ニ際シテハ壓力減少ス。即チ $dp < 0$ ナレバ、 $d\phi > 0$ ナリ。換言スレバ「エントロピー」ハ増加ス。故ニ「ジュール・トムソン」ノ實驗ハ非可逆變化ナリ。

9. $T-\phi$ 線圖

「カルノー」ノ「サイクル」等ノ如キ、物體ノ熱的狀態ノ變化ヲ圖示スルニ、 p, v ノ代リニ T, ϕ ヲ用ヒテスル線圖ヲ「エントロピー・溫度線圖」又ハ $T-\phi$ 線圖ト名ヅク。 $T-\phi$ 線圖ヲ採用セバ圖形ガ簡單トナルコトアリ。即チ、等溫線ハ「エントロピー」軸ニ平行トナリ、斷熱線、即チ、等「エントロピー」線ハ溫度軸ニ平行トナリ。而シテ pv 線圖ニ於テハ闊マレタル面積ガ仕事ヲ表ハス

ニ對シ、 $T-\phi$ 線圖ニ於テハ圓マレタル面積ガ熱量ヲ表ハス。

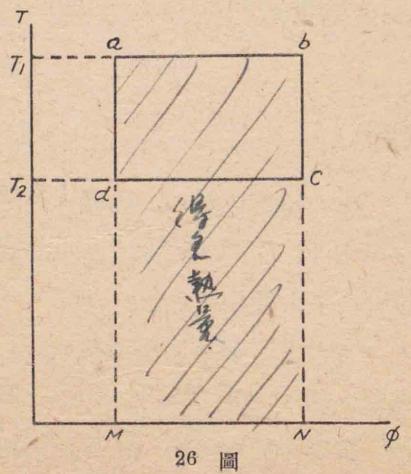
今、物體ノ狀態ガ AB 線(25圖)ニ沿ヒテ變化スル場合ニハ、影



ヲ附シタル部分ノ面積 $Td\phi$ ハ、ソノ間ニ物體ガ外部ヨリ取リタル熱量 δq ヲ表ハシ、

$$\int_A^B Td\phi = \sum_{A \rightarrow B} \delta q \dots \dots \dots (13)$$

ハ $A \rightarrow B$ 間全部ニ亘リテ取リタル全熱量ヲ示ス。

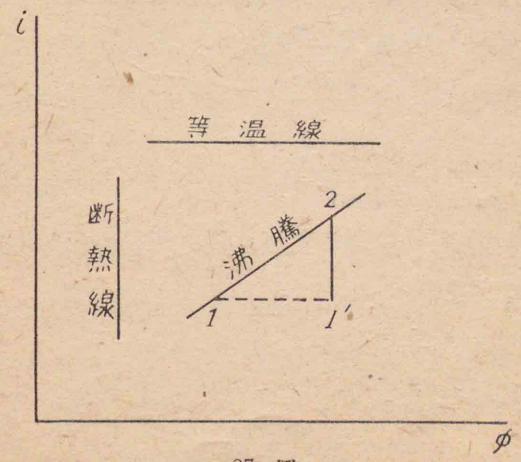


例トシテ「カルノー・サイクル」ヲ $T-\phi$ 線圖ニテ示セバ 26 圖ノ如ク矩形トナル。

圖ニ於テ、矩形ノ面積ハ、作業體ナル理想氣體ガ得タル熱量ニシテ、コレニ相當スル仕事が外部ニナサレタルナリ。コノ仕事ハ既ニ知ル如ク、 $p-v$ 線圖ニ於テ圓マレタル面積ニ等シ。

10. $i-\phi$ 線圖

物體ノ狀態ヲ「エンタルピー」 i 及「エントロピー」 ϕ ヲ以テ表ハスコトアリ。コレニヨリ狀態變化ヲ圖示セルモノヲ $i-\phi$ 線圖トイフ。特ニ水蒸氣ノ場合ニ用ヒラル。コノ線圖ニ於テハ理想氣體ノ等溫線ハ等「エンタルピー」線ナレバ、「エントロピー」軸ニ平行トナリ、斷熱線ハ等「エントロピー」線ニシテ「エンタルピー」軸ニ平行トナルコト $T-\phi$ 線圖ニ似タリ。但シ沸騰ノ如ク液體及氣體ノ混合物ノ場合ハ等溫等壓ナレバ、コノ狀態變化ヲ表ハス線ハ



$T-\phi$ 線圖ニ於テハ ϕ 軸ニ平行ナルモ, $i-\phi$ 線圖ニ於テハ i 及 ϕ ニ傾ケル直線トナル. 何トナレバ溫度ハ一定ナルモ熱量ヲ得レバ次第ニ蒸氣ガ增加シ, 「エンタルピー」モ「エントロピー」モ增加スレバナリ. 又等壓變化ノ際出入スル熱量ハ「エンタルピー」ノ增減ニ等シキ故, 狀態 1 ヨリ 2 ニ移レル際得タル熱量ハ線分 $1'2$ ノ長サニテ與ヘラル.

11. 理想氣體ノ「エントロピー」

理想氣體ノ「エントロピー」ハ

$$\phi = c_v \log \frac{T}{T_0} + k \log \frac{v}{v_0} \quad \dots \dots \dots \quad (14)$$

$$= c_p \log \frac{T}{T_0} - k \log \frac{p}{p_0} \quad \dots \dots \dots \quad (15)$$

$$= c_v \log \frac{p}{p_0} + c_p \log \frac{v}{v_0} \quad \dots \dots \dots \quad (16)$$

ナリ. コレヲ導出スペシ. 今單位質量ノ理想氣體ヲトル. 第一法則ノ式 $\delta q = du + pdv$ ヲ T ニテ除ス.

$$\frac{\delta q}{T} = c_v \frac{dT}{T} + k \frac{dv}{v} \quad (\because du = c_v dT, \quad pv = kT)$$

$$\phi - \phi_0 = \sum_{T_0 \rightarrow T} \frac{\delta q}{T} = c_v \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} + k \int_{v_0}^v \frac{dv}{v} = c_v \log \frac{T}{T_0} + k \log \frac{v}{v_0}.$$

普通實用上ニ於テハ 0°C , 1 氣壓ニ於ケル「エントロピー」ヲ基點ト考ヘコレヲ $\phi_0 = 0$ トス.

又 $vdp + pdv = kdT$ ヲ用ヒテ

$$\frac{\delta q}{T} = c_v \frac{dT}{T} + k \frac{dT}{T} - k \frac{dp}{p}$$

ヲトレバ, $\phi_0 = 0$ トシテ

$$\begin{aligned} \phi &= (c_v + k) \log \frac{T}{T_0} - k \log \frac{p}{p_0} \\ &= c_p \log \frac{T}{T_0} - k \log \frac{p}{p_0} \end{aligned}$$

ヲ得.

(14), (15) 式ハ「エントロピー」ヲ T, v 及 T, p の函数トシテ表ハシダルモノナリ. ϕ ヲ p, v の函数トシテ表ハセバ(16)式ナリ. 譼明ハ自ラ試ミヨ.

要項

熱ヲ吸收シテ仕事ヲナス「サイクル」ニ於テ, 外部ニナス仕事(W)ト高熱源ヨリ得ル熱量(Q_1)トノ比ヲ「サイクル」ノ効率ト名ヅク.

「カルノー」ノ「サイクル」:— 二個ヅツノ等温變化ト斷熱變化トヨリナル. 逆行可能ナリ. 作業體ハ理想氣體ナルヲ普通トス. 効率ハ $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ ナリ.

