

所(例ば周圍の空氣)在りて其溫度を不變ならしむと假定す。初に棒は何等外力が之に作用せざるに其占め得る状態に在るものとす、之を自然状態と名くべし。今吾人が棒の自由端に於て長さに直角に力を作用し、之に彎曲を生せしむ。是に於て急に大なる力を作用せしめずして、甚小なる力を以て始め、徐々に之を増加せしむれば、棒は各瞬時に於て平衡状態に在り、即ち其瞬時に作用せる力の影響に依りて永續的に成立し得べき状態に在りと云得、即ち變形は可逆的に生せしめらる。

結局吾人は或仕事 ψ をなしたりとす、然れば棒が徐々に其自然状態に復歸せば同大の仕事 ψ を棒は爲し得べし。此状態を零状態(二四六節)として選めば、彎曲せる棒の自由エネルギーは ψ なりとすべし。區別の爲に之を變形の自由エネルギーと名け得。

り) 彎曲を生じたる力を急に止むれば、物體は自然位置の周圍に振動す。抵抗が全く存在せざれば此運動は終に止ることなし、經過の間に全自由エネルギーは不變なるべし。自然状態に達したる瞬時に於ては變形の自由エネルギーは實に消滅せり、然れども棒は其(可視の)運動に依りて或運動エネルギーを有せり、即ち自由エネルギーの或他の形を有す、其大きさが失はれたる變形の自由エネルギーに等しきは證明し得。

之を證明する爲に次の循環過程を考ふ。棒が前述の仕方にて自然状態に至り、運動エネルギー E を得たるに、急に之をして仕事 E をなさしめて此エネルギーを引去る。然る後徐々に力を増加して物體を變形状態に戻せば、吾人は仕事 ψ をなし、棒は仕事 $-\psi$ をなす。今等溫的循環過程を完結し、凡てを反對の方向に起し得とせば全仕事は零に等しからざるべからず。是よりして $E - \psi = 0$ 即 $E = \psi$ を得。

り) 尙説明の爲に次の注意をなす。一切の熱現象を省略し得て(故に又熱貯蓄所に就ても何等云ふ所なし)、又棒が全體として觀察して静止に在るとき諸微部分は一定の位置を有し、夫等が或媒質を通じて相互に作用せる引斥の諸力が外力と釣合に在りとすれば、彎曲せる棒は或位置エネルギーを有し、又振動に依りて此位置エネルギーが運動エネルギーに並に其逆に交互に遷移すと云得べし。既に一四四節に注意せる如く此見方は恐らく多くの固體に於ては眞理より遠からざるべきも全然嚴密に正確には非ず。故に現象の機關に深く立入らず、單に變形體のエネルギーと云ふ方一層正確なり。第二章の始に於ては然かせり。又其所に於て、一物體より他の物體に於ける熱の遷移に就て述べざりし故に、暗に變化が漸熱的に行はると假定せるものなり。此の如ければ變形に於て用ゐたる仕事は物體のエネルギーの増加に等しく、且つ振動的運動に於ては内部エネルギーと運動エネルギーとの和が不變なりと云得(一一七節)。

自由エネルギーに關する定理は尙他の場合にも適用す、即ち尙一度等溫的變化に就て記すべし。棒を不變溫度に於て彎曲すとせば、是に於て物體內に存在せるエネルギーは吾人の爲したる仕事に等しき大きさを増加せりと云得べからず、即ち或熱が貯蓄所に與へられ或は是より受入れらるべし(此場合に變化が漸熱的に起れば溫度は變化すべし)。同様に、振動的運動に於ては棒自身の全エネルギーが不變なりと云得べからず。又此場合に熱は棒より貯蓄所に又其逆に遷移すべし。然れども第一に此場合に於て棒と貯蓄所との有するエネルギー總體の不變、並に第二に自由エネルギーに關する諸法則の正確なるに就ては確認し得。

是に於て特に注意すべきは、是等法則は力學に述ぶる位置エネルギーに關するものに、形に於て一致せることなり。位置エネルギーが振子の平衡位置に於て最小なると同様に、前述の棒が容積の變化に依て得る凡ての状態の中にて自然状態の特徴は、自由エネルギーが是に於て他の凡てのに比し最小なるに在り。振動せる振子の全エネルギーの不變は振動せる棒の全エネルギーの不變と相似せることも直に明なり。其他振子に於ても亦(二四六節)自由エネルギーに就て述ぶるを得。

d) 然れども第二章に於てエネルギーの全量に就て學びたる定理の如きは一般に自由エネルギーには適用せず。後者は系が仕事をなせるとき減少するのみならず、又之を爲さざる多くの場合に於ても減少す。此の如き、之を自由エネルギーの「無用」なる減少(エネルギーの「散逸」)と云得べきは多くの不可逆的現象に於て觀察せらる。

第一の例として再び彈性的棒を取るべし。實際には其振動は種々の抵抗に依りて鈍められ、斯して最初に存在せる變形の自由エネルギーは失はる。同様に、可視の運動が摩擦に依りて消失する毎に自由エネルギーは減少す、何となれば後者に算入すべき元來の運動エネルギーが消滅すればなり。

又二四六節に觀察したる氣體量に於て自ら仕事をなす事なくして自由エネルギーが減少する實驗を行ひ得。即ち氣體が真空空間に侵入せる場合にして、是に於ては溫度は既知の如く(二二九節)不變なるべし。故に膨脹の前後に於ける自由エネルギーを比較し得。實驗に依れば氣體は等溫的並に可逆的膨脹に依りて容積 V (二四六節)を占むれば仕事をなすに最初よりは不適當となるを知る。是が

エネルギー保存の原則に何等矛盾せざるは容易に知り得。即ち諸物體の一系の全エネルギーが不變にして、然かも能く其の吾人に利用の點に於て減するを得べきなり。

自由エネルギーが益減少せんと傾くは多くの現象に於て示さる、夫に就て茲に詳論し能はざれども、就中一物體が或る仕事をなせば屢其自由エネルギーは此仕事に相當するより以上減少す。系に依りて又系の上にも仕事がなされざれば、一般に不可逆的變化に於て、例ば不變溫度の下に經過して(二三五節)平衡状態が得らるゝものゝ如きに於ては、自由エネルギーは減少す。平衡状態自身に於ては自由エネルギーは極小なり、是れ物理的並に化學的平衡に於ける觀察に屢應用せらるゝ一定理なり。

終りに自由エネルギーに與へたる定義に就て尙一言すべし。定義に於て、系が實際に現在せる状態より零状態に可逆的に移れるときに系が爲し得べき仕事と云へり。「可逆的」と云ふ制限が必要なり、何となれば他の仕方に於て移行けば全然異なる仕事を爲すべきが故なり。氣體を最初真空なりし空間に擴がらしめ V なる容積に膨脹せしめ得、此場合には全く何等の仕事をなさざるなり。

又等溫的變化に就て云へる所以は所與の定義に基き物體が同溫度を有せる諸状態に就てのみ自由エネルギーの値を比較し得べきが故なり(尙二五三節を參照)。

二四八 カルノーの循環過程 (Carnot's Cyclic Process.)

今再び、循環過程に於て作業物體が不同の二溫度を占むる場合に就て論ずべし。氣體のみならず、又他の物體に於ても此の如き循環過程は二個の等溫的並に二個の斷熱的變化に依りて合成せられ得。此場合に之をカルノーの循環過程と稱す、此物理學者が始て(一

八二四年)此の如き變化の循環の觀察よりして重要なる結果を導きたるが故なり。

例ば垂直に吊されたる一の針金を考へ、是に張力を作用せしめ、其張力を調整し、始に針金を等溫的に延長せしめ、次に延長を斷熱的に繼續し(其間に溫度は變ず)、然る後之に等溫的收縮を與へ、最後に斷熱的收縮に依りて再び最初の状態に至らしむるものとす。是に於て結局或仕事がなされ得。下端の運動を節動輪に傳へ、或仕方にて適當なる瞬時に於て針金を自動的に熱貯蓄所と結合し、又之を離すとせば其仕事を實際に用ゐ得。

然れば茲に蒸汽機關と同様に一の熱機關と稱し得べき装置を得。此の如きカルノー循環過程をなす機關は凡て他の作業物體に就ても亦同様に考ふるを得。

二個の熱貯蓄所を R_1 及 R_2 と名け、其絶對溫度を T_1 及 T_2 とし、又 $T_1 > T_2$ とす。

又諸變化は極て徐々に進行し、作業物體は一熱貯蓄所と接觸せしめらるゝ前、先づ斷熱的變化に依りて此貯蓄所の溫度を占むるものと假定す。然れば循環過程は一方向にも又他の反對方向にも經過し得べし。

是等二方向の一に於て——之を第一のと名くべし——循環過程が或る正の力學的仕事 A をなすとす。是に於て物體は常に或熱量 Q_1 を高溫度の貯蓄所 R_1 より取りて、或量 Q_2 を R_2 に與ふ。勿論 $Q_1 > Q_2$ なり。 $Q_1 - Q_2$ の差が即ち仕事に相當す。即ち仕事を爲すために熱量 $Q_1 - Q_2$ が用ゐられ、其間に Q_2 なる量が貯蓄所 R_1 より貯蓄所 R_2 に移りたるものなりと云ふを得。即ち、

カルノー循環過程に依りて、高溫度の貯蓄所より取りたる熱を悉く力學的エネルギーに轉ずるは不可能なり。此熱量の一部は再び熱として、實に低溫度の一物體(即ち R_2) の中に於て見出し得らるゝなり。

分數

$$m = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

は貯蓄所 R_1 より取りたる熱の幾部分が仕事をなすに用ゐられたるかを示す、之を循環過程の効率と名く。

數

$$n = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{1}{m} - 1$$

は力學的仕事に用ゐらるゝ 1 カロリーに對し R_1 の幾何カロリーが R_2 に移り行くかを示す。

循環過程が逆の方向、即ち第二の方向に經過せば、作業物體の仕事は負にして、即ち $-A$ なり、換言すれば外力が $+A$ の仕事を爲す。今貯蓄所 R_2 より熱量 Q_2 を取り、貯蓄所 R_1 に Q_1 の量を與へ、 Q_1 が Q_2 より大なりとす。即ち「第二の」方向に於けるカルノー循環過程に依り、熱量 Q_2 を低き貯蓄所より高き貯蓄所に移すは可能なり。然かも是が爲には外力が正の仕事を行はさるべからず。是に於て作業物體よりして消滅せるエネルギーの代りに熱が現る(即ち $Q_1 - Q_2$)、又此熱は遷移せるものと共に高溫度の貯蓄所の中に見出さるべし。

作業物體が第一の方向に於てカルノー循環過程をなせる如き熱機關を考へ得る如く、又第二の方向に循環過程の起る如き機關を考へ得。然れども第一の機關に於て節動輪の廻轉が作業物體の仕事に依りて加速せらるゝに、第二の機關に於ては節動輪がエネルギーを失

ふ、即ち外力に依りて運動せしめられざるべからず。

尙注意するは凡て實際に用ゐらるゝ熱機關は些少の變更を加ふれば通常と反對なる方向に進行せしめ得らるゝことなり。例ば二一二圖(376頁)の蒸汽機關に於ては圓筒が冷却器 Q に結付けられたるとき唧子は上方に行き、又圓筒が汽鐘 P と結付けられたるとき下方に行く様に装置し得。然れば機關は水蒸氣を冷却器より吸出して鐘に於て液化する唧筒となれり。

然れども是に於ては作用は完全に逆にはあらず。何となれば、容易に知り得る如く、今全く同一の状態が得られざればなり。是は二一二圖に示せる機關に於ては毎瞬時に平衡状態が存在せざることに關係せり。例ば高壓の蒸氣にて充せる圓筒 C を低壓の蒸氣を有せる冷却器と結合せしめば蒸氣は平衡に在らざるべし。

之に反してカルノーの循環過程は全く可逆的なり。

二四九 効率の大きさ (Magnitude of Efficiency.) 二個のカルノー循環過程は作業物體を異にすとも、高及低二温度を同様にせば同じ効率を有す。

是はクラウジウス(一八五〇年)が力學的熱理論(熱力學)に於て考察の出發點とせる次の原則より演繹せらる。

同時に尙他の變化起らざれば、低温度の一物體より高温度の一物體に熱を移すことは不可能なり。

此原則よりして上記の定理は次の仕方にて演繹せらる。

温度 T_1 及 T_2 に於けるカルノー循環過程二個が効率を異にし夫々 m_1 及 m_2 とす。然れば n (二四八節)の値は是等二個に於て不同にして n_1 及 n_2 とすべし。今 $n_2 > n_1$ なりと假定す。一熱機關

に於て第一の方向に第一の循環過程あり、第二の機關に於て第二の方向に第二の循環を經過せりと考ふ。兩機關が共通の節動輪を有し同じ熱貯蓄所 R_1 及 R_2 を備ふるものとす。然れば節動輪のエネルギーは第一の機關に依りて増大せられ、第二のに依りて減少せしめらる。作業物體の量は機關の一が恰も他の運動に依りて要せらるゝ丈の仕事を行し得る様に之を選び得べし。然れば一機關が恰も他機關を運轉し得、即ち全體として見れば熱は力學的エネルギーに轉せられず、又其逆もなきなり。

今第一の機關に於て R_1 より取りたる a カロリーが用ゐらるれば、第二機關は同量の熱を此貯蓄所に戻す。然れども第一の循環過程に於ては其他に $n_1 a$ カロリーが R_1 より R_2 に移る、又第二過程に於ては $n_2 a$ カロリーが R_2 より R_1 に移る。 $n_2 > n_1$ なる故に、結局或熱量、即ち $(n_2 - n_1)a$ カロリーが低き貯蓄所より高き貯蓄所に移るべし、是はクラウジウスの原則に矛盾す。

同様なる推論に依りて第一の循環過程を第二の方向に、又他過程を第一の方向に起らしむとせば n_2 が n_1 より小なるを得ざるを證し得。即ち $n_1 = n_2$ ならざるべからず、従て $m_1 = m_2$ なり。

今氣體の性質よりして、第五章に論じたる性質を有せる氣體を以てカルノーの循環過程をなさしむれば、効率は

$$m = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \dots \dots \dots (1)$$

なる値を有するを知り得べし、茲に T_1 及 T_2 は絶対温度なり。故に又他のカルノー循環過程に於て凡て如何なる物體が用ゐらるゝとも、効率は此値を有す。是よりして

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

或は

$$Q_1 : Q_2 = T_1 : T_2 \dots\dots\dots(2)$$

を得、重要な推論に導く一方程式なり。

範式 (1) を氣體に就て演繹する爲に比例式 (2) を證明すべし。此爲に、等温的膨脹に於て内部エネルギーが變化せざること(二二九節)、從て受入れたる熱は爲したる仕事に相當することを注意すべし。即 ABCD (二一三圖) が此循環過程を表はせば

$$\text{面積 } ABba : \text{面積 } DCcd = T_1 : T_2 \dots\dots\dots(3)$$

なるを證明せざるべからず。

EF を以て AB より無限小の距離に於て引きたる等温線とし、 T_1 よりも無限小丈低き温度 T' に相當するものとす。AB 及 EF の間に任意の斷熱線 GH を引き、G 及 H の状態に於ける容積及壓を比較す。容積及壓の積は絕對温度に比例す、之を RT にて表はし得べし、 R は常數なり。之を G 及 H の状態に應用せば

$$Og \times gG = RT_1 \dots\dots\dots(4)$$

及

$$Oh \times hH = RT' \dots\dots\dots(5)$$

を得。

又斷熱的膨脹 GH に於ける氣體の仕事は内部エネルギーの減少に等しきことを知る。今内部エネルギーは AB 全線に於て同じ値を有し、又 EF 線に於ても同様な故に、AB 及 EF 間の凡ての斷熱線に於て此仕事は同一値を有せざるべからず。此値を ϵ にて記すべし。然れば無限小の底邊 gh の帶 gGHh の面積は此底邊と gG との積と見得る故に

$$gh \times gG = \epsilon \dots\dots\dots(6)$$

(4) 及 (6) よりして $gh/Og = \epsilon/(RT_1)$ を得、即ち H 及 G に於ける容積の比 Oh/Og に就て次の値を得

$$\alpha = 1 + \frac{\epsilon}{RT_1}$$

此値は AB 線上の G の位置に無關係なり。又 (4) 及 (5) よりして hH/gG なる壓の比を β にて表せば

$$\alpha\beta = \frac{T'}{T_1}$$

故に β は G の位置に無關係ならざるべからず。即ち凡ての横坐標を 1 と α との比に、又凡ての縦坐標を 1 と β との比に減少せば圖形 $aABb$ を $eEFf$ に移し得。然れば面積は 1 と $\alpha\beta$ との比に變ず。是よりして

$$\frac{\text{面積 } eEFf}{\text{面積 } aABb} = \frac{T'}{T_1}$$

を得。AB 及 DC の間に無限に多數の等温線を引き、夫々無限小の差にて減ぜる温度に相當すと考へ、又是等の二個相次げる線に上述の結果を應用せば容易に比例式 (3) を得べし。

二五〇 不可逆的循環過程に於ける効率 (Efficiency of Irreversible Cyclic Process.)