或過程ニヨリテ一狀態ヨリ他ノ狀態ニ移リシトキ, 如何ナル方法ヲ以テスルモ, 元ノ狀態ニ完全ニ返シ得ザルトキハ, ソノ過程ハ非可逆ナリトイヒ, 非可逆ナラザル過程ヲ凡テ可逆ト名ヅク.

熱力學第二法則ノ種々ノ表現:—

一熱源ヨリ熱ヲ得テ, 物體ヲ持上グル働キヲナスノミニシテ, ソレ以外ニハ何等ノ作用ヲモナサザル, 週期的ニ操作スル機械ヲ構成スルコトハ不可能ナリ.

第二種ノ永久機關ヲ作ルコトハ不可能ナリ。

摩擦ニヨル熱ノ發生ハ非可逆ナリ。

低温物體ヨリ高温物體ニ熱ガ移ル外，何等ノ變化モ殘ラザル過程ハ存在セズ。

斷熱變化又ハ孤立體系ニ於テハ，「エントロピー」ハ決シテ減少シ得ズ，可逆ナラバ不變ニシテ，非可逆ナラバ増加ス。

「カルノー」ノ定理：—— 二定溫度間ニ働く「サイクル」ノ中，可逆「サイクル」ハスペテ同一ノ効率ヲ有シ，ソレガ最大ノ効率ナリ。

又逆ニシノ最大効率ヲ有スル「サイクル」ハスペテ可逆ナリ。

二熱源間ノ可逆「サイクル」ノ効率ハ，兩熱源ノ溫度ニヨリテ異ナル。

絶對溫度：——

可逆「サイクル」ノ効率ヨリ $\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ 即チ $\frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$ ナル如ク目盛シタル溫度ヲ熱力學的溫度目盛ト呼ブ。(但シ Q_1 ハ作業體ガ高熱源ヨリ得ル熱量ニシテ， Q_2 ハ低熱源ニ與フル熱量ナリ。)

コノ目盛ノ方法ニ於テ，効率ヲ1ト取レバ絶對零度ガ定マル。カカル絶對零度ヲ起點トシタル溫度ヲ熱力學的絶對溫度ト名ヅク。

熱力學的絶對溫度ハ理想氣體ニヨル絶對溫度ト一致ス。故ニ單ニ絶對溫度トイフトキハ兩者ヲ包含ス。

「エントロピー」：——

任意ノ可逆「サイクル」ABCDAニ於テ

$$\sum_{ABC} \frac{Q}{T} + \sum_{CDA} \frac{Q}{T} = 0 \text{ ナリ。即チ } \sum_{ABC} \frac{Q}{T} = -\sum_{ADC} \frac{Q}{T}.$$

故ニ A ヨリ C ニ可逆變化ガ行ハルトキ，變化ノ仕方如何ニ拘ハラズ $\sum_{A \rightarrow C} \frac{Q}{T}$ = 一定ナリ。故ニ A → C ノ變化ニ於テ，常ニ $\sum_{A \rightarrow C} \frac{Q}{T}$ ナル一定值ノ差ヲ生ズル如キ量φヲ考ヘ，コレヲ「エントロピー」ト名ヅク。

熱量 δQ ハ變化ノ仕方(道筋)ニヨリテ異ナル值ヲトルモノニシテ，狀態ノ初，終ノ狀態ノミヨリハ決定セザレドモ， $\frac{\delta Q}{T}$ ハ初，終ノ二狀態ノミニヨリテ決定ス。即チ一函數φノ微分 $d\phi$ トナル。

$$d\phi = \frac{\delta Q}{T}.$$

「エントロピー」ハソノ差ガ重要ナリ。

「エントロピー」ハ物體ノ狀態ニヨリテ定マル。故ニ，任意ノ物體ノ「エントロピー」ノ變化ノ値ハ，變化ノ仕方(道筋)如何ニ拘ハラズ決定ス。即チ，A → B 變化ノ中，任意ノ一可逆變化ニツキテ $\sum_{A \rightarrow B} \frac{Q}{T}$ ヲ計算シテ得ラル。

一物體ノ「エントロピー」ハ，ソノ各部分「エントロピー」ノ總和ニ等シ。

斷熱變化ニ於テ，「エントロピー」ハ決シテ減少シ得ズ。可逆ナラバ不變ニシテ，非可逆ナラバ増加ス。

T-φ線圖：—— 物體ノ狀態變化ヲソノ溫度 T ト「エントロピー」φ トニテ表ハシタル圖ヲ T-φ 線圖，又ハ「エントロピー」溫度線圖ト名ヅク。

$T-\phi$ 線圖ニヨレバ圖形ガ簡單トナルコトアリ。例ヘバ「カルノー」ノ「サイクル」ハ矩形トナルガ如シ。

$T-\phi$ 線圖ノ圍ム面積ハ熱量ヲ表ハス、之ニ對シ $p-v$ 線圖ノ圍ム面積ハ仕事ヲ表ハス。

$T-\phi$ 線圖ハ熱機關ノ推論ニ於テ重要ナルノミナラズ、氣象學ニ於テモ屢々利用セラル。

$i-\phi$ 線圖：—— 物體ノ狀態變化ヲソノ「エンタルピー」 i ト「エントロピー」 ϕ トニテ表ハシタル圖ヲ $i-\phi$ 線圖ト名ヅク。

$i-\phi$ 線圖ニヨレバ沸騰中ニ加ヘラレタル熱量ガ線分ノ長サヲ以テ示サル。

蒸汽機關ニ關スル計算ニ利用セラル。

理想氣體ノ「エントロピー」：——

$$\phi = c_v \log \frac{T}{T_0} + k \log \frac{v}{v_0} \dots \dots \text{變數 } T, v,$$

$$= c_p \log \frac{T}{T_0} - k \log \frac{p}{p_0} \dots \dots \text{變數 } T, p,$$

$$= c_v \log \frac{p}{p_0} + c_p \log \frac{v}{v_0} \dots \dots \text{變數 } p, v.$$

練習問題

1 热源及冷却器ノ温度ヲ夫々 130°C 及 10°C トスルトキ熱機關ノ最大効率ヲ計算セヨ。

2 可逆機關ノ効率ガ $\frac{1}{6}$ ナルトキ、ソノ低热源ノ温度ヲ 65°C

ダケ降下セシムレバ、効率ハ前ノ 2 倍トナルトイフ。兩熱源ノ温度ヲ問フ。

- 3 空氣 10kg の壓力 15 氣壓ノ定壓力ノ下ニテ加熱シ體積 0.6 立方米ヨリ 1.2 立方米ニ增加セリ。最初最後ノ温度、内部「エネルギー」ノ變化及「エントロピー」ノ增加ヲ求メヨ。但シ $k = 2.87 \times 10^6 \text{ erg}$, $c_p = 0.238 \text{ cal}$, $c_v = 0.169 \text{ cal}$ トセヨ。(先づ初ノ温度ヲ求メヨ。又 $\log \approx \log_{10}$ ニアラザルコトニ注意セヨ)。
答 317°K , 634°K , $53.7 \times 10^4 \text{ cal}$, 1647 cal/deg .

第五章

「サイクル」論

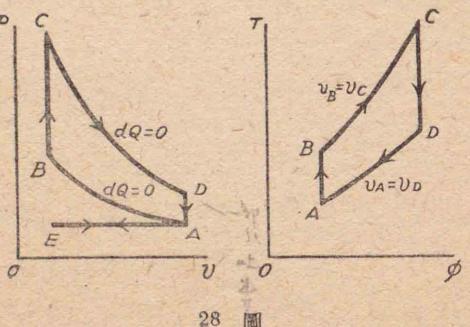
1. 内火式「サイクル」(瓦斯「サイクル」)

「サイクル」ノ作業流體トシテ瓦斯ヲ使用ス。 「カルノー」ノ「サイクル」モコノ種ノ瓦斯「サイクル」ナルガ、急ニ十分ナル熱ノ加入排棄等實行不可能ナル故、理論的興味アルモ實用トナラズ。 現今實用セラルル瓦斯「サイクル」ハ「オットー」(Otto 1876) 及「ディーゼル」(Diesel 1900)「サイクル」ナリ。

(a) 「オットー・サイクル」

四行程ノモノハ次ノ作動ヲナス。

- (1) 吸入行程 (筒内~燃料及空氣ヲ吸入ス)
- (2) 壓縮行程 (混合物ヲ壓縮ス)
- (3) 作動行程 (發火爆發及膨脹ヲナス)
- (4) 排出行程 (瓦斯ヲ排棄ス)



28 圖

先づ第一行程即チ吸入行程ニテ燃料瓦斯ト空氣トノ混合物ヲ筒内=吸入ス。コレヲ EA ニテ示ス。第二行程即チ壓縮行程ニテハ前行程ニテ吸入サレタル混合體ガ斷熱的ニ壓縮サル。コレヲ AB ニテ示ス。コノ壓縮行程ノ終ニ於テ燃料混合體ガ點火サレ爆發シ壓力高マル。コレ BC ナリ。次ニ燃燒瓦斯ハ斷熱膨脹ヲナシ外部へ仕事ヲナス。CD ナルコノ行程ヲ膨脹行程トイフ。又 BC 及 CD ノ兩行程ヲ併セテ作動行程ト名ヅク。仕事ノ終ニ瓦斯ハ D ニ於テ一部吐出サレ、AE ニテ全部吐出サル。コレ 排出行程ナリ。以上ヲ繰返ス。カク作業物質ハ「カルノー・サイクル」ノ場合ノ如ク一定ナラズ新陳代謝ス。熱力學的ニハコレヲ次ノ如ク考フ。

A ナル狀態ニアル一定量ノ作業物質ガ AB ナル斷熱變化ノ後燃燒ニヨリテ發生セル熱量ヲ受ケ、等積變化 BC ヲ受ク。次ニ斷熱膨脹 CD ヲナシ、然ル後 DA ニテ熱量ヲ棄捨スト考フ。カク考ヘテ計算ヲ行ハバ

爆發燃燒ニヨリ生ジタル熱量 Q_1 ハ

$$Q_1 = c_v(T_c - T_b), = \int_{b}^{c} \rho dV = \int_{b}^{c} \rho v_B dP$$

$$c_v = \frac{dQ}{dT}$$

DA 間ニ捨ツル熱量 Q_2 ハ

$$Q_2 = c_v(T_d - T_a).$$

故ニ効率ハ (AE 排氣ノ際ニ棄ツル熱量損失ヲ無視シテ)

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b} \dots\dots\dots (1)$$

更ニ、膨脹及壓縮ハ可逆斷熱的ナリト考フレバ

$$v_b = v_c \quad v_a = v_d$$

$$T_a v_a^{\gamma-1} = T_b v_b^{\gamma-1}$$

$$T_c v_c^{\gamma-1} = T_d v_d^{\gamma-1}$$

コレヲ考慮シテ

$$\frac{T_A}{T_R} = \left(\frac{v_B}{v_A} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{v_C}{v_D} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_D}{T_C} = \frac{T_D - T_A}{T_C - T_R} \dots\dots (2)$$

$$\eta = 1 - \frac{T_A}{T_B} = 1 - \frac{T_D}{T_C}$$

ヲ得。コレヨリ見レバ「オットー・サイクル」ハ $T_B T_A$ 間又ハ $T_C T_D$ 間ニ作動スル「カルノー・サイクル」ト同一効率ヲ有ス。コノ「サイクル」ノ最高温度ハ T_C ニシテ最低温度ハ T_A ナリ。故ニ「カルノー・サイクル」ガ $T_C T_A$ 間ニ働ク場合ヨリ効率小ナルヲ知ル。

尙クハ次ノ如ク書き得ベシ。

$$\eta = 1 - \frac{1}{\rho^{\gamma-1}}. \text{ ココニ } \rho^{\gamma-1} \equiv \left(\frac{v_A}{v_B} \right)^{\gamma-1} = \frac{T_B}{T_A} \dots\dots (3)$$

コレヨリ効率ハ壓縮比又ハ膨脹比 ρ ニテ決定スルコトヲ知ル。

コノ「オットー・サイクル」ノナス仕事ハ

$$\begin{aligned} W &= Q_1 - Q_2 = c_v [(T_C - T_R) - (T_D - T_A)] \\ &= \frac{k}{\gamma - 1} [(T_C - T_R) - (T_D - T_A)] \\ &= \frac{1}{\gamma - 1} [(p_C - p_B)v_B - (p_D - p_A)v_A] \dots\dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

ナリ。

(b) 「ディーゼル・サイクル」

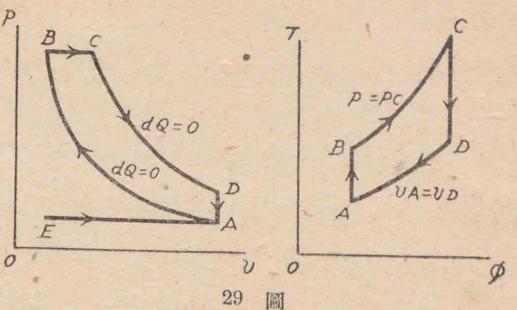
四行程ノモノハ次ノ作動ヲナス。

(1) 吸入行程(筒内ヘ空氣ノミヲ吸入ス)

(2) 壓縮行程(空氣ノミヲ $35 \sim 45 \text{ kg/cm}^2$ マデ壓縮ス。從ヒテ
溫度ハ約 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ トナル。)

(3) 作動行程(燃料ノ供給燃燒膨脹ヲナス)

(4) 排出行程(瓦斯ヲ排氣ス)



29 圖

第一行程 EA ニテ筒内ニ唯空氣ノミヲ吸入シ、次ニ AB ニテ斷熱壓縮ス。然ルトキハ壓縮ニヨリ空氣ノ溫度高マリ、B點ニ於テ燃料油ヲ注入スレバ直ニ自然ニ點火シ燃燒ヲ始ム。コノトキ「ピストン」ハ作動行程ニ移ル故、油ノ供給ヲ適當ニシテ一定壓力ノ下ニテ燃燒ヲ續ケシムルヲ得。カクテ C 點ニテ油ノ注入ヲ斷チ瓦斯ハ斷然膨脹ヲナス。ソノ CD ノ終ニ於テ排氣シ始メ DA 及 AE ニテ全部排出サル。以上ヲ熱力學的ニ考フルニハ斷熱壓縮、等壓變化(燃燒)、斷熱膨脹、等積變化(排氣)トナシ得。

効率ノ計算次ノ如シ(理想氣體ガ ABCD ナル「サイクル」ヲナストシテ)

受取リシ熱量 Q_1 ハ(等壓變化ナル故)

$$Q_1 = c_p(T_C - T_R).$$

棄テシ熱量 Q_2 ハ(等積變化ナル故)

$$Q_2 = c_v(T_D - T_A).$$

故ニ効率 η ハ

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{c_v(T_D - T_A)}{c_p(T_C - T_R)} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_D - T_A}{T_C - T_R} \dots\dots (5)$$