熱貯蓄所 R_1 及 R_2 を有し、不可逆的なる一循環過程を考ふ、例ば二一二圖の蒸汽機關に起る如き循環過程なり。是に於て熱が力學的工作に用ゐらると假定し、効率を m_1 にて記す。是に數 $n_1 = (1/m_1) - 1$ 屬す。今此循環を前節の始に述べたる仕方にて可逆的循環過程と連結し、後者の効率を m_2 にて記し、又 $n_2 = (1/m_2) - 1$ と置く。前節に用ゐたる推論に依りて n_1 は n_2 より小ならず、從て m_1 は m_2 より大なるを得ざることを證明し得。然れども m_1 の値が m_2 より小にして、即ち $(T_1 - T_2)/T_1$ より小なることは除外せられず、又實に實際の(即ち完全に可逆的ならざる)熱機關の効率は此分數より多少小なることは實驗の示す所なり。此分數は決して完全に到達するを得ざる一の極限なりと見るべし。

一蒸汽機關に就て其達し得る最高の効率を表はせる分數 $(T_1 - T_2)/T_1$ を計算せんとせば T_1 は火爐の温度ならずして汽鐘内の水の温度なりとすべきを知るべし。此温度は蒸汽の張力を定む

火爐が十分に大なる熱容量を有し、且十分速に熱を水に與へ得とすれば之を以て T_1 温度の熱貯蓄所とすべし。

出來得る丈高き効率を得るには如何にすべきかは、前述に依りて明なり。第一に、汽鐘は出來得る丈可逆性に近からざるべからず。第二に、 T_1 を出來得る丈高く又 T_2 を出來得る丈低くなす様に求めざるべからず。(効率を $1 - T_2/T_1$ と記し得)。如何なる作業物體を用ゐるべきかは種々の商量に關係す、例ば如何なる物體が最も高温度に於ける加熱を容すかの如きなり。然れども今之を除外せば、理論的に何故に一物體が他の物體よりも有利なるべきかに就ては何等の根據存せざるなり。

二五一 任意の循環過程 (Arbitrary Cyclic Process.)

凡ての循環過程に就て、若し唯作業物體が(今之を M と名く)、毎瞬時に於て其凡ての部分が一温度 T を有すと云ふ條件を満足すれば之に適用せらるべき重要な一定理あり。其温度は或仕方に於て恐らく絶えず變化し得、全く何等平衡状態にあらざる種々の状態が互に繼續すべし。一般に變化の間に或熱量が受入れられ又は放出せらるべし。受入る、熱を正號にて、放出する熱を負號にて記すべし。

此循環過程を無限小の経路に分ち、其一に於て受入る、熱量、無論無限小なるもの、之を Q と名く。然れば前述の定理は代數和

$$\sum \frac{Q}{T} \dots \dots \dots (7)$$

を全循環過程に擴ぐれば正なるを得ずと云ふに在り。

之を證明するには、 M が受入るべき熱量を凡て同一の熱貯蓄所 K より取り、此熱貯蓄所が或温度 θ を有し、又 M が放出すべき熱量も亦此貯蓄所に導くとすべし。毎回補助物體例ば一氣體量を用ゐてカルノー循環過程を経過せしめ、物體 M 並に貯蓄所 K に、先に(二四八節)貯蓄所 R_1 及 R_2 に與へたる如き役目をなさしむとせば前述の過程を可逆的に爲し得。然れば物體 M が温度 T を有するとき是に正或は負の熱量 Q を與ふる爲には K よりして熱量

$$e \frac{Q}{T}$$

を取らざるべからず。斯くして全循環過程が經過せらるれば K よりして消滅する熱量は

$$\theta \sum \frac{Q}{T}$$

なり。

結局、物體 M にも、又氣體量にも作用せる間毎回何等變化あらず。即ち(7) が正なりとすれば、全作用は K よりして或熱量が消滅し、悉く力學的エネルギーに變じたりと云ふ外他の結果あらざるべし。然れども之を不可能とすべき十分の理由あり。

特別の場合に物體 M の循環が可逆的なれば式(7)は決して負の値を有せざるべし。即ち凡ての變化を逆にせば熱量は凡て符號を變じ、即ち和 $\sum(Q/T)$ は始に負なりしならば今正の値を占むべし、然れども其不可能なるは既に證明せり。故に可逆的循環過程に於ては

$$\sum \frac{Q}{T} = 0$$

なる外あらず。簡單の爲に、物體の絶對温度にて、其の受入又放出したる熱量を除したる數量を改算したる熱量と名くれば、前述の結果は次の如く云得。凡ての可逆的循環過程に於ては導入したる改算熱量の代數和は零に等し、

之に反して不可逆的循環過程に於ては又實に此和が負の値を有することあり得べく、實際に此の如きことは普通なるなり。其考察は茲には詳説し能はざれども、之を證明し得るなり。

二五二 エントロピー (Entropy.)

一物體の状態の變化を學ぶに其占め得べき凡ての状態中より一を選びて他の凡てを之と比較するを得。今物體を此一状態よりして可逆的の略にて状態 A に移行行かすむれば、此爲に導入すべき改算熱量の和は全然一定の値を有し、此の移行の如何なる路に起るとも同一に、即ち其中間の如何なるにも關せざることを證明し得。例ば 0° の水一瓦を 100° の飽和水蒸氣に移らしむるには始に 0° より 100° に熱し、然る後蒸發せしめ、或は又始に 50° に熱し、然る後水を蒸發せしめ、終りに蒸氣を 100° に至らしめて之を得べし、但容積は結局蒸氣を飽和せしむる様に整ふるものとす。凡て是等の路に於て $\sum(Q/T)$ は同一値を有せざるべからず。

此定理の證明は次の仕方にて得。ηを以て状態 N 及 A 間の或る一の路に於て導入せる改算熱量の和とし、η' を以て他の路に於ける同様の和とす。然れば物體を第一の路にて状態 N より A に移らしめ、之を他の路にて最初の状態に戻しむれば、可逆的變化の一循環過程を得、是に就ては $\Sigma(Q/T) = 0$ ならざるべからず。然れども此循環過程の第一の部分に於て $\Sigma(Q/T)$ は η の値を有し、第二の部分に於ては値 -η' を有す。故に $\eta - \eta' = 0$ 即ち $\eta = \eta'$ ならざるべからず。

此結果の意味を明にする爲に、暫く古き理論の下に、熱を物質なる様に見るとすべし。此見方より出發せば勿論物體は状態 A に於ては状態 N に於けるよりも一定の熱量を多量に有すること、即ち又移行が如何に起るとも一定量の熱の導入が必要なることを假定せざるべからず。然るに熱は失はれ又生ぜられ得べき故に上述は正確ならず、然れども可逆的變化に觀察を限れば改算熱量の和に就て、上に熱量自身の和に就て云へることを述べ得。

物體を A 状態に至らしむるに之に導入せざるべからざる改算熱量の和を此状態に於けるエントロピーと名く。此定義よりして次の如く演繹し得。

- a) 任意可逆的變化(「循環過程」ならざる)に於てエントロピーの増加は導入せられたる改算熱量の和に等し。
- b) 即ちエントロピーは可逆的斷熱的膨脹或は壓縮に於ては變化せず。
- c) 氣體の等溫的膨脹は熱の導入を要するが故に一定溫度に於ては氣體のエントロピーは容積大なる程大なり。

二五三 不可逆的變化に於ける法則 (Rules for Irreversible Changes.) 一系が或不可逆的なる諸變化 P の一順をなし、状態 A より状態 B に移りたりと假定すべし。

$$\Sigma \frac{Q}{T}$$

を以て導入せる改算熱量の和とす。系が別に又可逆的變化の一順 P' をなし、状態 B より状態 A に戻りたりとす。斯して不可逆的一循環過程を得。P' の變化に於ては導入せる改算熱量の和は (二五二節 a)

$$\eta_a - \eta_b$$

なり、η_a は状態 A に於ける、η_b は状態 B に於けるエントロピーを表はす。此循環過程に於ては上來屢述べたる和は即ち

$$\Sigma \frac{Q}{T} + \eta_a - \eta_b$$

なり。

是は負の値を有せざるべからず、即ち

$$\Sigma \frac{Q}{T} + \eta_a - \eta_b < 0 \dots \dots \dots (8)$$

ならざるべからず、是は不可逆的變化 P 並に始と終との状態にのみ關する量を有する一定理なり。

此定理を二三の特別の場合に應用すべし。

- a) 變化 P が斷熱的に經過すれば、(8) に於ける第一項は消滅す、即ち

$$\eta_a < \eta_b$$

なり。

即ち凡て熱の出入なき不可逆的變化に於てエントロピーは増加す。此定理は全物質界を一系と見て應用し得べし。是に依りて此章の根本觀念を短く、自然の諸現象に於ては一定の方向の特に優先なるものありと表し得べし。

- b) 變化 P が等溫的に起れば、(8) に於ける第一項の代りに

$$\frac{1}{T} \Sigma Q$$

と書き得。今 W を以て物體が爲せる仕事とし、ε_a を状態 A に於けるエネルギー、及 ε_b を状態 B に於けるエネルギーとす。然ればエネルギー保存の法則に依り、熱量を仕事單位にて表はせば

$$\Sigma Q = \epsilon_b - \epsilon_a + W$$

なり。故に常數 T にて乗すれば (8) の不等式は

$$(\epsilon_b - T\eta_b) - (\epsilon_a - T\eta_a) + W < 0 \dots \dots \dots (9)$$

諸變化が等溫的なるのみならず、又外の仕事なしに起れる場合に於ては

$$\epsilon_b - T\eta_b < \epsilon_a - T\eta_a \dots \dots \dots (10)$$

物體の各状態に於てエネルギー ε, エントロピー η 並に函数

$$\epsilon - T\eta \dots \dots \dots (11)$$

を考察し得。今此函数は等温的不可逆的變化に於ては外界への仕事なくして減することを示す、即ち二四七節 d に於て自由エネルギーの性質として學びたる性質を有す。實に(11)を自由エネルギーと定義せば先の所述と一致すべし。可逆的變化に於ては(9)に於ける不等式の記號は等式の記號にて置換せられざるべからず、即ち物體の爲せる仕事 W は $\epsilon - T\eta$ なる量の減少に等しきに依りて之を知るべし。

第七章

固體の性質 (Properties of Solid Bodies.)

二五四 固體の膨脹及壓縮 (Expansion and Compression of a Solid Body.) 第三章に於ては固體の大き及形狀の受くる變化に就て省略せり、今茲に此變化に就て述ぶべし。是に關する分子論の觀念に就ては氣體の理論に於けるよりは僅に用ゐることゝすべし。固體は小微部分より合成せられ、夫等が相互に作用せる力の影響に依りて一定の平衡位置の周りに振動し、温度高き程其速度大なりと考へ得。然れども諸現象に就て此の如き一般なる假像より以上未だ是に關し甚だ深く知る所あらざるなり。

茲に考察する最簡單なる形狀の變化(變形)は棒の長さの増大(延長)にして、棒の兩端に長さの方向に作用せる相等しき二力に依るもの、或は、結局同じ事なるも一端を固定し、他端に力を作用せるに依るものなり。然れば各斷面に沿ふて是等二力の何れもに等しき張力あるを既に知れり(一六八節り)。又延長に關しては餘り大ならざる力に於ては延長が力に比例することを知る。其他延長は棒の長さ、斷面及物質の種類に關係す。延長は長さに正比例し、斷面に反比例す、是は簡單なる推論にて證明し得。即ち一棒を思考

上一平面にて長さに直角に二等分せば、断面に於ける力に依り各半分は棒全體と同大の延長力に働かるべし。然れども各半の長さの増加は棒全體の、二分一なり。

之に反して、棒が二個より成れりとし、各が二分一大の断面を有すとせば、各部分は二分一の延長力に作用せらると云ふを得。故に延長は此兩半の一が全延長力にて延長せられしもの、二分一に等しきなり。

P を延長力、 l を最初の長さ、 s を断面、 u を長さの増加とせば、上記の法則は次の範式に綜合せらる。

$$u = C \frac{Pl}{s} \dots\dots\dots(1)$$

此中、 C は各物質に就て一定の値を有す。此常数が知らるれば、其物質より成れる棒が所與の力に基く延長を計算し得。

C の反數を弾性係數(或は弾性率)と名く、此係數を E にて記せば

$$u = \frac{1}{E} \frac{Pl}{s} \dots\dots\dots(2)$$

是に依り $s=1$ 及 $u=l$ なれば $P=E$ ならざるべからず、從て次の定義を得。弾性係數は單位の斷面積を有せる一棒を二倍の長さに延長せしむる力を與ふる數なり、但力と延長との間に甚大なる力に於ても亦小なる力に於けると同じ比が成立すとして云ふなり。

此定義よりして容易に方程式(2)を得べく、 u 、 P 、 l 及 s を測れば E を計算し得るは明なり。

本書の終の第二表に若干の物質に就て E の値を $C-G-S$ 系の單位にて表せり。

同じ表は又断面一平方糎の棒を切斷するに要する力をダインにて示せり。

記載せる數は種々の物質の性質を略ぼ定むるに用ゐらるゝのみなり。固体は適當の精工に依りて極て種々の状態に齎らすを得。例ば鋼の一片を熾熱にして急に冷却せしめば脆く且硬く、即ち之に傷け又鑄を用ゐるに困難となる。然れども徐々に冷却せば曲げ易く且つ軟かなり。同様な區別は他の物體にもあり。一固体の物理的常數が多少其以前の精工に依りて得らるゝ状態に關係するは一般の規則として見るを得。

此節に云へる形状の變化に就て尙注意せざるべからざるは、棒は之を延長せしむる力が一樣に端面に配布せられしときに於てのみ其の凡ての部分に於て一樣に變形せらるゝことなり。長さに比して細き棒に於ては力の作用せる仕方は餘り關係せず、然れども太き且短き圓棒に於ては端面の中心に作用せる力と此面上に配布せられたる力と其作用を全く異にす。

諸力が一樣に配布せらると云ふ假定に於て P/s を棒の每單位断面に於ける張力と名け得。又 $\frac{u}{L}$ は單位の長さの延長なり。範式(2)に依りて弾性係數は是等二量の比なり。