又次ノ如クニモ變形シ得。斷熱變化 AB ニツキ

$$T_R = \left(\frac{v_A}{v_B} \right)^{\gamma-1}, T_A = \rho^{\gamma-1} T_R, \rho \text{ ハ壓縮比ナリ}.$$

$$\rho_0 v_0 = \rho_1 T_0$$

等圧變化 BC ニツキ

$$T_c = \left(\frac{v_c}{v_B} \right) T_B = \sigma T_B = \rho^{\gamma-1} T_A, \sigma = \text{締切比 (cut off ratio)}$$

断熱變化 BD ニツキ

$$\begin{aligned} T_D &= \left(\frac{v_c}{v_D} \right)^{\gamma-1} T_c = \left(\frac{v_c}{v_B} \right)^{\gamma-1} \left(\frac{v_B}{v_A} \right)^{\gamma-1} T_c \quad (\text{但シ } v_A = v_D) \\ &= \sigma^{\gamma-1} \frac{1}{\rho^{\gamma-1}} \sigma \rho^{\gamma-1} T_A = \sigma T_A. \end{aligned}$$

コノ関係ヲ入レ

$$\eta = 1 - \left(\frac{1}{\rho} \right)^{\gamma-1} \frac{\sigma^{\gamma-1} - 1}{\gamma(\sigma-1)} \quad \dots \dots \dots (6)$$

コレヲ見ルニ効率ハ圧縮比 ρ ノミナラズ締切比ニモ關係スルヲ知ル。

$\frac{\sigma^{\gamma-1} - 1}{\gamma(\sigma-1)}$ ハ $\gamma = 1.05 \sim 1.4, \sigma = 1.5 \sim 3$ ナル値ニテ $1.01 \sim 1.3$ トナリ、効率ヲ「オットー・サイクル」ノ場合ヨリモ稍々悪クスルガ如ク見ユルモ、 ρ ノ値ヲ「オットー・サイクル」ノ場合ヨリモ二三倍乃至十倍大トナシ得ル故「ディーゼル・サイクル」ノ方が遙ニ良好ナリ。

コノ「サイクル」ノナス仕事ハ

$$\begin{aligned} W &= Q_1 - Q_2 = c_v [\gamma(T_c - T_B) - (T_D - T_A)] \\ &= \frac{k}{\gamma - 1} [\gamma(T_c - T_B) - (T_D - T_A)] \\ &= \frac{1}{\gamma - 1} [\gamma p_B (v_c - v_B) - (p_D - p_A) v_A] \dots \dots \dots (7) \end{aligned}$$

ナリ ($\because p_B = p_0, v_D = v_A$).

$$\frac{V_0}{V_B} = 6$$

[ニツキ]

2. 蒸氣(水蒸氣)ノ性質

(a) 一定壓力 p ノ水ヲ 0°C ヨリ p = 對スル沸騰點 $t^\circ\text{C}$ マデ熱スルニ要スル熱量ヲ顯熱 (heat of liquid) トイヒ、「エンタルピー」(含熱量) i' = 等シ [第2章(8)]、蒸氣ノ「エンタルピー」ノ基準ヲ 0°C ノ水ノソレニトリ、コレヲ普通 0 トス。

(b) $t^\circ\text{C}$ ノ水ヲ $t^\circ\text{C}$ ノ飽和蒸氣ト化スルニ要スル熱量 L ヲ潜熱 (latent heat) トイフ。コノ L ノ小部分ハ體積膨脹ノタメノ外部ヘノ仕事ニ用ヒラレ、殘リノ大部分ハ體積膨脹ノタメノ内部「エネルギー」増加ニ費サル。外部仕事ニ費サルル潜熱ヲ外部潜熱 L_e ト云ヒ、内部「エネルギー」増加ニ費サルル潜熱ヲ内部潜熱 L_i トイフ。 $t^\circ\text{C}$ ノ水及飽和蒸氣ノ内部「エネルギー」、比體積及「エンタルピー」ヲ夫々 $u', u'', v', v'', i', i''$ トスレバ

$$L = (u'' - u') + \frac{1}{J} p(v'' - v') = i'' - i' = L_i + L_e \dots \dots \dots (8)$$

(c) 0°C ノ水ヲ $t^\circ\text{C}$ ノ飽和蒸氣トナスニ要スル熱量 H ヲ蒸汽總熱量トイフ。

$$H = i' + L = i'' \dots \dots \dots \dots \dots \dots (9)$$

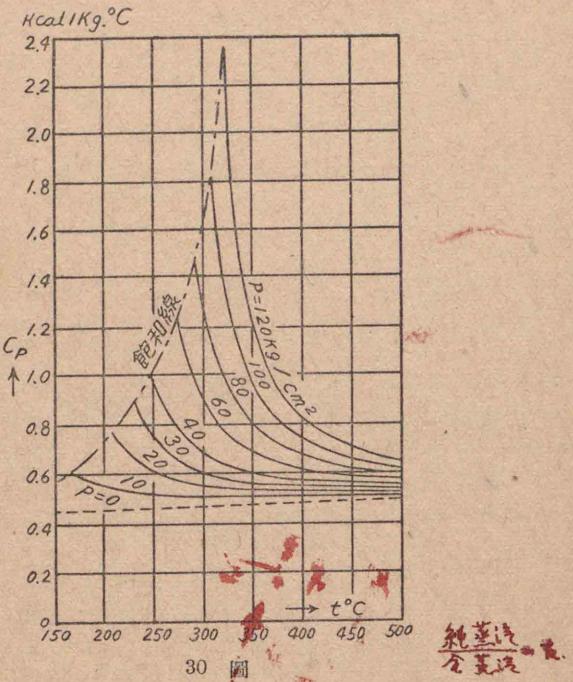
(d) $t^\circ\text{C}$ ノ飽和蒸氣ヲ $(t+t_s)^\circ\text{C}$ ノ溫度マデ過熱スルニ要スル熱量ハ $\int_t^{t+t_s} c_p dt$ ナリ。故ニ 0°C ノ水ヲ $(t+t_s)^\circ\text{C}$ ノ過熱蒸氣トナス熱量ハ

$$H_s = i' + L + \int_t^{t+t_s} c_p dt = i'' + \int_t^{t+t_s} c_p dt \dots \dots \dots (10)$$

蒸氣ノ c_p ノ値ハ 30°C 圖ニ見ル如ク、溫度ト共ニ變化スルモノナレバ、積分スルヲ要ス。

(e) 蒸汽中ニ水ヲ霧状ニテ含ム場合ハコレヲ濕潤蒸氣 (wet

外へあるは



steam) トイフ. ソレノ中ニ含マル純蒸氣ト全蒸氣トノ質量ノ比ヲ乾度 (dryness fraction) トイヒ, コレヲミニテ記ス.

乾度 x ナル濕潤蒸氣 1 kg 中ニハ $(1-x)$ kg の水分, x kg の乾燥蒸氣ヲ含ムヲ意味ス. $x=0$ ヲ飽和水トイフ.

(f) 乾度 x ナル濕潤蒸氣ノ比體積, 内部「エネルギー」, 「エンタルピー」, 「エントロピー」ヲ求メン.

$$\begin{aligned} \text{比體積 } v &= xv'' + (1-x)v' \\ &= v' + x(v'' - v'). \end{aligned} \quad \text{〔(11)〕}$$

内部「エネルギー」

$$u = xu'' + (1-x)u' = u' + x(u'' - u') = u' + xL_i \quad \text{〔(12)〕}$$

「エンタルピー」— 蒸氣ノ「エンタルピー」ノ基準ヲ 0°C ノ水

ノソレニトリ, コレヲ普通 0 トス.

$$\begin{aligned} i &= xi'' + (1-x)i' = i' + x(i'' - i') \\ &= i' + xL = i' + xL_i + xL_e. \end{aligned} \quad \text{〔(13)〕}$$

「エントロピー」

$$\phi = x\phi'' + (1-x)\phi' = \phi' + x(\phi'' - \phi') \quad \text{〔(14)〕}$$

然ルニ

$$\phi' = \int_0^t \frac{di}{T} = \int_0^t \frac{dt}{T} = \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = \log \frac{T}{T_0}. \quad \text{〔(15)〕}$$

蒸發ノトキノ ϕ ノ增加 $\phi'' - \phi'$ ハ

$$\phi'' - \phi' = \frac{L}{T},$$

$$\text{即チ } \phi'' = \phi' + \frac{L}{T}. \quad \text{〔(16)〕}$$

故ニ

$$\phi = \phi' + x \frac{L}{T}. \quad \text{〔(17)〕}$$

(g) 更ニ定壓ニテ t_s 度ダケ過熱シタリトセバ, ソノ爲メノ「エンタルピー」ノ增加ハ $\int_t^{t+t_s} \frac{c_p dt}{T} = \int_T^{T+t_s} \frac{c_p dT}{T} =$ シテ, 特ニ c_p ヲ一定ナリトセバ, $c_p \int_t^{t+t_s} \frac{dt}{T} = c_p \int_T^{T+t_s} \frac{dT}{T} = c_p \log \frac{T+t_s}{T}$ ナル故全「エントロピー」ハ

$$\phi = \phi'' + c_p \log \frac{T+t_s}{T}. \quad \text{〔(18)〕}$$

ナリ(飽和ニ近キ状態ノ c_p ハ著シク變化スルモノナレバ積分形ヲ用フルヲ要スルコト=注意セヨ).

(h) 始メ 0°C ノ水ヨリセズ t_f 度ノ水ヨリ加熱スルトキ H ハ次ノ如シ.

$$t^\circ\text{C} \text{ ノ (乾燥) 飽和蒸氣 } H = i_t' - i_f' + L \quad \text{〔(19)〕}$$

$$t^{\circ}\text{C} \text{ の湿潤(飽和)蒸気} \dots H = i'_t - i'_f + xL \dots \dots \dots (20)$$

$$t+t_s^{\circ}\text{C} \text{ の過熱乾燥蒸気} \dots H_s = i''_t + \int_t^{t+t_s} c_p dt - i'_f \dots (21)$$

(i) 蒸發係数、蒸發當量トハ次ノ量ヲイフ。

$t_f^{\circ}\text{C}$ の水ヨリ乾度 x ナル $t^{\circ}\text{C}$ の湿潤蒸気 $W \text{ kg}$ ヲ作ルトキ

$$\text{蒸發當量 } e = \frac{i'_t + xL - i'_f}{100^{\circ}\text{C} \text{ の氣化熱}} W \dots \dots \dots (22)$$

$$\text{蒸發係数 } \frac{e}{W} = \frac{i'_t + xL - i'_f}{100^{\circ}\text{C} \text{ の氣化熱}} \dots \dots \dots (23)$$

$t_f^{\circ}\text{C}$ の水ヨリ $t+t_s^{\circ}\text{C}$ の過熱蒸汽トナルトキ

$$\text{過熱蒸汽ノ蒸發當量 } e_s = \frac{i''_t + \int_t^{t+t_s} c_p dt - i'_f}{100^{\circ}\text{C} \text{ の氣化熱}} W \dots \dots \dots (24)$$

一氣壓ノ下ニ水ノ飽和溫度ハ 100°C ニシテソノ潛熱ハ
539.3 kcal/kg ナル故

$$e = \frac{i' + xL - i'_f}{539.3} W \dots \dots \dots (22')$$

$$\frac{e}{W} = \frac{i' + xL - i'_f}{539.3} \dots \dots \dots (23')$$

トシテ使用ス。

3. 蒸汽ノ斷熱膨脹

蒸汽ノ性質ハ完全氣體ノ如ク簡單ナラズ、モシコレヲ完全氣體ノ如ク見做シテ解析的ニ取扱フニハ適當ナル假定ヲ要ス。

例ヘバ蒸汽ノ斷熱膨脹ニツキ

$$pv^n = \text{一定}$$

ヲ假定ス。コノ假定ハ過熱蒸汽ニツキテ實用上差支ヘナク $n=1.3$ トス。

飽和蒸汽ニ近キ狀態ニツキテハ $n=1.035+x \times 0.1$ ヲ用ヒテ大體ノ近似值トナシ得。濕り度 $(1-x)$ ノ大ナルトキコレヲ用フベカラズ。

又吸餽式(「ピストン」式)機械ニテ蒸氣套ヲ用ヒザル場合ニハ(斷熱膨脹ヨリ遠ザカル)、笛壁ニ多量ノ熱ノ出入アルヲ以テ特ニ不規則ナル膨脹ヲナス。然レドモ計算ヲ簡單ニセンタメ敢テ上ノ形ヲトルトキハ $n=\frac{17}{16}$ トスルコトアリ。

精密ナル計算ニハ蒸氣表又ハ蒸氣線圖ヲ使用シテ計算スルヲ要ス。

蒸氣表トハ各溫度ニ對スル飽和壓力、比體積、「エンタルピー」蒸發熱、「エントロピー」ノ値ヲ與フル表ナリ。コレハ精密ナル測定ノ結果得ラレタル實測値ノ表ナリ。最後ノ頁ニ一例アリ。蒸氣線圖トハ $T-\phi$ 線圖又ハ $i-\phi$ 線圖ヲイフ。

斷熱膨脹中ノ仕事: —

斷熱膨脹中ナス仕事ハ内部「エネルギー」ノ消費ニヨリテナサルル故次式ニテ表ハスヲ得。(乾度 x_1 ヨリ乾度 x_2 トナル迄膨脹ス)。

$$W = u_1 - u_2 = u'_1 - u'_2 + x_1 L_{i1} - x_2 L_{i2} \dots \dots \dots (25)$$

而シテ液體ニ於テハ内部「エネルギー」ノ差ト「エンタルピー」ノ差トハ殆ド等シキ故(液體ノ膨脹ニヨル pv' ヲ無視スル故ナリ)

$$i'_1 - i'_2 = u'_1 + p_1 v'_1 - u'_2 - p_2 v'_2 = u'_1 - u'_2$$

ヲ「エンタルピー」ノ値トシテ使用シ得。故ニ

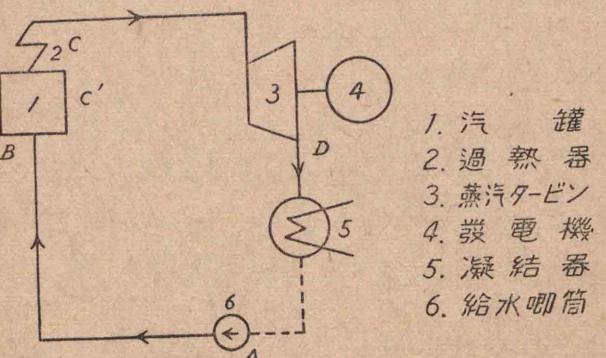
$$W = i'_1 - i'_2 + x^1 L_{i1} - x_2 L_{i2} \dots \dots \dots (25')$$

4. 「ランキン・サイクル」(蒸氣「サイクル」)

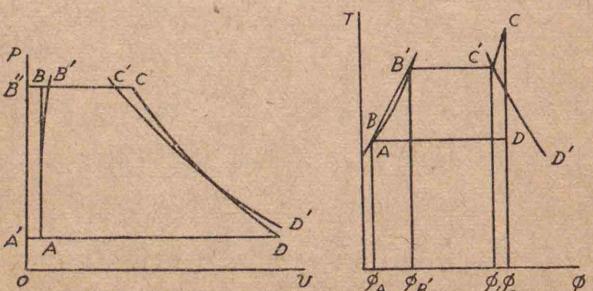
汽力室ニテハ蒸氣ヲ作動流體トシ燃料ノ有スル熱「エネルギー」ヲ機械的「エネルギー」ニ轉換スルナリ。コレニ用フル「サイクル」ヲ「ランキン・サイクル」(Rankine cycle 1850~1860年頃)トイフ。コノ場合水及蒸氣ハ汽罐(過熱器ヲ有スルモノアリ), 蒸氣原動機, 復水器(凝結器)及「ポンプ」ニヨリテ「サイクル」ヲ完了ス。

(31圖).