範式は又棒が其兩端に於ける二方に依りて受くる壓縮を計算するに用ゐらる。即ち觀察に依りて、棒に或延長を與ふる力は、其方向を逆にせば同大の短縮を生ずるを知る。

二五五 棒を長さの方向に延長し又は壓縮したるとき、其横の廣延の變化 (Change of Dimension of the Section of a Rod, which is

extended or compressed in the Direction of its Length.) 長さの方向に於ける延長は長さに直角なる各方向に収縮を伴ふ、又逆に長さの方向に於ける収縮は之に直角なる膨脹を伴ふ。是に依りて横の廣延が受くる其毎單位の長さの變化は棒の長さの毎單位長の變化に分數 μ を乗じて求め得らる、 μ は各物質に就て一定の値を有せり。多くの物體に於ては μ は $\frac{1}{4}$ と $\frac{1}{3}$ との間に在り。

即ち一の棒に於て長さが延長力に依りて $1+\delta$ 倍となりしならば、横の廣延は 1 と $1-\mu\delta$ との比に變化すべし。容積は $(1+\delta)(1-\mu\delta)^2$ 倍大となる、是に於て δ は普通甚小なる故 $1+(1-2\mu)\delta$ と記し得べし。

二五六 種々の方向に於ける同時の壓縮 壓縮性係數 (Simultaneous Compressions in different Directions. Modulus of Compressibility.) 任意の形の物體が全表面積上同大の法線壓力に働かるれば、凡ての廣延は同じ比に減少す、故に形は變せず。廣延の縮小並に容積の縮小は外壓力に比例す。外壓 1 に於ける單位容積の變化を表はす數を壓縮性の係數と名く。夫は簡單なる仕方にて廣延の縮小と關係せり。即ち廣延が 1 と $1-\delta$ との比に變せば、容積は 1 と $(1-\delta)^3$ との比、即ち 1 と $1-3\delta$ との比に變す。

理論的考察に依りて壓縮性の係數は前節の E 及 μ なる量よりして演繹し得。即ち

$$\frac{3(1-2\mu)}{E}$$

の式は一單位の容積が毎平方糎 1 ダインの壓力に依りて幾何縮小するかを示す。

之を證明するため稜 a, b, c なる直角平行面體を考ふ。 a 稜に直角なる二側面に外壓

p_1 並に b に直角なる側面に p_2 及第三の二側面に壓 p_3 を作用せしむ。物體が是に依りて占むる形を定むるに次の一般なる定理を用ゐ得。

一物體に種々の力が同時に作用し、各力極微の變形を生ずとせば、一點の移動は夫の各力個々の作用に依りて得る移動の合成(二七節の意味に於て)なり。物體內一線の延長は此線に各力個々が夫のみにて生ずる變化の代數和なり。二五四及二五五節に依りて毎單位面積の壓 p_1 に依りて a, b, c の諸稜は次の増加をなす

$$-\frac{p_1}{E}a, \quad +\mu\frac{p_1}{E}b, \quad +\mu\frac{p_1}{E}c$$

p_2 の壓に依りては

$$+\mu\frac{p_2}{E}a, \quad -\frac{p_2}{E}b, \quad +\mu\frac{p_2}{E}c$$

p_3 の壓に依りては

$$+\mu\frac{p_3}{E}a, \quad +\mu\frac{p_3}{E}b, \quad -\frac{p_3}{E}c$$

の増加あり。三個の壓が同時に作用せば稜は次の如くなる。

$$a - \frac{p_1 - \mu(p_2 + p_3)}{E}a, \quad b - \frac{p_2 - \mu(p_1 + p_3)}{E}b, \quad \text{等}$$

是により $p_2 = p_3 = p_1$ と置けば、容積の新値として

$$abc \left[1 - \frac{3(1-2\mu)}{E}p_1 \right]$$

を得、是に依りて壓縮性の係數として上記の値を得。

又液體量は其表面に作用せる法線壓力の影響に依りて平衡に在り得べし。此とき又内部に於て何處も同大の壓作用するは既に知れり。是は凡ての方向に一樣に壓縮せらるゝ固体に於ける場合なり。其任意一平面の兩側に在る部分は、互に此平面に直角に壓を作用し、其大きさは毎單位面積に於て外壓の大きさに等し。

之を應用して、一中空球が内側並に外側に於て、例ば或氣體に依りて、同大の壓を受くる如きもの變形を定め得。唯外側に於てのみ作用せる壓に依りては勿論容積は減少す、之に反して唯内側に於てのみ作用せる壓に依りては容積は増大すべし。是等の容積變化は薄き硝子球に於ては甚だ著しかるべし。今内側及外側に同大の壓 p

(毎単位面積に)作用せりとせば、容積は變化せざるべしと考へ得。然れども此考の正確ならざるは次の如くにして知るを得。

勿論壓を内側に如何なる仕方にて作用すとすも同一なり。思考上之を次の如くす、中空の空間内に同物質の核を入れ、是が恰も適合して硝子壁と共に唯一體をなすとすべし。今外側に壓 p 作用せば、内部に於ても亦何所にも同じ壓を生じ、壁に對して實際に兩側に於て同大の壓あるべし。凡ての廣延は壓縮性の係數より計算せられ得る比に減少す。即ち次の結論を得。

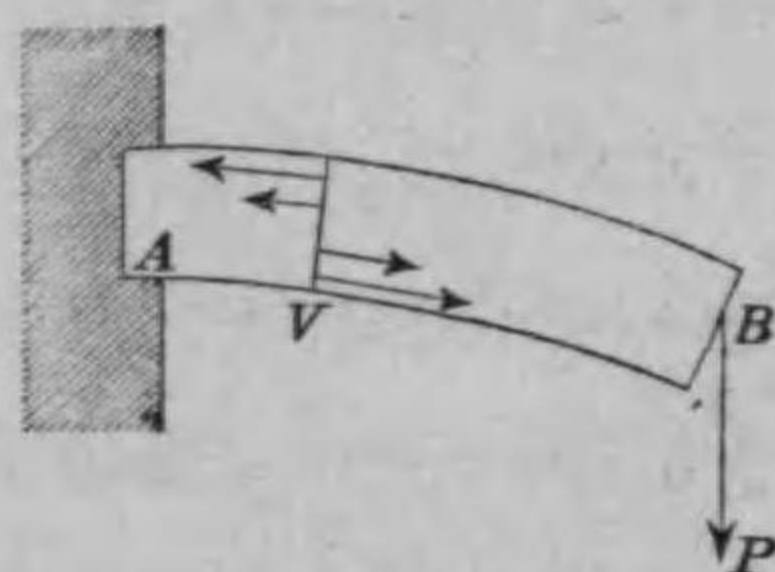
中空球(又は任意の形の器)が外側に於ても、又内側に於ても壓 p に作用せらるれば内容積は、中空空間に適合せる同物質の核に同じ壓を加へたる時是が縮小する丈縮小すべし。

二五七 棒の彎曲 (Bending of a Rod.) 一六八節 c に述べ且つ

一二四圖に示したる棒は變形を受く、其特質に就ては今容易に理解

し得べし。思考上棒を長さの方向に於ける數多の細部分に分てば直に前述よりして、上方の細部分は延長し、下方は壓縮せらると云ひ得べし。従て棒は二一六圖に示せる形を占む。彎曲とは自由端面の中心(重心)の垂直線上の沈降を云ふなり。

第二一六圖



斷面の廣延が長さに比して小なれば、端面の凡ての點に就て沈降は略同一なり。

勿論此状態は棒内一點より他點に漸次に變せり。故に一方の細部分が延長し他方のもの收縮せば、棒の中部何處かに於て細部分の一層が始に水平に在りて次に彎曲せるも其長さを變せざるも

のあらざるべからず。今各細部分に於て法線斷面に直角に張力又は壓力を生ず、是等の力は其距離が前記の層より遠き程大なり。圖中矢は棒の AV 部分より VB 部分に作用せる諸力を表はせり。

左方の凡ての力を合一し、又同様に右方の凡ての力を合一せば、一二四圖に於て S 及 R を以て示せる合力を得。是等の力の作用點の距離は明に垂直方向に於ける棒の最大の廣延 d よりも稍小なり、故に之を ϵd にて表はし、此中 ϵ は分數にして其値は高等數學上の考察に依りて知らるべきものとす。 ϵ が知らるれば S 及 R の力も亦知らる。是等の力より成れる偶力の能率は $\epsilon d \times R$ なり。是が一二四圖に於て偶力 (P, Q) と平衡に在らざるべからざるが故に、斷面 V の B 端よりの距離を x にて記せば

$$R = \frac{xP}{\epsilon d}$$

此結果よりして細部分の張力は棒の自由端より遠き程大なるを知る。 A より B に行けば、上側に於ける延長と下側に於ける收縮とは絶えず減少す、細部分の彎曲に就ても同様なり。即ち諸細部分は圓弧狀に彎曲せざるべし。

棒の形狀並に彎曲の大きさを茲に論ずる能はざれども、理論的考察よりして之を定め得べし。 l が長さなれば、半径 r の圓形斷面を有せる棒に於ては彎曲は次の範式にて示さる。

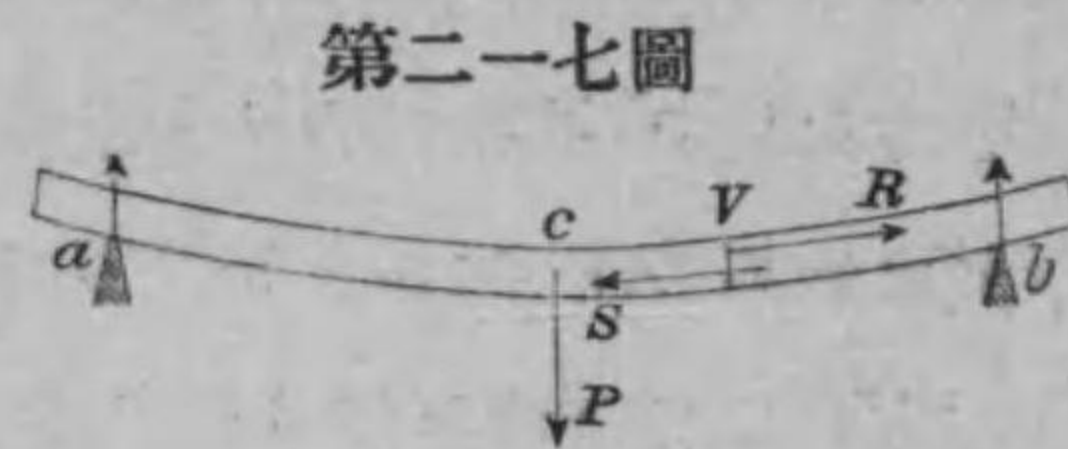
$$s = \frac{4}{3} \frac{P}{E} \frac{l^3}{\pi r^4} \dots \dots \dots (3)$$

矩形狀の斷面にては垂直邊 d , 水平邊 b ならば

$$s = 4 \frac{P}{E} \frac{l^3}{bd^3} \dots \dots \dots (4)$$

屢見の場合にて棒(二一七圖)が二點 a 及 b にて支へられ、其中央に重量 P を荷へるものに在りては、一二四圖及二一六圖の場合に

歸するを得べし。先づ棒が a 及 b 以外に在る部分は、夫等が餘り長からざれば、其重量に依りて ab 部分の形に著しき影響を



第二一七圖

與へず。即ち棒が a 及 b にて切られ、茲に $\frac{1}{2}P$ の力を上方に作用せると同様なり。各支點に於ける反作用は $\frac{1}{2}P$ ならざるべからず。尙ほ c 及 b の間の一断面 V を考ふれば、此断面の左方の部分は右方の部分に先づ $\frac{1}{2}P$ の一力を下方に、又其外一二四圖に於ける偶力 (R,S) と一致せる偶力 R,S を作用せざるべからず。細部分は茲に下方に於て延長し、上方に於て壓縮せられ、彎曲は中央に於て最大なり。棒の各半は c に於て固定せられ（兩半が相互に固着せる場所なり）、 a 又は b に於ける一力 $\frac{1}{2}P$ の作用に依りて上方に彎曲せると同じ状態に在り。

兩支點の距離を l と名くれば、(3) 及 (4) の範式に於て l を $\frac{l}{2}$ にて、 P を $\frac{1}{2}P$ にて置換せば彎曲を見出し得。是に依りて

$$s = \frac{1}{12} \frac{P}{E} \frac{l^3}{\pi r^4} \dots \dots \dots (5)$$

或は

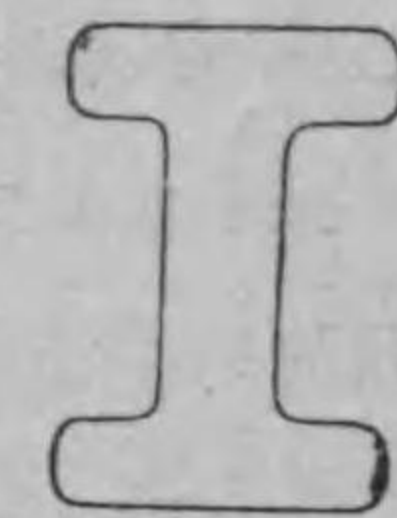
$$s = \frac{1}{4} \frac{P}{E} \frac{l^3}{bd^3} \dots \dots \dots (6)$$

上述の場合の一に於て s, l, P 及 r 又は b 及 d が測らるれば範式よりして E を算出し得。此方法は弾性係数を定むるに於て、針金の延長に依るものよりは有利なるは、比較的小なる重量に依りて既に著しき彎曲を得るに依れり、是 R 及 S (一二四圖) が占むる値の大なる、細部分の僅小の延長並に収縮に依りて既に著しき彎曲を得るの結果なり。

二五八 断面の形状の影響 (Influence of the Form of Section.) 極て細き棒は其断面に比例せる力に依る延長に對しては反對すれども、彎曲には遙に小なる度に於て抵抗を呈するのみなるを知れり。故に彎曲のとき其長さを變せざる細部分は収縮し又は延長せんとせざるが故に、棒が彎曲に反對する抵抗には夫等は何等加ふる所なしと云ふを得。前記の場所の近傍に在る細部分等は唯僅に之を爲すのみなるべし。故に棒を鑿り抜きて其重量を減じ、而も其と同じ割合に是の抵抗能を減することなきを得べし。故に又同じ重量、同じ長さに於ては空筒は充實せる圓筒よりも彎曲に對して強し。何となれば兩者内に同數の細部分を有すれども是等は前者に於ては平均、後者に於けるよりは中央より遙に上又は下に在りて、同じ彎曲の度に於ても長さに於て大なる差あらざるべからざればなり。

同様に矩形断面の棒は矩形の長邊が垂直なれば、短邊が垂直なるよりも彎曲の小なるを知る。是は就中 (4) 及 (6) の 第二一八圖範式より得べし。同様に断面に二一八圖に示せる如き形を與ふれば如何なる利あるかは容易に知るを得べし。

第二一八圖



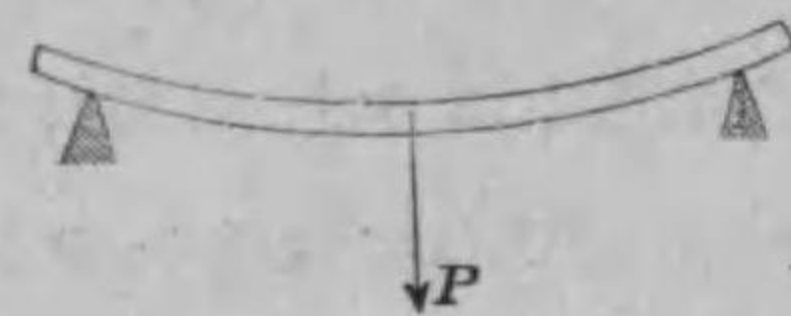
又前節に云へる以外の断面の形状に就ても彎曲を理論的に定め得。又棒を成せる同物質の細線が幾何の張力に堪ふるかを知れば棒の折れずして荷ひ得べき重量を計算し得。是が爲には延長せる細部分に於て許され得べき張力が幾何にして最高の値に達するかを知らざるべからず。