32圖ニ於テ



31圖



32圖

AB' 線ハ飽和水線 (water line), C'D' 線ハ飽和蒸氣線 (saturation line) ナリ(第3編第4章第8節ノ等温線圖ヲ參照セヨ)。A ナル狀態ノ飽和水ヲ「ポンプ」ニヨリ罐ニ入ル。コレ AB ナリ。コノ AB ハ斷熱壓縮ニシテ水ハ實用上非壓縮體ナレバ體積一定ナリ。而シテ罐中ニ入レラレタル水ハ, BB' ナル等壓過程ヲ辿リテ熱セラレ飽和狀態 B' トナリ, 更ニ熱セラレ(B'C'過程)飽和蒸氣 C' トナリ, 更ニ過熱器ニ入り過熱セラレ(C'C過程) C ナル狀態トナル。コノ狀態ニテ吸鈍原動機又ハ蒸氣「タービン」ニ入り斷熱膨脹 CD ヲナス。コノトキ温度下リ飽和蒸氣 (CD ト C'D トノ交點), 次ニ濕潤蒸氣 (ソノ交點ヨリ以下ノ CD 線ノ部分) トナリテ D ニテ復水器(凝結器)ニ入ル。冷却水ニヨリテ冷却サレ復水シ(DA 過程) A 狀態ニカヘル。

「ランキン・サイクル」ノナス仕事ハ A, B, C, D 點ノ「エンタルピー」 i_A, i_B, i_C, i_D ニテ求ムルコトヲ得ベシ。BA 線ガ斷熱線ナルコトニ注意セバ

$$W = Q_1 - Q_2$$

$$= BC \text{ (等壓加熱) 中ノ加熱} - DA \text{ 中ノ放熱}$$

(等壓變化ノトキハ $\delta Q = di$ ナリ.)

$$=(i_C - i_B) - (i_D - i_A).$$

故ニ効率ハ

$$\eta = 1 - \frac{i_D - i_A}{i_C - i_B} \quad \dots \dots \dots \quad (26)$$

ナリ。然ルニ

$$i_C \text{ (過熱狀態)} = i_C'' + \int_{t_{C'}}^{t_{C'}+t_s} c_p dt$$

$$i_D \text{ (濕潤狀態)} = i_D' + x_D L_D$$

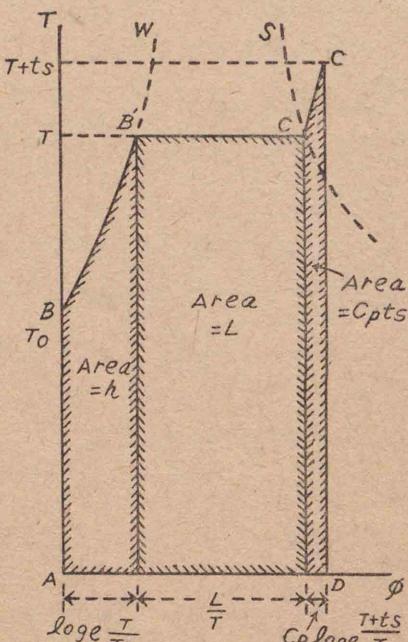
$$i_A = i_{A'} = i_D'$$

但シ、 $t_c = t_{c'} + t_s$ トツ、D 狀態ノ乾度ヲ x トス。

故ニ又

$$\eta = 1 - \frac{x_D L_D}{i_{c''} + \int_{t_{c'}}^{t_{c'} + t_s} c_p dt - i_B} \quad \dots \dots \dots (27)$$

上記ノコトヲ「エンタルピー」ヲ用ヒズ直接求ムルニハ $T-\phi$ 線圖(33圖)ヲ參照セバ容易ニ求メラル。自ラ試ミヨ。

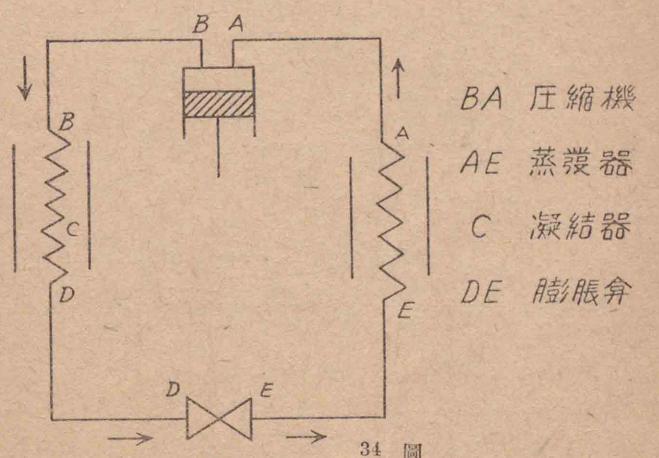


33 圖

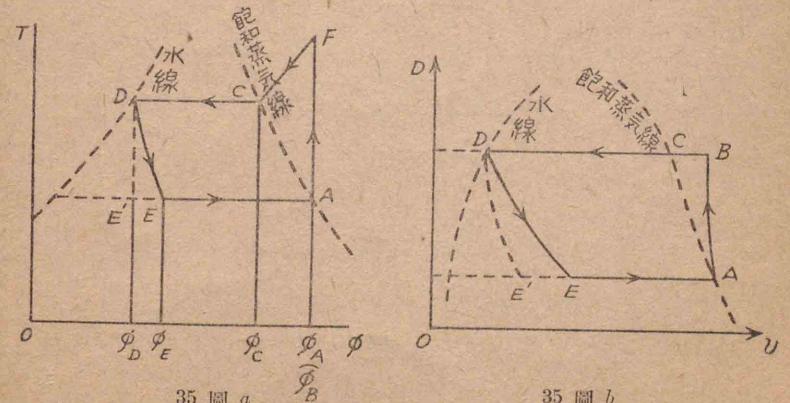
5. 冷凍「サイクル」 *enett*

熱ハソノママノ形ニテ低温ヨリ取りリテ高温ニ移ヌヲ得ザルコト
第二法則ノ示ストコロナリ。コレヲナサンニハ外部ヨリ仕事ヲ附
與セザルベカラズ。コノ點冷凍器ハ熱機關ト逆ナリ。