既述の如く切斷は延長せる細部分に於て起る、特に延長が最大なる場所、即ち二一六圖の棒に於ては左の端、二一九圖の棒に於ては

中央に於て起る。

二五九 他 の 形 の 物 體 の 彎 曲 (Bending of Bodies of other Forms.) 當初直線なりし棒に於ける彎曲に相當するものは、既に屈曲せる棒に於ては曲率の變化なり。二一九圖の棒に於ても、又二二〇圖の棒に於ても P の荷重に依りて下方

第二一九圖

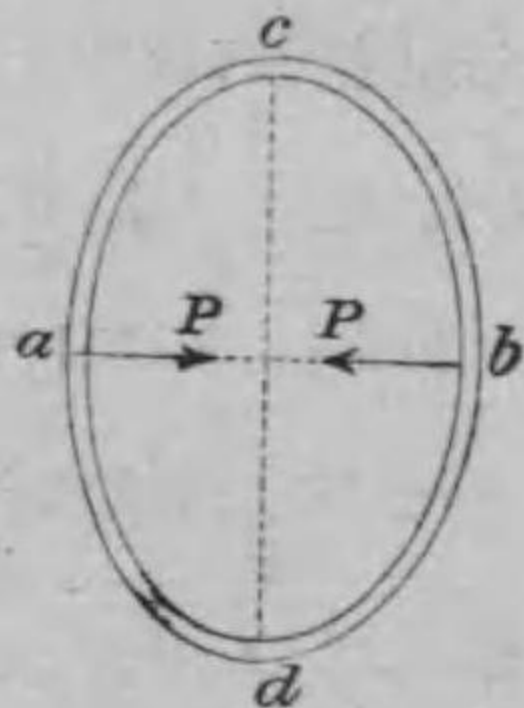
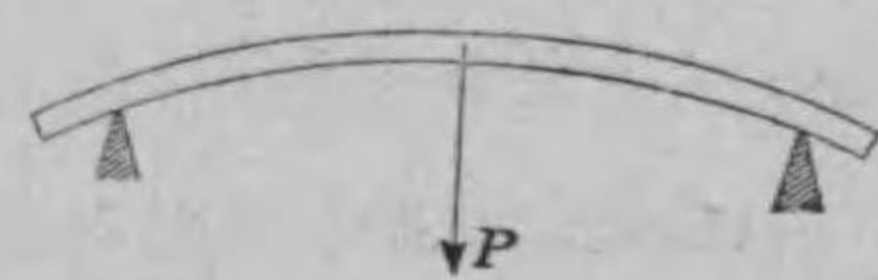


に於ける延長と上方に於ける壓縮とあり。第一の棒に於ては是に於て曲率が増加し、第二に於ては減少す。圓形狀の輪に於て

は力 P が a 及 b 點に於て働き、二二一圖の形になせしとせば、曲率は

第二二〇圖

第二二一圖



a 及 b に於て減少し、 c 及 d に於て増加せり。細部分は a 及 b に於ては内方に、 c 及 d に於ては外方に延長す。

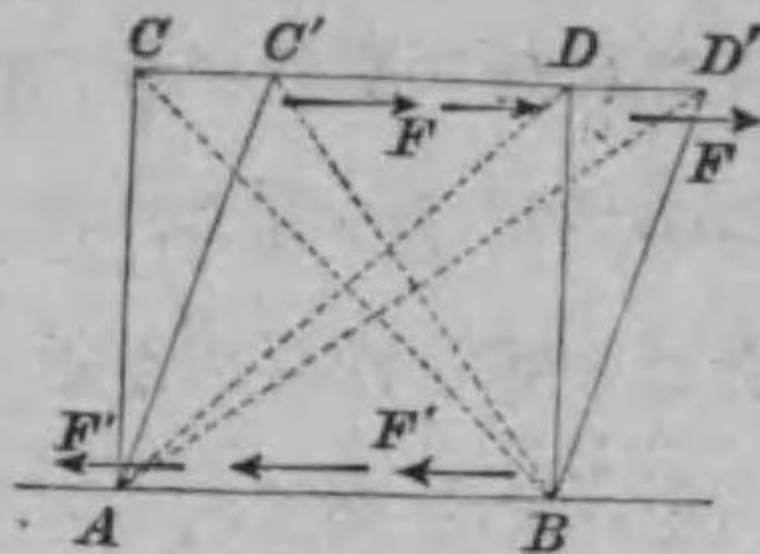
板狀の物體も同様な曲率の變化を受け得べし。球狀の殻の上に、例ば或固定せる水平面上に其縁を置いて伏せたる皿の如きものゝ上に、中部に打撃を與ふれば此場所に於て内方に破壊を生ずべし。

二六〇 ずり (Shear.) 一六八節 c に既述の如く一二四圖の棒の VB 部分は AV 部分に沿ふて稍下方に移動せしめらる、夫に依りて切線的張力 Q を生ず、是は二五七節に於ては注意せざりしことなり、其多く重要ならざりしが故なり。次の簡單なる場合に於ては此種類の變形所謂ずり(剪斷)に就て専ら論ずべし。

當初直角柱體なる $ABDC$ (二二二圖)が AB の底面に於て動かざるやう固定せられ、 $ABD'C'$ の形狀を得たりとす、是は凡ての點

を右方に AB よりの高さに比例する移動を與へ、又同一事に歸着すれども、物體を AB に平行に無限に薄き板に分ちしを互に推移せしめたりとして之を得。此新状態を生じ、並に之を保持する爲には

第二二二圖



明に F なる力の一系が上面の諸點に於て矢の方向に作用すること必要なり。然れば勿論此平行面體を固着せる物體は AB 上の諸點に F' にて示さるゝ如き力を作用す。然れども力 F のみにて所求の變形を生じ能はざるは明なり。其影響の下には柱は(既に假定せる如く底面を固定せば)彎曲せられ、即ち左右の側面は平面ならず、又上部の表面は下部に平行ならざるべし。純粹にずりのみを得るには AC' 及 BD' に切線的の張力を作用せしめざるべからず、然れどもそは次の考察に就ては重要ならず。

水平なる斷面の兩側に在る物體の部分は左右に切線的なる張力を互に作用することは明なり。

此張力又は力 F の大きさは所與の平行面體に於ては移動 CC' に比例し、又物質がずりに反對する抵抗を測るものと見なすべき一係數に依りて計算せられ得べし。此係數は二五四及二五五節の E 及 μ の値にて表はされ得。

一見すれば延長並に收縮に關係せる是等の係數が茲に應用せらるゝは奇異なり。然れどもずりに於ても亦物體は或方向に於て延長し、他の方向に收縮せるを考へざるべからず。二二二圖に於て AD 線は AD' に移るに依りて延長し、又 BC 線は BC' に移りて收縮せり。

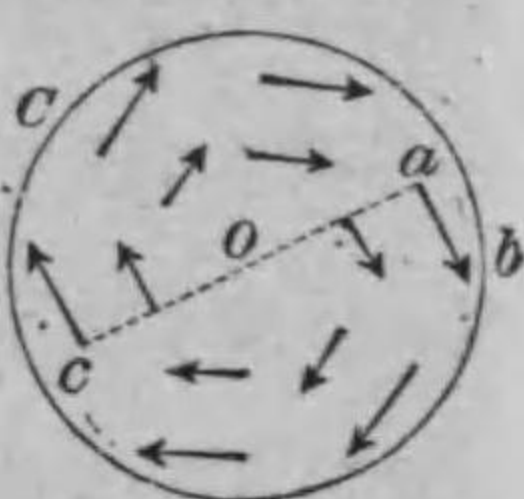
二六一 捩れ (Torsion.) 此變化は既に一八九節に於て記せり、す

りと密接なる關係あり。今一圓環が軸に直角なる數多の平面にて無限に薄き圓盤に分れたりとし、之等を軸の周に廻轉せしめ、又其廻轉角度は一端より他端に次第に増加し、即ち二断面の廻轉角度の差は夫等の相互の距離に比例せりと考ふ。此差を二端面に就て取りしものを全圓環の振れの角度と名くべく、此角度を長さにて除せば每單位の長さに於ける振れの角度を得。

一盤の諸點が他盤の諸點の上方に移動せる故に、是が前節のずりと一致せるは説明を要せず、又如何なる張力状態が圓環内に起れるかは容易に示し得べし。

軸は圖の平面に直角なりとし、又物體は此平面に依りて C の圓(二二三圖)に於て切られたりと假定し、圓環の端は圖の平面上他端に關して矢の方向に廻轉すと考ふべし。断面の小部 a の上に在る物質は其下に在る物質の上に Oa に直角なる方向に移動せしめられ、即ち後者に切線的張力 ab を作用す。一部分圖に示せると同様な張力は又断面の他の諸點に於ても在り。

第二二三圖



二力が a 及 c に於て一の偶力を作る如く、又從て棒の断面の二側に於ける部分の相互の作用は唯一の偶力に歸す。是は平衡状態に於ては軸に直角なる凡ての断面に於て同大ならざるべからず。然れば二断面間に在る部分は平衡に在り。其二界面に於て是に作用せる偶力が互に反對に向けるを以てなり。又振れの状態を存續する爲には圓環の各端に於て上述に等しき偶力作用せざるべからず。棒の一端を固定すれば他端に一偶力を作用せしむれば足れり。

偶力の能率は振れの角度、圓環の廣延並に材料の性質に關係す。

角度に正比例し、長さには逆比例す。後者は又圓環を思考上に於て軸に直角なる一平面にて二分せば之を知り得、即ち各部分には兩端に於て全圓環に於けると同大の偶力作用す、然れども各部分に於ては振れの角度は全圓環の夫れの二分一なり。 l, r, E 及 μ が二五五及二五七節に於けると同じ意味を有すれば、上記の偶力の能率は次の範式にて與へらる。

$$M = \frac{\pi E r^4 \theta}{4(1+\mu)l}$$

此中 θ は弧度にて表はせる振れの角度なり。

是に依り知り得る如く M は高さ度に於て r に關係せり。即ち切線的張力は二二三圖に於て中央より周圍に行くに従ひ増加す。断面が増大せば既存のものに新しき張力が加はるのみならず、是等の張力も亦益増大す。其外之等を二つづゝ合成して得る偶力は既存の偶力よりも大なる腕を有せり。

之を顧みて、往々容易に水平面内に廻轉せしめらるゝ一物體の之を一本の細き絲にて吊すには餘り重きものは一本の太き絲よりは細き絲の束にて之を吊すなり。然れば各絲は夫自身振られ、四本の絲を同じ角度丈振るに要する偶力は四倍の断面の一本の糸に於て要する偶力よりも小なり。

M の測定は、例ば一八九節に於て示せる仕方にて得べく、夫よりして $E/(1+\mu)$ を演繹し得べし。棒の延長及彎曲に關する實驗に依りて E が定めらるれば、 μ 及同時に(二五六節)壓縮性係數を知り得。

延長に於けると同様に、甚大なるずり又は振れに依りては微部分の連結が遂に消滅すべし。此故に工場の起動軸は一定の太さを有す

るを要するなり。此の如き軸は一個所に於て一蒸汽機關に依りて廻轉せられ、又或他の個所に於て何等かの機械を運動せしめ、軸の廻轉に或抵抗を呈するなり。従て軸は是等二箇所間に於て振らる。

二六二 變形體の自由エネルギー (Free Energy of a strained Body.) 弾性體が形状の變化に依りて得る自由エネルギーは、不變の溫度にて此變化を生ずるために、且物體が全體として著しき運動エネルギーを得ることなく一列の平衡状態を經過する(二四六節)如き仕方に於て之を生ずるために吾人が爲さざるべからざる仕事に等し。例ば一端に於て固定せる一棒に延長 u を與へたりとし、夫が三五四節の方程式(2)にて表はさるとするに、此延長に要する力 P を直に作用せしむべからずして、却て次の仕方に依らざるべからず。先づ棒の自由端を甚小なる力にて引き、徐々に之を P なる大きさに高めしむ。所求の自由エネルギー ψ は、零より P まで増加せる力が其作用點が u なる道を経過せる間に爲せる仕事に等し。此道を無限小の部分に分ち、九二節の所述に類せる計算を施せば、力の平均値、即 $\frac{1}{2}P$ を u にて乗じて仕事を見出し得。従て

$$\psi = \frac{1}{2}Pu = \frac{1}{2} \frac{Esu^2}{l}$$

此同じ式は長さが u 丈減少したるときにも適用し、又他の容積變化に於て自由エネルギーが各相當の仕方に於て計算せられ得るは容易に知るを得。二一六圖の棒(406頁)に於ては彎曲と荷重との積の二分一を取らざるべからず、振られたる糸に於ては振りの偶力と振れの角度(一六五節)との積の二分一を取るべし。

二六三 等方及異方の物體 (Isotropic and Anisotropic Bodies.) 従來論じたるは物體を成す物質は凡ての方向に於て同じ性質を有すと

假定せり。此性質は凡ての液體及氣體に於て、又多くの固体に於ても多少存在し、之を等方性と云ふ。之に反して物體が一方向に於ける性質が他方向に於けるものと異れるときに之を異方と名く。第一に是は結晶に於ける場合なり。例ば水晶の結晶に於ては、人の知る如く、其形は六面の柱體にして、尖端は六面の角錐をなす、柱稜の一に平行なる方向に於ける諸分子は此方向に直角なる線上に於けるものとは別様に排列せらる。此相違は多くの物理學的現象に顯はる。例ば水晶の一塊より柱稜に平行なる面を有せる板を切取れば、此板は種々の方向に於て不同の熱傳導を示す。板面を蠟にて被ひ、一點に於て或熱せる尖端にて温むれば、面上の蠟は融け行き、熱點を中心とせる橢圓を以て其面積を限るべし。等方なる物體に於ては圓形狀の面積を得べきなり。

弾性の現象に關しては、水晶の異方性は、其結晶よりして種々の方向に於て切取れる同大の小棒が是等に同じ延長、彎曲又は振れの力を働かしむれば、一般に不同の形状變化を受くるに依りて知るべし。又木材の如く多少平行なる纖維より成れる物質も異方質なり。最後に又物體が當初等方なるも或一方向に延長又壓縮せらるれば、異なる方向に異なる性質を示す。

終りに尙注意するは「等方」を「等質」(八三節)と混同すべからざることなり。決して等方ならざる結晶體は又恰も最も等質なる固体なり。

二六四 熱に依る膨脹 (Expansion by Heat.) 固体の形及大きさに於ける溫度の變化の影響を詳細に研究するには、唯其一例を擧ぐるに、一糸に一定の偶力を働かしめて、之を熱せるとき、糸の振れが

如何様に變ずるかの如きを研究せざるべからず。然れども茲には主として何等外力の作用せざる等方性物体に就て考ふべし。

此の如き物体を熱すれば、其凡ての廣延が同じ割合に増加し、又物体内の任意の線又は容積の増加は温度の上昇に比例すとなし得べし。當初の温度に冷却せば當初の状態に復歸す。

0° に於て有せる長さの幾部分丈を物体内の一線が每一度の温度上昇に於て増すべきかを示す分數を「線膨脹係數」と名く。同様に、容積が 0° に於て有する値の幾部分丈每一度に増加するかは「立體膨脹係數」にて與へらる。

是等の係數を夫々 α 及 β にて、 0° に於ける物体内の一線の長さを l_0 にて、 t° に於けるを l_t にて、又是等の温度に於ける容積を v_0 及 v_t にて記せば、容易に證明し得らるゝ如く

$$l_t = l_0(1 + \alpha t) \dots \dots \dots (7)$$

$$v_t = v_0(1 + \beta t) \dots \dots \dots (8)$$

二係數間には簡單なる關係あり。即ち立體膨脹係數は線膨脹係數の三倍なり。

即ち 0° より t° に熱すれば凡ての廣延は $1 + \alpha t$ 倍増加する故に、容積は $(1 + \alpha t)^3$ 倍となる。 αt が甚小なる故に、此代りに $1 + 3\alpha t$ と記し得べし、即ち $\beta = 3\alpha$ ならざるべからず。