現今最モ廣ク使用セラルルハ蒸氣壓縮冷却式ニシテ蒸發器、壓
縮管、凝結器及膨脹弁ヨリナル(34圖)。ソノ $T-\phi$ 線圖次ノ如シ
(35圖a)。



34 圖



35 圖 a

35 圖 b

A ナル狀態ノ乾燥蒸氣(溫度 T_A)ヲ壓縮笛ニ入レ AB ノ如ク斷熱壓縮ス。壓力增加ト共ニ溫度モ上昇シ T_B トナル。コノ作業物質ハ B ニテ凝結器ニ入り、等壓ニテ冷却サレ、凝結シテ飽和液トナル。コレ BCD ニテ示サル。D ニテ膨脹弁ニ入り壓力ハ $p_D = p_B$ ヨリ $p_E = p_A$ マデ下ル。コノ間ハ斷熱ナリ。シカモ外部へ仕事ヲナスニアラズ(絞リ膨脹)。E ニ至リテ蒸發器ニ入り、等壓ニテ蒸發シ、外圍ヨリ熱ヲ奪ヒ、遂ニ乾燥蒸氣 A トナル。

コノ「サイクル」ニ於テ

BCD ニテ冷却水ニ與フル熱量 Q_1 ハ

$$Q_1 = BCD \phi_D \phi_B = i_B - i_D,$$

EA ニテ蒸發器中ニテ外圍ヨリ吸收スル熱量 Q_2 ハ

$$Q_2 = EA \phi_A \phi_E = i_A - i_E.$$

且 $i_D = i_E$ (斷熱ニシテ仕事ヲナサザル故)。

外部ヨリナサル仕事ハ AB 間ノ斷熱壓縮中ノモノニシテノ値ハ $Q_1 - Q_2$ = 等シ。

$$\begin{aligned} W &= Q_1 - Q_2 \\ &= (i_B - i_D) - (i_A - i_E) \\ &= i_B - i_A \end{aligned} \quad \dots \dots \dots \quad (28)$$

外部ヨリナシタル仕事 W = 對シテ吸收セル熱 Q_2 ノ割合ガ有効サヲ示スモノナル故、ソレヲ次ノ

$$\text{動作係數} = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{i_A - i_D}{i_B - i_A} \quad \dots \dots \dots \quad (29)$$

ヲ以テ示ス。

冷凍「サイクル」ニ使用スル作業物質即チ冷媒ハ次ノ要件ヲ具備スペキナリ。

- (i) 冷媒ハナルベク低壓力、高溫度ニテ液化スルヲ可トス。
- (ii) ナルベク低溫度ニテ且大氣壓ニテ蒸發シ潜熱大ナルモノヲ可トス。
- (iii) 安價ニシテ操作中分解セズ惡臭有毒ナラザルコト。
コレラニ適當スルモノガ NH_3 , SO_2 , CO_2 ニシテ艦船用トシテハ廣ク CO_2 ヲ用フ。又鹽化「メチル」 CH_3Cl , 「デクロル・メタン」 CH_2Cl_2 等ハ小型機械ニ用ヒラル。

要項

内火機關ノ「サイクル」:

(a) 「オットー・サイクル」

等壓吸氣、斷熱壓縮、等積燃燒、斷燒膨脹、等積排氣及等壓排氣ニヨリテ四行程ヲ完了ス。

吸氣ハ空氣ト燃料トノ混合氣體ナリ。

點火器ヲ用ヒテ點火ス。

$$\text{効率 } \eta = 1 - \frac{1}{\rho^{\gamma-1}}, \text{ ココニ } \rho^{\gamma-1} = \left(\frac{v_A}{v_B}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_B}{T_A}.$$

(b) 「ディーゼル・サイクル」

等壓吸器、斷熱壓縮、等壓燃燒及膨脹、斷熱膨脹、等積排氣及等壓排氣ニヨリテ四行程ヲ完了ス。

吸氣ハ空氣ノミニシテ、燃料ハ等壓燃燒過程ニ於テ噴入ス。

點火器ヲ用ヒズ、自然ニ發火ス。

$$\text{効率 } \eta = 1 - \left(\frac{1}{\rho}\right)^{\gamma-1} \frac{\sigma^{\gamma}-1}{\gamma(\sigma-1)} \text{ ココニ } \rho = \text{壓縮比}, \sigma = \text{縮切比},$$

、 蒸汽ノ性質：—顯熱，潛熱，濕潤（飽和）蒸汽，（乾燥）飽和蒸汽，過熱（乾燥）蒸汽，乾度，總熱量，「エントロピー」，「エンタルピー」，內部「エネルギー」，蒸發係數，蒸發當量。

蒸汽ノ斷熱膨脹：— $p v^n = \text{一定} \begin{cases} n=1.3 & (\text{過熱蒸汽}), \\ n=1.035+0.1x & (\text{飽和蒸汽}) \end{cases}$

$$\text{仕事 } W = i_1' - i_2' + x_1 L_{i1} - x_2 L_{i2}.$$

但シ，濕潤蒸汽ガ乾度 x_1 ヨリ x_2 トナルマデ斷熱膨脹ス。 i_1', i_2' ハ前後ノ狀態ニ於ケル水ノ「エンタルピー」（含熱量）即チ顯熱ノ値ニシテ， L_{i1}, L_{i2} ハ前後ノ溫度ニ於ケル内部潜熱ナリ。

蒸汽機関ノ「サイクル」：「ランキン・サイクル」：—

断熱壓縮ニヨリ給水ヲ罐ニ給入（AB），罐ニテ等壓加熱（BC），〔過熱器ニテ等壓加熱（C'C），〕原動機内ニテ断熱膨脹（CD），復水器（凝結器）ニテ等壓冷却（DA）ニヨリテ一「サイクル」ヲ完了ス。

$$\text{効率 } \eta = 1 - \frac{x_D L_D}{i_C'' - i_B + \int_{t_C'}^{t_C+t_s} c_p dt}.$$

但シ x_D, L_D ：D 狀態ノ乾度及潜熱，

$i_C'' : t_C^{\circ}\text{C}$ ニ於ケル蒸氣ノ「エンタルピー」（含熱量）。

$i_B : B$ ニ於ケル水ノ「エンタルピー」（顯熱），

$$\int_{t_C'}^{t_C+t_s} c_p dt : \text{沸點 } t_C^{\circ}\text{C} \text{ ヨリ更ニ } t_s^{\circ}\text{C} \text{ ダケ蒸氣ヲ過熱}$$

スルトキノ「エンタルピー」（熱量）ノ增加

〔注意〕 汽罐内ノ加熱ハ常ニ等壓ナレバ

$$di = du + pdv + vdp = du + pdv = \delta q$$

ニシテ，「エンタルピー」ノ變化ハ熱量ノ變化ニ等シ，

冷凍「サイクル」：蒸氣壓縮冷却式：—

壓縮箇内ニ於ケル蒸氣ノ斷熱壓縮（AB），凝結器内ヘ等壓壓縮（BD），絞リ膨脹（DE），蒸發器内ノ等壓膨脹（EA）{ココニテ冷凍作用ヲナス} ニテ一「サイクル」ヲ完了ス。

$$\text{動作係數} = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{i_A - i_D}{i_B - i_A}.$$

練習問題

1. 空氣ヲ作業體トスル「オットー・サイクル」ニ於テ $T_c = 2000^{\circ}\text{K}$ ，
 $T_A = 300^{\circ}\text{K}$ ，壓縮比 $\rho = 5$ ， $\gamma = 1.41$ ナルトキ，ソノ効率 η 及溫度 T_B, T_D ヲ求メヨ。 答 $0.483, 580^{\circ}\text{K}, 1034^{\circ}\text{K}$ 。

2. 5°C ノ水 2 施ニ壓力 9.1 kg/cm^2 乾度 0.8 ノ濕潤蒸汽ヲ吹キ
 コミ 35°C ニ溫メントス。蒸氣ノ量幾何ヲ要スルカ。
 （蒸氣表ヲ用ヒヨ）

答 113.2 kg

3. 壓力 19.5 kg/cm^2 ニ於テ毎分 100 kg ノ過熱蒸氣ヲ釀成スル
 罐アリ，過熱蒸氣ノ溫度 230°C 給水溫度 25°C ナルトキ蒸發當量及蒸發係數ヲ求メヨ。但シ水蒸氣ノ c_p ハ 0.48 トス。

答 係數 $12., 120 \text{ kg/分}$ 。

4. 壓力 7 kg/cm^2 ノ乾燥飽和蒸氣 1 kg ヲ壓力 2 kg/cm^2 マデ断熱膨脹セシムルトキノ外部仕事ヲ求メヨ。
 （先づ「エントロピー」ノ變化セザルコトヨリ膨脹後ノ乾度ヲ求メヨ）。 答 $(x=0.92) 202 \text{ kg-m}$.