故に二係數の一を測定すれば十分なり。線膨脹係數に關しては、一棒又は張りたる一絲上に二個の細微なる標號を附し、此物体を融けかゝれる氷に包みたる時に是等二標間の距離を測り、次に此氷の代りに沸騰せる水の蒸氣を置きたる時に是等二標の受くる小移動を定むれば係數は定めらる。移動の測定は二個の讀取り顯微鏡に

依りて之を得べし。

次章に於て直接に立體膨脹係數を與ふる一方法を見るべし。

熱に依る膨脹に就て尙次のことを注意すべし。

a) 一物体の t° に於ける容積 v_t を知れば 0° に於ける容積は

$$v_0 = v_t \frac{1 + \beta t'}{1 + \beta t}$$

によりて得らる。 β の値小なる故に上式の代りに

$$v_0 = v_t [1 + \beta(t' - t)]$$

と記し得べし。即ち每一度に於ける膨脹として βv_0 の代りに βv_t を取り得べし。

b) 各物体に於て密度は容積に逆比例して變化す。 0° 及 t° に於ける密度 d_0 及 d_t 間には次の關係あり。

$$d_t = \frac{d_0}{1 + \beta t} \dots \dots \dots (9)$$

c) 一物体の形は熱するとも變せざる故に、内部の空間の容積は之を物質にて充たせると同じ割合に増加すべし。即ち一硝子器の内容積の諸變化は範式(8)に依りて硝子の立體膨脹係數を用ゐて計算し得べし。

d) 種々の物体の膨脹の異なるに基ける數多の現象あり。例ば二種の金屬を重ねて締合はせたる帶は熱せらるれば彎曲し、又實に膨脹大なる金屬が其凸側に在り。是は二五七節に觀察せる場合の如く、種々の細部分の長さの不同に基く屈曲の一新例なり。第三の例は木材の一侧に於て他側に於けるよりも一層乾燥せるものに於て見る、即ち乾燥せるもの收縮せり。

e) 白金線を硝子中に融封して、冷却に依りて間隙を生じ、又硝子

が破壊することもなきは、二物質の膨脹係数の差の僅小なるに基く。

f) 温度の變化に依れる物体の膨脹或は收縮を障碍するものあれば、是は物体よりして往々極て大なる力を受くべし。

例ば 0° に於て長さ l 及断面 s を有する一棒を觀察し、之を t° に熱せるときに起る延長を障碍するため兩端に對し壓するを要する力の大きさを定むべし。此が爲には始に障碍なしに膨脹を生せしめ、次に一定の温度 t に於て棒を再び當初の長さに壓縮せしめたりと考ふべし(二一九節参照)。

範式(2)に依りて之に要する力

$$K = at(1+at)sE$$

を得。即ち長さ $l(1+at)$ 及断面 $s(1+at)^2$ の棒に alt 丈の壓縮を與ふることを考ふるなり。

at 小なれば前式の代りに

$$K = atsE$$

と置くを得。此式中 E は本來は t° に於ける彈性係數を取らざるべからず。

加熱と共に直に力 K を作用せしめたりとせば、物体は全く膨脹せざるべきなり。即ち棒が二個の不可動の障碍物の間に閉ぢ込められしならば之に對して壓力 K を作用すべし。

g) 凡ての固体が熱に依りて必しも膨脹すとせず。例ば護謨管は十分なる荷重にて緊張すれば熱に依りて強く收縮す。

二六五 絲の斷熱的膨脹及收縮に於ける温度の變化 (Change of Temperature in adiabatic Elongation or Contraction of a Wire.) 糸を始め或力にて張るに、此力を増加すれば糸は延長し又は力を減少すれば收縮す、又此場

合に之に熱を導入し或は取出すことなしとせば温度は小變化を受く、變化は上の二個の場合に於て一には他に於けると反對の方向に在り。是に於て如何なる關係あるか、例ば膨脹は温度の上昇或は下降と伴へりや否は熱力學的考察に依りて之を豫知するを得べし。即ち此絲にてカルノーの循環過程をなさしめ得、温度 T に於ける等溫的延長及温度 T' に於ける等溫的壓縮を生じ、斷熱的變化が温度 T より T' に、又後に再び T' より T に遷移するときに起るとすべし。今糸は張力を不變にして熱すれば延長すと假定すべし。然れば一定の長さに於て張力は温度の高き程益小なるべし。今糸が此膨脹に於て正の仕事となすべきならば、是は張力大なる即ち温度低きときに收縮し、温度高きとき膨脹せざるべからず、即ち T は T' よりも高からざるべからず。然れども凡てのカルノー循環に於て正の仕事がなされるれば、作業物体は二温度の高き方に於て熱を取れり。然れば今等溫的膨脹が高温に於て起れる變化なる故に、是に於て熱の導入なからざるべからず。即ち何等熱の導入なければ膨脹は温度を下降せしめざるべからず。

熱せられたるとき收縮する物体に於ては、温度は斷熱的膨脹に依りて上昇することも亦同様に證明し得べし。

觀察に依りて金屬線は急激の延長にて實際に稍冷却し、張られたる護謨糸(二六四節g)は是に於て温めらるゝを知る。

茲には唯變化の方向に就て述べたり。カルノーの循環に於ける效率の規則よりして張力の一定變化に依る温度變化の大きさを算出し得べき一範式を演繹し得べし。膨脹係數、比熱及熱の仕事當量を含める此範式は現象の測定に依りて確證せらる。

二六六 永久的狀態變化 彈性的餘効果 (Permanent Changes of State. Elastic After-effect.) 一固体の形を變ずる外力が或る極限(彈性極限)を超ゆれば、此力を取去るとも物体は最初の形に悉く復歸するを得ず。然れば微部分は新平衡位置に遷移せるなり。鍛冶、壓延及針金引きは此の如き遷移の可能なるに基けり。

又温度の變化に依りて物体の狀態が永久に變改せらるべし、又是に就て温度變化の速度が往々影響あり(二五四節)。

又他の現象にして往々一見前記のものと混同せらるゝものは弾性的餘効果の現象なり。是は、物体が若干時間餘り大ならざる外力に作用せられたる後、之を取去れば其の平衡位置に戻る、然れども之を瞬間的になさるゝことに在り。形状變化の大部分は小時間に於て消滅すれども、完全に平衡状態に復歸するは或時間の經過の後、又往々數時間の後初て起る。一物体を細き絲にて吊せる機械に於ては屢振れの餘効果を認むるなり。

此現象は分子が平衡状態に復歸するための運動に内部の抵抗の反對ありと假定して幾分説明し得。此見方は、外力が物体に作用を始めたる時直に之に十分なる形状の變化を與へずと云ふと一致す。最初の瞬間的變形の後又更に長時間を要する形状變化あり。

寒暖計に於て弾性的餘効果と密接に關係せる現象あり。寒暖計製作後直に二定點を定めて、長時間の後再び之を繰返せば、是等の點が度盛上稍高く、例ば一度の數割或は一度以上すらも、上ることあり。是は寒暖計の球が高温度に於て吹きて作られ、其冷却に依る最初の收縮の後尙ほ徐々に收縮を續くる結果なり。且又寒暖計を沸騰せる水の蒸氣中に置きたる直に後には其氷點は之を熱せる前と全く同じ位置を有せざるを見るべし。是は温度を 0.1° まで精密に測るを困難ならしむる理由の一なり。勿論小なる温度差、例ば熱量計の實驗に出づるものゝ如きは遙に容易に且つ尙大なる精密度に於て測定し得べし。

前述の現象は「熱的」餘効果と稱し得べく、凡ての種類の硝子に就て同一に非ず。所謂エナ標準硝子に於ては特に小なり、近時多く寒暖計の製作に用ゐらる。

第八章

液体及蒸氣の性質 (Properties of Liquids and Gases.)

二六七 液体の壓縮性 (Compressibility of Liquids.) 一液体に外壓に依りて與へ得る小なる容積變化を測るには、例ば硝子器の球状の貯藏器に細管を融着せるもの用ゐらる。細管に目盛を附し、之を球に融着せしむる前に「檢度」す、即ち相次げる二劃度間の内部容積が何處も同大なるかを檢するなり。此目的を以て一水銀柱を管中に入れ、其長さが管中種々の位置に於て順次に幾何の劃度を占むるかを定む。此數が常に同じければ各劃度間は同容積を有するなり。然らざれば、各位置に於ける水銀線の長さを測定すれば、後の決定的實驗に要する補正を與ふるに必要な材料を演繹し得べし。然れども先づ二劃度間の容積が何處も同値を有すと假定すべし。此値は管中に一水銀柱を入れ、稍數多の劃度を占むるものとし、其重量を定むれば見出し得べし。又上記の球を附せる時、管の最下の劃度に至るまでの球の内部容積も同じ仕方にて測り得べし。

研究すべき液体を此装置に充し、其壓縮性を測定するに、先づ全容器を空氣唧筒の鐘中に入れ、鐘を真空にしたるときと、再び空氣を

入れたるときとに於ける液體柱の頭の位置を讀取るべし。勿論是に就ては此間に溫度が變せざる様に注意せざるべからず。觀察によりて液體柱の頭の移動は壓の變化に比例するを知る。

液體柱が最小壓にて劃度 a に至り、壓が一氣壓に上りたりしとき劃度 b に至りしと假定すべし。 μ を液體の、 ν を此容器の硝子の夫々壓縮係數とし、二係數を二五六節の意味に取り、又一氣壓を壓の單位とすべし。壓が實驗中の最小値を有せる場合に、二劃度間の容積を v とし、劃度 0 に至る容器の容積を Nv とせば、最小壓に於て液體の容積は $(N+a)v$ なり。然る後是は $(N+b)v(1-\nu)$ となる。器は内側及外側に於て同じ壓に作用せらる(二五六節)。今

$$\mu = \frac{(N+a) - (N+b)(1-\nu)}{N+a} = \nu + \frac{a-b}{N+a}(1-\nu).$$

$(a-b)/(N+a)$ 並に ν は甚小の量なるが故に、上式は

$$\mu = \nu + \frac{a-b}{N+a}.$$

と記し得。又器の容積變化を考へざれば

$$\mu = \frac{a-b}{N+a}.$$

を得。之を見掛の壓縮係數と名け得。眞の係數を得るには之に ν を加へざるべからず。

ν なる量は硝子棒の形狀變化に於ける實驗よりして演繹し得べし、然れども大なる精密度は得られず、何となれば其硝子棒と用ゐたる器とが同種類の硝子より成るとするも、尙二物體の性質は其受けたる製作を異にせるが故に互に甚だ相違すべければなり。然れども μ は ν よりも著しく大なるが故に、後者の測定には其の大なる精密は必要ならざるなり。

二六八 熱に依る液體の膨脹 (Expansion of Liquid by Heat.) 二六四節に於て固體の容積の變化に就て云へるものは若干を除外せば液體にも亦適用す。故に又此物體に就て其節の方程式(8)を應用し得。液體の膨脹係數に就て云ふときは常に立體膨脹係數を意味せるなり。

水は上記の除外例をなす。既に一及四節の所述あるに依り茲に之を詳説するの必要なし。唯だ注意するは水に於て膨脹係數は夫に就て更に詳説あるなくば何等意味なきことなり。

液體の熱に依る膨脹を研究するには、前節に記したる装置を用ゐ得。二溫度に於て管中液體の位置を觀測せば、硝子の膨脹を省略し得る場合には極て簡單なる計算にて液體の膨脹係數を見出し得。斯して得たる値を見掛の膨脹係數と云ふ。實際には硝子器の容積も變化せる故に眞の膨脹係數は是よりは大きなり。是は見掛の膨脹係數に硝子の立體膨脹係數を加へて求め得。其證明は讀者に委ぬべし。

故に液體の膨脹を知るには、先づ器の膨脹を測定せざるべからず。此目的には是と同種類の硝子の棒の線膨脹係數を用ゐるを得べし、然れども棒の硝子が用ゐたる容器の硝子と稍異なる性質を有せることもあり得べし。故に其硝子器にて水銀を用ゐて一實驗をなすを可とす。水銀の眞の膨脹係數は知らるゝなり、故に其の見掛の係數を測れば減算にて硝子の立體膨脹係數を得べし。

ヂューロン及ブチーが始めて水銀の眞膨脹係數を測定するに用ゐたる方法は液體の密度が熱によりて受くる變化、即ち二六四節の範式(9)にて定めらるゝ變化に基けり。冷及温水銀の密度を次の如くに

して比較し得、即ち二直立管の上部を開き下部が狭き水平管にて互に連結せらるゝものへ水銀を入れ、一管を融けかゝれる氷にて包み、他管を既知の高温度に熱するなり。斯して二管に於ける液体柱の高さを測る(二〇五節ノ参照)。

二六九 重量寒暖計 (Weight Thermometer.) 上記の實驗にて液体の見掛の膨脹は其一液体柱の最低温度にて達する點より上の移動に依りて與へらる。此移動せる液体の容積は豫め或度盛を占むる水銀柱の重量を測定して求め得。然れども又一定點を超えて出る液体を直接に秤することも可能なり。是よりして重量寒暖計の考を得。是は硝子器に一管を附し、其端を細く尖らしたるものなり。先づ硝子の膨脹係數を定むるには器を 0° にて充たす水銀の重量 p_0 及温度 t (例ば 100°)にて充たす同一液体の重量 p_t を定む。(後者は 0° より t° に熱せるとき器より流出する水銀を秤りて求め得。) d_0 を 0° に於ける水銀の比重、 α を水銀の膨脹係數とせば、前記二温度に於ける器の容積は夫々

$$\frac{p_0}{d_0} \text{ 及 } \frac{p_t}{d_0}(1+\alpha t)$$

是よりして硝子の膨脹係數を求め得。同様な實驗を水銀の他に尙ほ固體を入れたる器にて繰返せば、其結果よりして此固體の膨脹係數を算出し得。

又或温度にて器を充し得る水銀の量よりして其温度を定め得ることは容易に知り得べし。是よりして「重量寒暖計」の名あり。

二七〇 密度の變化の結果 (Consequences of the Change of Density.) a) 此變化に就ては、壓を一液体柱の高さにて測る凡ての場合に於て之を注意せざるべからず。 温き水銀の密度は冷なる水

銀の密度よりも小なるが故に、例ば二晴雨計に於て水銀が温度を異にせるときは其水銀柱の高さは等しからざるなり。前述により夫等の温度が 0° 及 t° 、高さが h_0 及 h_t なれば、次の關係あり。

$$h_0 = \frac{h_t}{1+\alpha t}$$

α は水銀の膨脹係數なり。此範式に依りて t° に於て觀察せる晴雨計の讀を「 0° に換算」し得べし、即ち同じ氣壓にて 0° の温度を有せるときに水銀が幾何の高さに在るかを計算するなり。

b) 又一物質の比重或は密度を精密に測定するには常に温度の影響を顧慮せざるべからず。 例ば一銅塊が空氣中にて p 瓦、水中にて q 瓦の重さありて、又其温度 t° なりとせば、此温度にて銅は $(p-q)$ 瓦の水と同じ容積を有す(茲に空中に於ける重量の損失は省略すべし)、此容積は本書の終の表に依りて見出し得。又夫により t° に於ける一立方寸の銅が幾何瓦なるかを見出し得。是よりして其の 0° に於ける一立方寸の重量を知らんとせば、銅の膨脹係數を知りて二六四節の式(9)を應用せざるべからず。

二七一 固體及液体の膨脹に関する詳論 種々の寒暖計の比較 (Closer Observation on the Expansion of Solids and Liquids. Comparison of different Thermometers.) 温度を空氣寒暖計にて測りて(二一九節)固體及液体の膨脹を精密に研究すれば、是等何れの物體に就ても二六四及二六八節の所述は完全に正確ならざるを示す。相次げる等しき温度上昇に於ける膨脹が互に稍相違せり。大抵の場合には此微差は省略し得べし、然れども精密度大なれば

$$v_t = v_0(1+\alpha t) \dots \dots \dots (1)$$

の形の範式は用ゐるを得ず。然れども(四節参照)固體又は液体の

容積變化は凡て次の形の實驗的範式に依りて表し得べし。

$$v_t = v_0(1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3) \dots \dots \dots (2)$$

即ち氣體が其膨脹の際凡て殆同じ法則に従ひ、即ち同一溫度上昇に就て容積が凡て同じ割合に變ずとせば、液體或は固體の膨脹は氣體の膨脹と同じ進みをなさず。

普通の水銀寒暖計を空氣寒暖計、例ば二一八節に記せる如きものと比較せるとき觀察する著しき現象は此の結果なり。兩者に於て定點は既知の仕方にて定めらるゝ故、勿論是等は融解せる氷の中、並に沸騰せる水の蒸氣中にて同じ度數を示す。然れども中間の溫度に於ては此の如くならず。之を知るために暫く硝子の膨脹を度外に置くべし。今空氣寒暖計が或溫度に於て 50° を示したるとき、即ち空氣が、 0° より計算して 100° に至るまでに得る全膨脹の、恰も二分一に達したるときには、水銀は尙ほ其全膨脹の二分一に至らず、即ち 50° 以下に在るなり。

水銀寒暖計に於て見るものは本來は硝子中の水銀の見掛の膨脹なり。是に依りて空氣寒暖計が 50° を示せるときに此の如き水銀寒暖計が何度を示すかに答ふるは尙稍複雑なり。又二個の水銀寒暖計が異種類の硝子より成れば、兩者同じ進みを示さず。硝子の種類を異にせば膨脹のとき同じ法則に従はざればなり。空氣寒暖計と水銀寒暖計との示度の差は 0° 及 100° の間には一度の十分の一乃至二に至る、 100° 以上にては此差は一層大なり。

多くの場合に於て種々の寒暖計の示度の相違を省略し得。精密なる研究に於ては既述の如く(二一九節)溫度は空氣寒暖計の度にて表はさる。此場合には凡ての固體或は液體に於て範式(2)の中の β 及

γ の二係數は定まれる値を有す。是等の値は若し t を水銀寒暖計の度にて表はせば全然異なるべし。

二七二 液體の蒸發 蒸氣の張力の極大 (Vaporisation of Liquids. Maximum of the Vapour Tension.) 既に二三五節に於て、一液體が一空間を悉く充たし得ざれば、凡て或は一部分蒸氣に變化すること、及所與の溫度に於ては蒸氣は液體と平衡に在るためには一定の張力、並に又一定の密度を有せざるべからざるを知れり。又如何にして此平衡が生ずるかの仕方に就ての概念を與へたり。

飽和蒸氣の壓を「平衡壓」 p と名けたり。之を又屢張力の極大と名く、次の故に依れり。或量の蒸氣に始に小なる一壓力を與へ、所定の一不變溫度に於て之を壓縮せば、蒸氣は夫自身壓が或大さ p' に達すれば直に液化す。其大さの如何は後に尙ほ論すべき事狀に關係す。然れども凡ての場合に於て p' は平衡壓 p と唯僅に異なるが故に、略近似的に後者は蒸氣が此所定の溫度に於て作用し得る最大の壓なりと云ひ得べし。

張力の極大に就て云へると同じ意味にて又飽和蒸氣は極大の密度を有せりと云ひ得。

蒸發を觀察し、且つ飽和蒸氣の張力を餘り高からざる溫度に於て測る爲には、液體を晴雨計の水銀上に昇らしむべし。蒸發せざる液體が尙残留せば蒸氣は飽和せるなり。蒸氣の張力は水銀が下壓せられし高さよりして演繹し得。今全晴雨計の管を一熱套にて包めば飽和蒸氣の張力は溫度と共に速に増加するを知る。又一定の容積を「蒸氣にて飽和」せしむる爲に管中に入らしむべき液體の量を注意せば、上述は飽和蒸氣の密度に就ても亦然るを示す。一定の容積は

温度高き程益多量の蒸氣を有し得。

勿論晴雨計の管にては恰も張力の極大が氣壓に等しきときの温度以上餘り遠く進み得ず。尙高き温度に就て實驗するには他の方法に待たざるべからず。

温度の影響に就ては容易に計算するを得べし。始に液體と蒸氣とが平衡に在りて、然る後温度を上ぐれば、多くの分子は液體より逸出し得べき大速度を得。蒸氣が最大の密度を得たる後始て又新しく平衡を得べし。

又、既に空氣或は他の氣體を有せる空間内に於ける蒸發を研究し、此の如き空間に於ては蒸氣は結局始に真空なりしものに於けると同じ密度を得ることを知れり。今二種の氣體の混合は各部分同容積、同温度にて作用する夫々の壓の和に等しき壓を作用する故に、平衡状態に於ては壁に對し氣體が當初作用せる壓の他に尙ほ飽和蒸氣の張力を作用す。蒸發に於ける氣體の唯一の影響は蒸發が稍徐々に起ることに在り。液體より出づる分子は大なる距離を無障礙に飛行し能はずして、直に氣體分子に衝突す、液體の直に上の層は速に蒸氣にて飽和せらる、然れどもこの蒸氣は緩漫なる擴散に依りて尙擴がらざるべからず。

觀察よりして或鹽の水溶液に於ける張力の極大は純粹の水に於けるよりも小なることを知る。即ち鹽の微部分は水の分子を引き、其爲に蒸氣の生成に反對の作用をなし、夫等は是等の分子を再び液體内に引留むる様に働く。此事柄に就ては尙ほ再論すべし。

又或固體は分解せずして蒸發し、又其は解離して氣體狀の成分を放出し得べし。水の上又は結晶水を含める鹽の上にては水蒸氣は一

定の極大張力を有す、高温度に於て炭酸石灰より分れたる炭酸に於ても亦同様なり。

二七三 沸騰 (Ebullition.) 此現象に於ては、人の知る如く、液體の内部又は器の壁に於て蒸氣泡を發生す、此泡が益大となり表面に上昇するなり。 小蒸氣泡の發生は或適宜の状態の得らるゝに關係す、然れども明に此の如き泡は蒸氣が其周圍の液體の壓に等しき壓を作用せるときに生じ且増大し得るなり。然らざれば蒸氣泡は液體によりて壓縮せられ、目撃し得るに至らざる前に再び消滅すべし。

液體が其重量に依りて作用する壓を省略し得る、即ち餘り深からざる液體量に於て生成せる蒸氣泡は、蒸氣の張力の極大が恰も氣體又は既存の蒸氣に依りて液體に作用せる外壓に等しき様の温度に於て始て存在し得べきなり。此温度を液體の沸騰點と名く。實際には後に云ふ原因に依り沸騰の初まる温度よりも稍高く熱せざるべからず。然れども逸出せる蒸氣の中に浸せる寒暖計は眞の沸騰點に相當する温度を示す。即ち此の如き寒暖計の器は薄き液體層にて包まれ此液體が其周圍に作用せる壓力の蒸氣と平衡に在る温度を得。

前節所述に依りて或鹽の水溶液の沸騰點は純粹なる水の夫よりも高しと云ひ得べし。

二七四 蒸發熱 (Heat of Vaporisation.) 液體の蒸發に依りて若干の熱量を消失す。特に「蒸發熱」と云ふは一瓦の液體を是と同じ温度の飽和蒸氣に變する爲に之に加へざるべからざる熱量なり。此量を定むるには逆に此飽和蒸氣を凝縮して液化せるときに發生する熱量を測りて知るを得べし。

蒸發熱は一部分物質の内部エネルギーを増加するに用ゐらる。實

に蒸氣に於ては分子が相互に關して有する位置エネルギーは液體に於けるよりは大なるべく、又恐らくは運動エネルギーの値も亦之等に於て同一ならざるべし。

然れども尙ほ其他に蒸氣に變ずることに於て著しき容積の増加を生ずるなり。即ち蒸發は液體を抑ふる啣子、又は液體を壓する氣體或は蒸氣量を移動せるときに於てのみ可能なり。此移動に依りて蒸氣は或外部仕事をなす、又は爲に或熱量が用ゐられざるべからず、夫が蒸發熱總體の中に含まるゝなり。

此外部仕事を計算するには蒸氣の壓力を毎平方糎ダインにて表はしたるものを立方糎にて表はせる容積の増加にて乗せざるべからず。數多の蒸氣に於て其一瓦の容積は既知なり、飽和蒸氣の一定容積を直接に秤りて之を知るを得。

例は 100° に於ける水 1 瓦を考ふ。飽和蒸氣の容積は此溫度に於て 1650 立方糎なり、液體の容積は一立方糎より稍大なるのみ、又蒸氣の壓力は一氣壓、即ち毎平方糎 $1,014 \times 10^6$ ダインなり。故に外部の仕事は 1670×10^6 エルグにして 40 カロリーに相當す。全蒸發熱は 537 カロリーなり、故に 497 熱單位は内部エネルギーを増加するに用ゐられたるなり。

121° に於て飽和蒸氣の張力は水銀 154 糎、即 $2,05 \times 10^6$ ダイン毎平方糎にして、二氣壓よりも稍大なり。水 1 瓦の容積は一立方糎より少しく大なり、飽和蒸氣の 1 瓦は 850 立方糎にして蒸發熱は 522 カロリーなり。此溫度に於ける 1 瓦の水と 1 瓦の飽和蒸氣との内部エネルギーの差は 480 カロリーなり、 100° に於けるよりは稍小なり。

今茲に云へると二三〇及二三一節に云へる現象との間の外部仕事に關する類推に就ては特に示すを要せざるべし。又蒸發に依りて熱の消失する現象の機關に就て簡単に推考し得べし。液體が蒸發の際に失ふものは最大の速度を以て運動せる分子なりと考へざるべからず。何等熱を加へざれば液體は必然に是に依りて冷却せざるべからず。生成せる蒸氣に於ては微部分は今は嘗て液體に於て有したる如き大なる運動のエネルギーを有せざるべし。即ち知り得る如く液體を去るときに引力に作用せられ、速度を減少すべきなり。其他又蒸氣が啣子を動かせば、之に衝突せる微分子は小速度にて逐ひ戻さる。又運動エネルギーに於ける此減少に就て液體も亦之に加はるべし、液體は蒸氣と絶えず相互作用に在ればなり。

液體が加熱なくして蒸發する際の冷却に就ては人の知る如く多くの應用あり。

蒸氣が液體に凝化するときは其逆の場合に失はるゝと同量の熱を發生す。

尙注意すべきは、1 瓦の水が 100° の不變溫度にて蒸氣に變じ、此とき啣子を靜に動かすとせば 1670×10^6 エルグ (40 カロリー) の仕事をなすべき故に、自由エネルギーは此量丈減少せざるべからず (二四六節参照)。即ち蒸氣の「内部エネルギー」は液體のよりも大なり、自由エネルギーは恰も其反對なり。

二七五 蒸汽機關の効率 (Efficiency of a Steam Engine.) 二一二圖 (二四一節) に示せる蒸汽機關に於て汽罐及冷却機に於ける張力 (毎平方糎ダインにて) p_1 及 p_2 、啣子の經過する容積 v 立方糎とせば、啣子の一回の運動に於ける仕事は $(p_1 - p_2)v$ エルグなり。

汽鐘に加ふるを要する熱量は此仕事に相當するものよりも遙に大なり。且此量は $p_1 v/E$ よりも大なり (E は熱單位の仕事當量)、何となれば此カロリー量以外に蒸氣が液體よりも多量に有する丈の内部エネルギーを與ふる熱量を加へざるべからざればなり。冷却機内蒸氣の液化に於ては茲に云へる熱量が再び悉く現出し、其外に尙下方に進む啣子に對する衝突に依る分子の速度の増加に相當する $p_2 v/E$ の量あり。

絶對溫度 $T_1=273+144=417^\circ$, $T_2=273+20=293^\circ$ ならば、
 $p_1=4.06 \times 10^5$ (4 氣壓), $p_2=2.3 \times 10^4$ なり。冷却機の 1 瓦の水を汽鐘の溫度に熱し、之を蒸氣に化するには、上記の狀態に於ては蒸發熱は 505 カロリーなる故、629 カロリーを要す。汽鐘内に生ずる飽和水蒸氣 1 瓦の容積は 448 立方糎なり。是により蒸氣 1 瓦のなす仕事は

$$(406-2) \times 10^4 \times 448 = 18 \times 10^8 \text{ エルグ}$$

なり。是よりして加へたる熱の唯 7% が仕事に變じたるを演繹し得べし。

上記の溫度の間に作用せる完全に可逆的な熱機關の效果は $(T_1 - T_2)/T_1 = (417 - 293)/417 = 124/417$, 即ち殆 30% なり。是に依りて効率は完全なる可逆機關に於けるよりも常に小なりと云ふ定理を立證せり。然れども二一二圖に於ける如き機關は極て不良のものなるは注意すべしとす。實際には尙著しく大なる効率を得べし。

二七六 蒸氣の張力と溫度との關係 (Relation between Vapour Tension and Temperature.) 一圓筒内に啣子の下に液體ありて、一部分蒸氣に化し、平衡狀態に在りとすれば、此體系にカル

ノ一循環過程(二四八節)を經過せしめ、且二四九節の範式(1)を應用し得べし。今溫度 T_1 及 T_2 の差が無限小なりと假定して重要な一定理を得べし。即ち T を絶對溫度、 p を蒸氣の張力とし、既知の如く後者は T の函數なる故に、 dp/dT を是等二量の同時の無限小の増加の比とし、 v_1 を單位質量の液體の容積、 v_2 を單位質量の蒸氣の容積、 r を蒸發熱、最後に E を仕事熱當量とすれば

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Er}{T(v_2 - v_1)} \dots \dots \dots (3)$$

此關係は數多の測定に依りて立證せらる。例ば 100° の水に於ては $v_2=1650$ 立方糎、 $v_1=1$ 立方糎、及 $T=373$ なり、 dp/dT を觀察よりして得るには 100° に於て $p=1.0139 \times 10^6$ 又 101° に於ては $p=1.0507 \times 10^6$ なるを注意すべし。溫度若干度の間、壓の増加が溫度の上昇に比例すと假定し得れば、 $dp/dT = (1.0507 - 1.0139) \times 10^6 = 36800$ なるべし。然れども 99° に於ける壓を 100° に於けるものより減すれば 35800 を得、故に上の假定は悉く正確には非ず。 100° に於ける dp/dT の實際の値は 36300 なり。

之を他の所與の數と共に範式に置換し $r=537$ と置けば、 $E=416 \times 10^5$ を得。此結果は二四九節の式(1)の顯著なる證明なり。先に E に就て與へたる値と少しく異なるは、觀測の誤差に歸し得べし。

循環過程を二個の無限小の等溫變化及二個の同様に無限小なる斷熱變化より成れりとし、是に於て又常に液體も蒸氣も存在せりと假定すれば、氣體の循環過程と同様に圖式的に表出し得べし。然れば二二四圖を得、文字の記號は二一五圖(330頁)に一致す。 AB 及 CD 二線は茲に直線にして且水平なり、不變溫度に於ける膨脹及收縮に於ては壓が變ぜざればなり。斷熱線 BC は今亦下方に走れり、外部より熱を導くことなくし

て容積を増加せば温度は下り、即ち壓は減少すべければなり。是等の線が曲線なりとするも、茲に要する其無限小の部分は直線として考察し得べし。AD 線に於ても亦同様なり。

外部への仕事は ABCD 四邊形の面積にて表はさる、是は一の平行邊形と見るを得べく、即ち BE を OV に直角に引けば面積は AB 及 BE の積にて表はさる。