5. 最高壓力 21 kg/cm^2 ，排出壓力 0.15 kg/cm^2 ニテ働ク「ランキ

ン・サイクル」ノ効率ヲ求メヨ。同一溫度ニ働く「カルノー・サイクル」ノ効率ト比較セヨ。

(最初壓力ニテ乾燥、飽和蒸氣マデ熱セラルモノトシ、又A,Bノ溫度ハ同一ト略算セヨ)。

答 「カルノー・サイクル」0.33、「ランキン・サイクル」0.29。

注意：實際ノ機械ニツキテ、實驗結果ニヨル熱効率ヲ擧グレバ次ノ如シ。

機械ノ制式	實際ノ熱効率
蒸汽機械	10—15%
輕油機械	16—20%
瓦斯機械	20—25%
「ディーゼル」機械	30—35%

第一表

飽 和 蒸 汽 表 (一部分)

溫 度 t °C	度 T °K	飽和壓力 p_s kg/cm²	比體積 v' m³/kg	エントルビー		エントロピー	
				i'	i''	$L = i'' - i'$	ϕ'
0	273.2	0.006225	0.001000	206.4	0	596.22	596.22
5	278.2	0.008888	0.001000	147.2	5.01	598.49	593.48
10	283.2	0.012509	0.001000	106.46	10.02	600.75	590.73
15	288.2	0.017374	0.001001	77.99	15.02	603.01	587.99
20	293.2	0.023825	0.001002	57.84	20.01	605.27	585.26
25	298.2	0.03228	0.001003	43.40	25.01	607.52	582.51
30	303.2	0.04326	0.001004	32.93	30.00	609.76	579.76
35	308.2	0.05733	0.001006	25.24	34.99	611.99	577.00
40	313.2	0.07521	0.001008	19.55	39.98	614.22	574.24
45	318.2	0.09772	0.001010	15.23	44.97	616.43	571.46
100	373.2	1.0332	0.001043	1.674	100.4	639.31	539.27
115	448.2	9.100	0.001120	0.2163	176.9	662.1	483.52
130	453.2	10.224	0.001127	0.1936	182.2	663.1	480.9
145	458.2	11.455	0.001134	0.1736	187.5	664.1	476.6
160	463.2	12.798	0.001141	0.1561	192.8	665.0	472.2
175	468.2	14.263	0.001148	0.1407	198.1	665.8	467.7
200	473.2	15.856	0.001156	0.12702	203.5	666.5	463.0
210	478.2	17.584	0.001164	0.11492	208.9	667.1	458.2
215	483.2	19.456	0.001172	0.10414	214.4	667.7	453.3
220	488.2	21.476	0.001181	0.09457	219.8	668.1	448.3
	493.2	23.658	0.001190	0.08559	225.4	668.5	443.1

第二表 蒸汽性質表 (Knoblauch-Raisch-Hausen に據る) (一部分)

壓力 k _E /cm ² (絕對)	溫度 °C	絕對溫度 °K	比體 m ³ /kg	飽和蒸汽 密度 kg/m ³	飽和水 密度 kg/m ³	含水量 v''	潛熱 L	外部潛熱 L _e kcal/kg	內部潛熱 L _i kcal/kg	10 エントロピー S kcal/°Ckg	11 飽和水 kcal/kg	12 飽和蒸氣 kcal/kg	13 エントロピー S kcal/°Ckg	14 壓力 k _E /cm ² (絕對)
						v'	v''-v'	v''(v''-v')	L-L _i	φ'	φ''	L/T	P	
0.10	45.44	318.54	14.9584	0.066852	45.4	617.2	571.8	35.04	536.8	0.1540	1.9490	1.7950	0.10	
0.15	53.59	326.69	10.2172	0.097874	53.6	620.7	567.1	35.90	531.2	0.1792	1.9154	1.7362	0.15	
0.20	59.66	332.76	7.79821	0.12823	59.65	623.35	563.7	36.53	527.2	0.1976	1.8918	1.6942	0.20	
0.25	64.56	337.66	6.32508	0.15810	64.5	625.4	560.9	37.03	523.9	0.2123	1.8736	1.6613	0.25	
2.0	119.61	392.71	0.90221	1.1084	120.0	646.9	526.9	42.26	484.6	0.3643	1.7062	1.3419	2.0	
2.5	126.78	399.88	0.73201	1.3661	127.3	649.3	522.0	42.81	479.2	0.3827	1.6881	1.3054	2.5	
3.0	132.87	405.97	0.61698	1.6208	133.5	651.2	517.7	43.28	474.4	0.3981	1.6735	1.2754	3.0	
3.5	138.18	411.28	0.53375	1.8735	139.0	652.8	513.8	43.67	470.1	0.4114	1.6610	1.2496	3.5	
4.0	142.91	416.01	0.47082	2.1240	143.8	654.2	510.4	44.01	466.4	0.4231	1.6501	1.2270	4.0	
4.5	147.19	420.29	0.42159	2.3720	148.3	655.4	507.1	44.33	462.8	0.4336	1.6405	1.2069	4.5	
5.0	151.10	424.20	0.38177	2.6194	152.3	656.4	504.1	44.59	459.5	0.4431	1.63185	1.1887	5.0	
5.5	154.71	427.81	0.34889	2.8663	156.0	657.3	501.3	44.81	456.5	0.4519	1.6240	1.1721	5.5	
6.0	158.67	431.17	0.32139	3.1115	159.5	658.2	498.7	45.02	453.7	0.4600	1.6168	1.1568	6.0	
6.5	161.21	434.31	0.29796	3.3562	162.8	657.9	496.1	45.20	450.9	0.4675	1.6101	1.1426	6.5	
7.0	164.16	437.26	0.27780	3.5997	165.8	659.5	493.7	45.37	448.3	0.4745	1.6039	1.1294	7.0	
20.0	211.39	484.49	0.10150	9.8522	215.9	666.2	450.3	47.00	403.3	0.58245	1.51185	0.9294	20.0	
21.0	213.85	486.95	0.09675	10.336	218.6	666.3	447.7	47.01	400.7	0.58785	1.5073	0.91945	21.0	
22.0	216.24	489.34	0.09241	10.821	221.15	666.4	445.25	47.01	398.2	0.5931	1.50295	0.9098	22.0	
23.0	218.53	491.63	0.08847	11.303	223.6	666.5	442.9	47.03	395.9	0.59815	1.4989	0.90075	23.0	
24.0	220.75	493.85	0.08485	11.786	226.1	666.65	440.55	47.03	393.5	0.6030	1.4950	0.8920	24.0	

(西廣一四)