AB は等温的膨脹に於ける容積の増加なり、其無限小なるが故に、之を dv と名くべし、又 BE は壓 p が温度 T_1 及 T_2 に於て有せる値の差なり。是等温度の相違は無限小なり、此差を dT にて記し、是に相當する壓の變化を dp とすべし。仕事は

$$W = dp \cdot dv$$

E を熱の仕事當量とせば力學的エネルギーに變ざる熱量は

$$\frac{dp \cdot dv}{E} \dots \dots \dots (4)$$

なり。

又 Q_1 に關する式を見出し得。此爲には幾何量の水が AB に依りて表はされたる膨脹の際蒸發するものを計算すべし。1 瓦の飽和水蒸氣が其時の温度に於て容積 v_2 を占め、1 瓦の水が容積 v_1 を占むれば、1 瓦の水が蒸發すれば容積は $v_2 - v_1$ 丈増加すべし。然れども今 dv 丈増加したりとせり、故に

$$\frac{dv}{v_2 - v_1} \text{ 瓦}$$

の水が蒸發したるなり。蒸發熱を r とすれば

$$Q_1 = \frac{r \cdot dv}{v_2 - v_1} \dots \dots \dots (5)$$

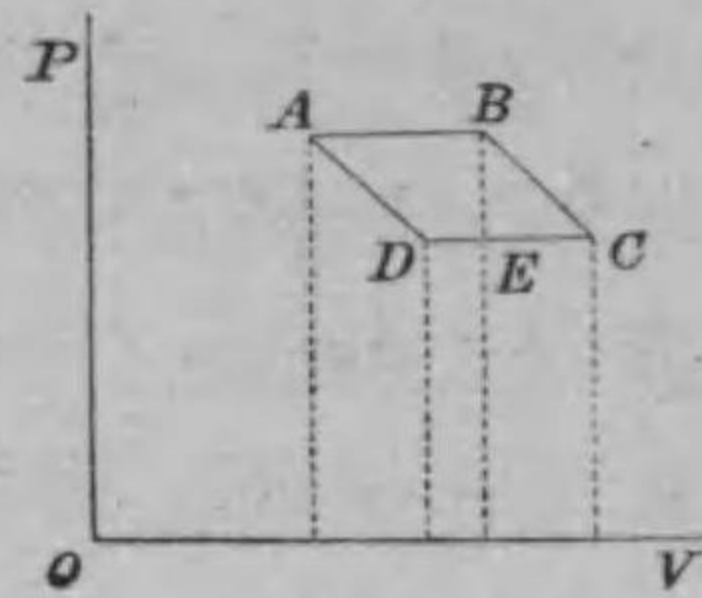
(4) 及 (5) の比が効率なり。又 $T_1 - T_2$ を dT にて、且 T_1 を T にて置換せば、之を

$$\frac{dT}{T}$$

にて表はし得べし。

斯して上述の關係 (3) を得。

第二二四圖



二七七 融解點と壓との關係 (Relation between Melting Point and Pressure.)

今一固體と夫より融解して生せる液體との間の平衡を考ふ、先づ此系が或所與の壓の下に在るものと假定す。然れば是等二個の相は唯一定温度 T 、即ち凝固點又は融解點と名くる温度に於てのみ相接して存在し得べし。水と氷とに於ては一氣壓の壓の下には此「平衡温度」は 0° なり。即ち是は融けつゝある或は濕ほへる氷の温度なり。

融解點 T は壓力 p の一函数なり、恰も水と蒸氣とが互に平衡に在るを得る温度が壓に關係すると同様なり。後者に於て逆に壓(蒸氣張力)が温度に關係すと云ひ得るが如く、又固體及液體より成れる系に於ても、所與の温度に於ては唯だ全然一定の或壓に於てのみ平衡を得と云ひ得べし。即ち平衡は水及蒸氣の間に於けると甚だ類似せり、又此類似は進んで壓 p 及融解點 T (絶對温度)の關係に就て恰も方程式 (3) と一致せる範式を適用し得るに至る。

此範式は次の形に置くを得。

$$dT = \frac{T(v_2 - v_1)}{Er} dp \dots \dots \dots (6)$$

茲に v_1 は固體の單位質量の容積、 v_2 は液體の單位質量の容積にして、 r は融解熱(一三六節)なり。

此方程式に依りて壓の増加 (dp 正) に相當して融解點の上昇或は下降 (dT 正或は負) が $v_2 >$ 或は v_1 に従ふべきを知る。即ち融解に伴ひて容積の變化あり。

多くの物質は融解に際して膨脹す、夫等は壓高ければ高温度に於て始て融解す。之に反して水は凍るとき膨脹す、其容積は殆 9% 丈増加す (多くの現象に示さるゝ如く此場合に大なる力作用し得)。

之と關聯して水の凝固點は壓を高むると共に下降するなり。

水及氷に於ては $T=273$; $v_1=1.09$; $v_2=1.00$; $r=79$ なり。即ち

$$dT = -7 \times 10^{-9} dp.$$

今凝固點の下降と壓力の増加との相比例することが、後者が一氣壓即ち毎平方糎に百萬ダインなるときにも適用すと假定せば、1氣壓丈の壓の増加に因る凝固點の下降として

$$7 \times 10^{-9} \times 10^6 = 0.007 \text{ 度}$$

を得。

此結果は觀察に依りて十分に立證せらる。

今又實際に既記の如く水及氷の系に於て各溫度(然れども 0° と唯僅に異なる)に相當して各一定の壓あるを容易に知るを得。例ば氷及水の混合を精密に 0° に保ち、此系を放置せば、壓は自ら一氣壓に平均するを示す、但水全體凍り又は氷全體が融解することなき状態に在るものと假定す。此混合物を不變容積の一器中に入れ、此器を恰も充たすとし、之に一氣壓よりも小なる壓を作用すとせば、 0° の溫度は茲に實際に存在せる壓に相當する凝固點よりも稍低かるべし。故に更に幾分の水が凍り、又其爲に物質が膨脹するが故に、液體は壓縮せられ、壓は高まるべし。

同じ仕方にて、若し溫度が 0° と少しく異れるときには、其溫度を融解點とする如き壓を生ずべし。

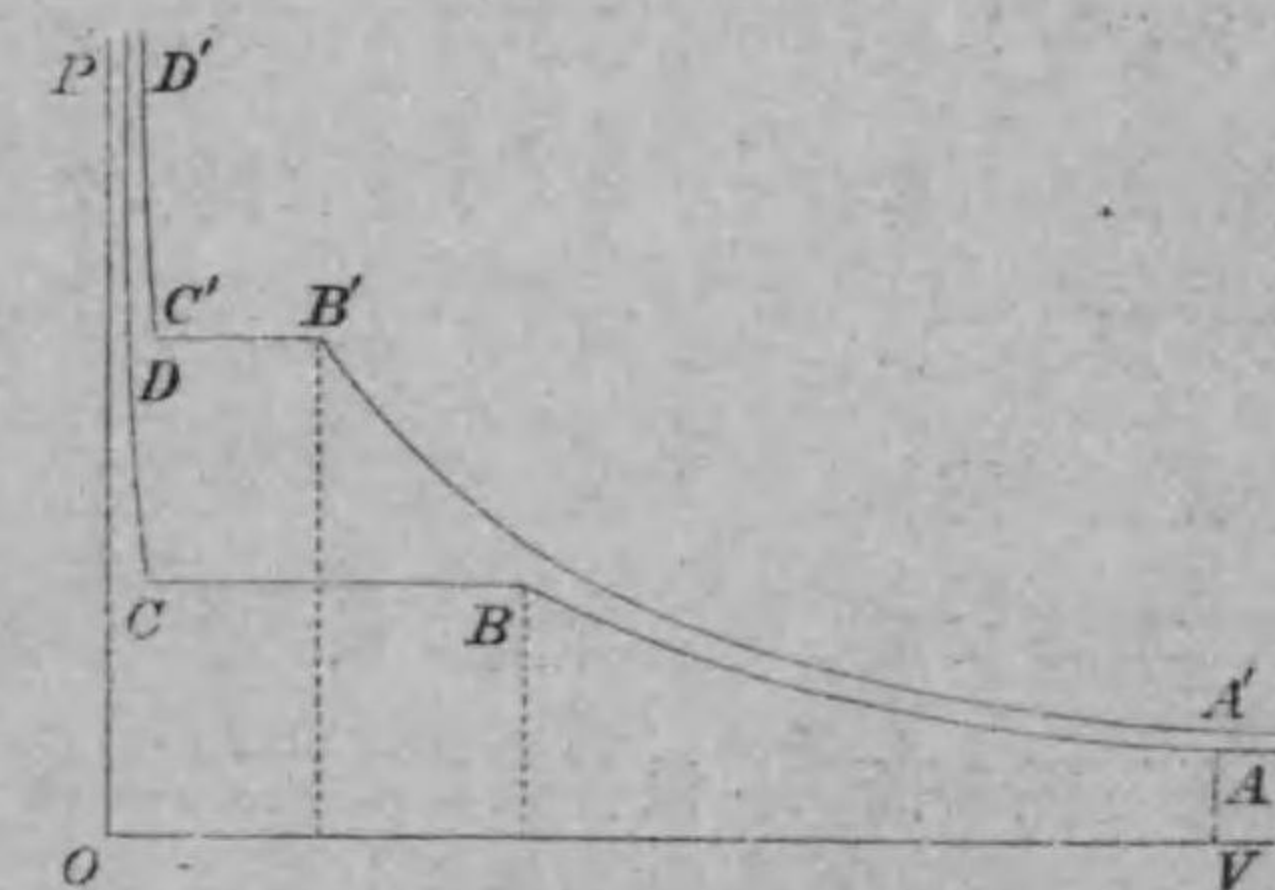
茲に學びたる氷の特別の性質よりして種々の現象を説明し得。例ば細き銅線を 0° に於る氷の一塊の上に掛くこと、滑車の周の絲の如くし、其兩端に錘を吊せば、針金は氷を截りて通過し、且つ再び針金の上に於て新しき氷を結び、即ち最後に此氷塊は一塊として殘

るべし。是は次の仕方にて理解するを得。針金を非常に薄き水の層にて包み、之を氷と分てりと考ふ。其層が氷に觸るゝ面の各點に於ては其處の壓の下に是等二相が互に平衡に在る溫度を得べし、今針金の下方に於ける壓は上方に於けるよりは高きが故に、溫度は下方に於ては上方に於けるよりも低かるべし。故に針金を通じて上方より下方への熱の傳導を生ず。其結果として絶えず下方に於て氷が融解し、上方に於て氷が凝固す。是に依りて針金の沈降し得べきこと、又恰も此融解と凝固との結果、熱傳導に拘らず上記の溫度差の保存せられ得べきこと明なり。

二七八 不變溫度に於ける水蒸氣の壓縮 (Compression of Water Vapour at Constant Temperature.) 今再び蒸氣に戻り其液化に就て詳細に觀察すべし。1瓦の水蒸氣が一圓筒内にて一唧子の下に絶えず 100° の溫度に保たると考ふべし。先づ蒸氣が甚小の壓を作用するまで唧子を上げ、然る後之を内方に壓す。始め蒸氣は氣體の凡ての性質を有し、稍精密にボイルの法則に従ふ。然れども一層壓縮するに従ひ益此法則より偏倚するを示す。

容積及壓の關係は、容積の値を横坐標にて、壓力を縦坐標にて示せば、曲線 AB (二二五圖)にて表はし得べし(二四二節參照)。斯して得る諸線(等溫線)は右方に漸近的に横坐標軸 OV に近づく、又蒸氣が飽和し

第二二五圖



たるときの容積と壓とを表出せる B 點に至る。

飽和蒸氣の密度は實驗的に定めらるゝが故に、物體が如何許りボイルの法則より偏倚せるかを示し得。此爲には小密度に於てはアゾガドローの法則を應用し得ることを注意すべし、即ち水素に比せる蒸氣の比較的密度は分子量の二分一にて示され、即ち $=9$ なり。一立方糎の水素の 0° 及 760 托の壓に於ける質量は $0,0000898$ 瓦なるが故に、例ば水銀 1 托の壓に於て前記瓦の水蒸氣の容積は

$$\frac{760 \times 1,366}{9 \times 0,0000898} = 1,285 \times 10^6 \text{ 立方糎}$$

なるを知る。今ボイルの法則が精密に適用せらるれば、飽和水蒸氣の容積は其 760 分一、即 1690 立方糎に等しからざるべからず。然れども僅に 1650 立方糎なり、即ち尙 3% 丈小なり。

同じ溫度及張方に於ける水素と比較せば飽和蒸氣の密度は 9 に非ずして $9,2$ なり。

圖中ボイルの法則よりの偏倚は AB 線の形に依りて明なり。同じ點 A に於て始まりて、 B に於ては完全に法則の適用せらるゝ場合よりは稍低し。

前記の偏倚は諸分子が其相互距離を益小にせば遂に夫等を凝集して液化せしむべき引力が益作用を増加すとして説明し得べし。容積は此力の存在せざりしときに同じ壓の下に於ける場合よりも此力の作用あるによりて減少する事は奇とせざるべし。

蒸氣が飽和したる後に唧子を尙下方に壓せば、液化を生ず、そは漸次に進みて遂に一定容積に於て凡ての蒸氣が消滅するに至るべし。

此壓縮の間に尙ほ存在せる蒸氣は絶えず同じ密度を有す、又張力が不變なる故に、横坐標軸に平行なる一直線 BC が AB に續くべし。

其端 C の OP よりの距離は BC の 1600 分一なり。此距離を非常に擴大して表して始て線の其後の経過 CD を見るを得べし。此部分は液狀の水が尙受け得べき容積の變化を表はす。其壓縮性の僅小なるが故に CD は極て急に上方に走れり。

同様なる等溫線を又他の溫度に於ても作り得べし。例ば $A'B'C'D'$ の線は 121° の溫度に相當す。 B' 點の横坐標は此溫度に於ける飽和水蒸氣 1 瓦の容積を示す。即ち B の横坐標よりも小なり、 B' の縦坐標は B の二倍よりも稍大なり。 $C'D'$ 線は CD の稍右に在り、然れども此等二線の距離は圖を精密に畫けば認め得ざるべき程僅小なり。

新たにボイルの法則に對する偏倚を判する爲、 1 瓦の水蒸氣の水銀 1 托の壓に於ける容積は

$$\frac{760(1+121 \times 0,00366)}{9 \times 0,0000898} = 1,357 \times 10^6 \text{ 立方糎}$$

なるを注意すべし。

ボイルの法則に従へば飽和水蒸氣は 1542 托の張力に於て

$$\frac{1,357 \times 10^6}{1542} = 880 \text{ 立方糎}$$

の容積を占むべし。

然れども實際の容積は 850 立方糎なり、即ち 3% 以上小なり。今飽和水蒸氣の密度は同じ溫度及張力の水素と比較せば $9,3$ なり。

ボイルの法則よりの偏倚は以上の數に依れば 121° に於ては 100° に於けるよりは稍大にして、 144° に於ては 4% 以上なり。此増加は期待し得、溫度の上昇と共に飽和蒸氣の密度が増大すればなり。

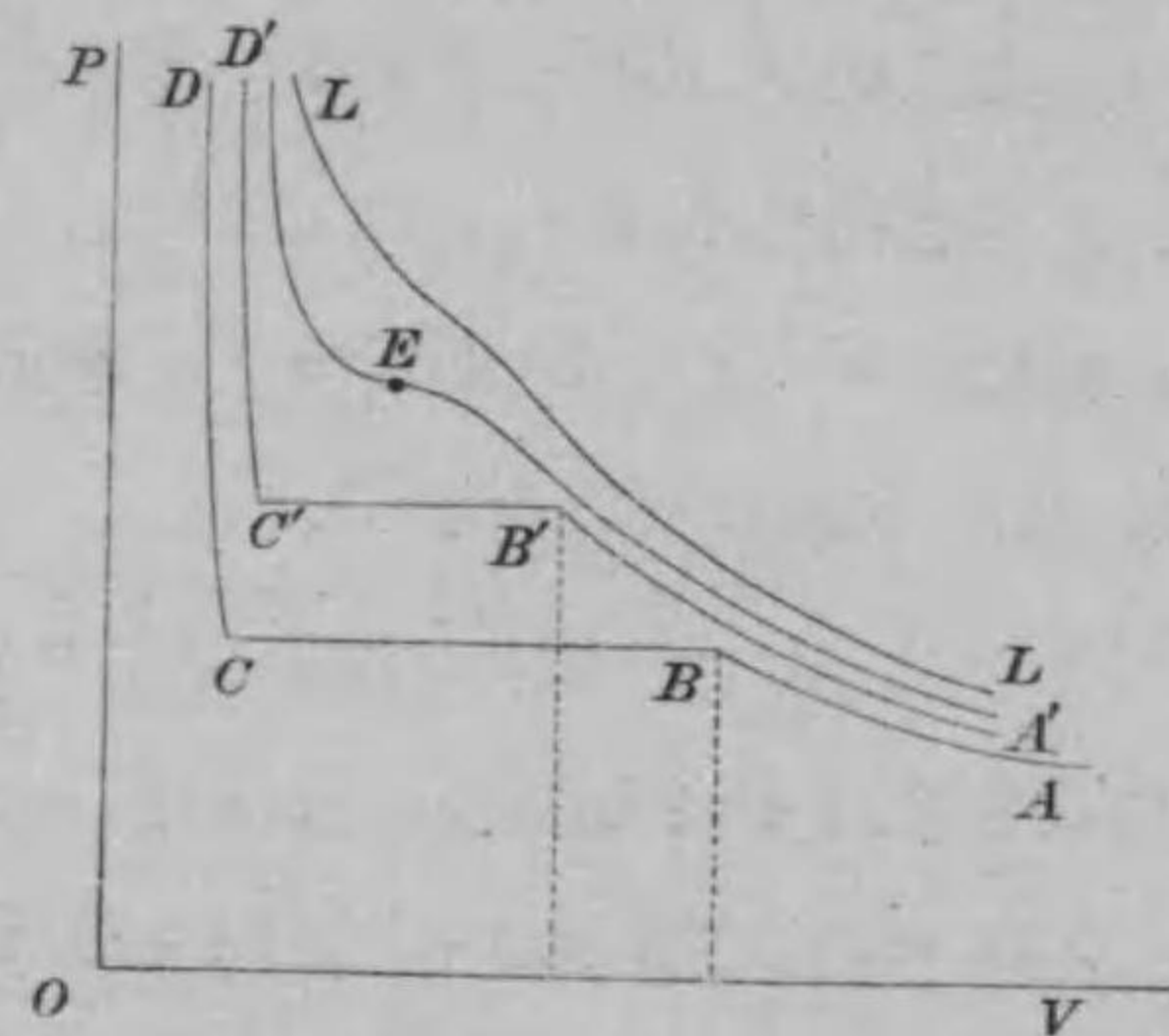
反對に 100° 以下の溫度に於ては偏倚は減少す。例ば 0° と 20° との間に於ては之を省略し得べし。從て幾何量の水蒸氣が例ば 15°

に於ける空氣の或容積内に存在し得べきかを容易に計算し得べし。表に於て此溫度に於ける極大張力を求め、幾何量の水素が 15° に於て此極大に等しき壓の下に於て所與の空間を占むべきかを計算し、其結果に 9、即ち水素に比せる水蒸氣の比較的密度を乗すべし。

二七九 炭酸瓦斯の等溫的壓縮 (Isothermal Compression of Carbonic Acid Gas.) 炭酸瓦斯を厚き硝子管中に封じ、水銀を押し入れて壓縮せば、餘り高からざる溫度に於ては水蒸氣に關する既述と類せる現象を観察すべし。

第二二六圖

$ABCD$ (二二六圖) は $13,1^{\circ}$ に於ける炭酸瓦斯の等溫線なり、 $A'B'C'D'$ は $21,5^{\circ}$ に於けるものなり。是等の溫度に於て炭酸瓦斯の蒸氣の最大張力は殆 47 及 58 氣壓なり。



二二五圖を一見せば水及

飽和水蒸氣の性質に於ける差は 121° に於ては 100° に於けるよりも小なるを知るべし。是既に内部エネルギーに關して二七四節に於て述べたる所なり。尙高き溫度に於ては其區別は尙小なるべし。

二二六圖に依り $13,1^{\circ}$ に於ける炭酸に於ては液體及飽和蒸氣の性質は 121° の水に於けるよりも尙僅に異なるを見る。即ち液體炭酸の容積は蒸氣の容積の殆 $\frac{1}{5}$ なり。實に液體炭酸は水よりも寧ろ氣體に似たるなり。是は極て高き度に於て壓縮し得るなり。又他方に其飽和蒸氣の性質は水蒸氣に於けるよりも尙一層液體の性質に

近し、ボイルの法則よりの大なる偏倚を表はせるなり。壓力と容積との積は AB 線にて表はせる壓縮の間に於て殆當初の大きさの $\frac{3}{5}$ に降りり。

二八〇 臨界溫度 (Critical Temperature.) $21,5^{\circ}$ に於て液體炭酸及飽和炭酸蒸氣の密度は $13,1^{\circ}$ に於けるよりも一層相近けり、故に恐らく尙高き溫度に於ては其差が全く消滅すべきかの問を起さしむべし。然かも實際に然るなり。溫度が $30,9^{\circ}$ に昇れば飽和蒸氣と液體との間に何等の區別なきに至る。壓縮に於ける現象よりして直線 BC にて表さるべき部分が失はるゝなり。物質は蒸氣狀及液狀の二部分に分れずして、 AB にて表出さるゝ壓縮に直に CD にて表出せらるゝ部分が連続す。 $30,9^{\circ}$ に於ける等溫線は唯一點 E に於て水平に在り。

又 $30,9^{\circ}$ 以上の溫度に於ては常に炭酸は壓縮によりても等質に止まる。 LL 線は此の如き溫度に相當す。

之を超ゆれば一物質が壓縮の際常に等質なるべき恰も其境界の溫度を「臨界溫度」と名く。此溫度以下にては物體は異なる密度の二相に分れ、之等を相隣接せしめ、其一を「液體」、他を「蒸氣」と名け得べけれども、臨界溫度を超ゆれば此區別は存在せず、其場合には思考の儘に物質に何れの名をも與へ得べし。

故に例ば炭酸瓦斯が 35° に於て強く壓縮せらるゝときは、夫は常に氣體に止まると云ふに傾く、何等液體層又は點滴の分るゝことを觀察せざるが故なり。然れども密度又夫に依りて光の屈折能は液體に於けると同様に生ずべし。即ち觀測者が強く凝縮せる炭酸を封入せる硝子器を観察せば液體を観察せりと思ふべし。其他、炭

酸は又他の仕方にて此の如き状態に齎らし得べし。即ち略 $21,5^{\circ}$ の液體炭酸を以て始め、之を容積不變ならしめて 35° まで熱し得べきなり。然れば何等格段の變化あるを見ざるべく、即ち尙常に之を液體なりと云ふに傾くべし。

水及炭酸の状態に於ける區別は水に於ては臨界溫度が遙に高きに在り。之を 365° と算定したり。

二八一 氣體の液化 (Liquefaction of Gases.) 氣體を液體状態になし、即ち液體層、小滴 又或は單に霧を生ずるを見んとすれば、前述に依りて、氣體を臨界溫度以下に冷却すること必要なり。此溫度は酸素に於ては -118° 、水素に於ては -243° なり。是等の物體が長き間、之等を液化せんとする凡ての經驗に背きたる理由は茲に存せり。

近年低溫度を生ずることに於て大なる進歩をなしたり。其爲に凡ての氣體に於て、最後に水素及ヘリウムに於ても、明に蒸氣と分たれたる液體層を見、且之を多量に得るに至れり。

此研究に必要なまでに溫度を下ぐる爲に種々の方法を應用せり。第一には液體を蒸發せしめたり。是に於て(二七四節)蒸發熱を是より取去るが故に、其溫度は下降し、其蒸氣壓力の極大が系に作用せる外壓に等しきに至るまで下る。例ば水より發生する蒸氣を速に奪ひ去り、壓が 6 耗を超えざる様にせば、 4° に冷却するを得べし。

今或氣體が壓によりて液化せられ得る溫度 T を用ゐれば、是に依りて生せる液體の蒸發を應用して尙低き溫度 T' を得べし、又實に同じ氣體量を以て絶えず動作し得る様に裝置し得べし。即ち壓縮唧

筒にて氣體を溫度 T に保てる器 A に凝縮し、生成せる液體を管に依りて第二の器 B に流入し、後者よりして液體の蒸氣を吸出するなり。然れば蒸氣は再び A に於て壓縮せらる。連結管に依りて B に於て蒸發せる丈の液體を A より B に流入せば、一の循環を生ずべく、又實に是に於て B に於て得たる溫度は茲に作用せる壓の下に於ける其液體の沸騰點なり。此器中の液體が今液化せんことを求むる第二の氣體の冷却媒子となるを得、此氣體より器 B 中の蒸發に要する熱を引去るなり。第二の氣體にて前述と類せる循環を行はしめ得べく、更に又低き溫度を得べし。

前記の方法に用ゐらるゝ吸出及壓縮唧筒は熱機關の逆として見るを得べし。例ば二一圖(二四一節)に示せる蒸氣機關を逆に作用せしめば(二四八節)、既に最低の溫度を有せる器中の溫度は更に尙下降すべし。

第二に低溫度を得る爲に壓縮氣體の膨脹を應用し得べし。是に就て氣體に於ては著しき分子力が存在せりや否やを研究すべし。存在せずとし、即ち氣體がボイルの法則に完全に從ふとせば、既知の如く(二二九節)、初め閉塞せる空間中に封じたる氣體を膨脹せしむれば實に冷却を生ずべし。然れども壓縮唧筒にて氣體を規則正しき流れに於て一孔より他の或低壓に在る空間に流入せしむるときは然らず。此場合には氣體が夫自身其前に在る層を推進むるに爲すと同量の仕事を又唧筒より氣體に爲すべきなり。

著しき分子的引力が存在せるときは別様なり。此場合には膨脹に依りて分子相互に關せる位置エネルギーが増加す、其結果として運動エネルギーの減少即ち溫度の下降を生ず。恰も此冷却が今屢應用せらるゝなり。

然れども唯一膨脹のみに依りて直接に甚低き温度を得るの困難なるを知る。故に次の工夫用ゐらる。既に流出し、夫に依りて既に冷却せる氣體が壓縮氣體を流出孔に導く管の外側に流る。流出せる氣體量を思想上數多の相次げる部分に分てば、流出せる第一部は流入する第二部を稍冷却し、即ち後者は流出の後に前者よりも尙冷却すべきは容易に知るを得べし。又夫が第三部を其流出前に先に第二部自身が流出前に冷却せるよりも更に尙冷却する、等なり。適當なる状態の下には若干時間の經過の後には「冷却螺旋」より流出する氣體は遂に液化するまで冷却し得べきは容易に知るを得。リンデの装置は此原理に基けるなり。

非常に低き温度は逐次段階的にして得らる。ライデンのカメリン、オンネスの實驗室に於ては先づクロール、メチルの循環あり、是は通常温度にて液化せらる。之を蒸發して -70° の温度を得、エチレンを八氣壓に壓縮したる管の冷却に之を利用す。エチレンの臨界温度 10° にして第二の循環をなし、 -130° の温度に達す、是は酸素を壓縮に依りて冷却するに十分なる低温度なり。

液體酸素を低壓の下に蒸發せしむれば -205° に至る。水素は液體酸素或は液體空氣にて冷却し、同時に壓縮せば、冷却螺旋より流出するに當り液狀を占む。遂にオンネスは蒸發せる水素を冷却媒子として用ゐて、最後の氣體、尙未だ凝縮し得られざりしもの、即ちヘリウムを液化するを得るに至れり。此目的を以て、此氣體を 100 氣壓に壓縮して、且低壓にて蒸發せる水素に依りて -258° に冷却す。然れば冷却螺旋よりの流出の結果が所求の如くなりしなり。オンネスはヘリウムの臨界温度を -268° 、一氣壓の壓の下の沸騰點を

$-268,95$ 即ち絶對零度の上 $4,95$ と算定せり。又ヘリウムを水銀 2,2 耗の壓の下に蒸發せしむるを得たり、是即ち到達し得たる最低の温度にて絶對温度 2° に近し。

是等非常に低き温度を現出することの可能なるは甚重要なり、各種の物理學的並に化學的現象は冷却を遙に進むるによりて極めて重要な結果を期待し得べきを以てなり。

茲に簡略に記載せる實驗の微細の點は論せざるべし。然れどもデュワールの真空硝子器に就て少しく記すべし。是は物體に極めて適當に外部よりの熱の導入を防げるものなり。此器は全然硝子より成り、二重壁を有し、其中間の空間を十分良き真空となし、即ち空氣に依る熱傳導なからしめしものなり。即ち熱が器中に在る物體に達するには硝子を經て長き道を通するを要するなり。

段階的に低温度に達する逐次の進みの困難に關して特記すべきは、此進みは温度が同じ度数丈下る毎に同價と見るべからずして、寧ろ絶對温度が同じ比にて下る毎に同價とすべきことなり。例ば水の凝固點即ち絶對温度 273° より出發して順次に 136° 、 68° 、 34° 、 17° 等に達すとすれば是等の進みを大體に於て同價と見なし得。此考察が絶對零度の到達すべからざるを理解せしむべし。且一物體を此零度に齎らすとは是よりして凡ての分子運動を取去ることの謂にして、然かも是は不可能なり。

終りに尙記載すべきは屢低壓の下に於ける液體の蒸發によりて其凝固點にまで降らしめ得ることなり。水素に於ても之に達するを得たり、其凝固點は -257° なり。炭酸の凝固點は壓が一氣壓に低めらるゝ前に達せらるべし。

二八二 ファン、デル、ワールスの理論 (Van der Waals's Theory.)

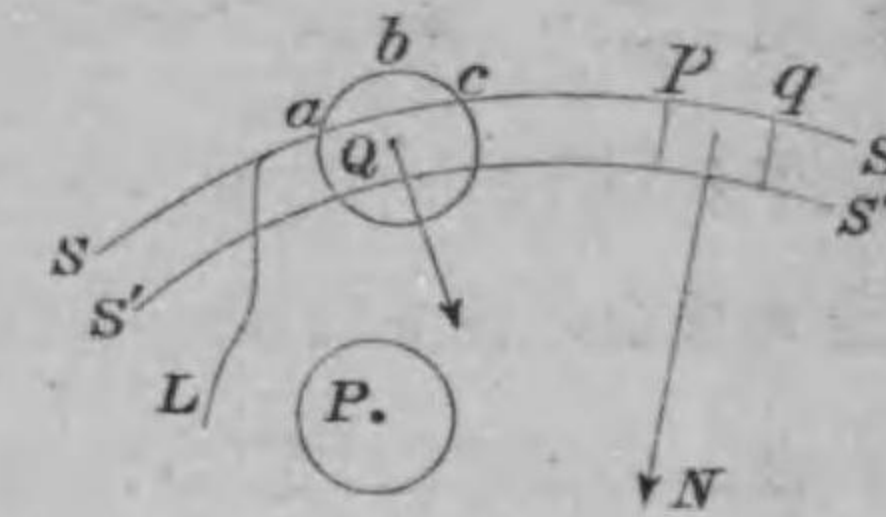
先に氣體運動論(二二〇節)に就て述べたるときには分子に著しき相互引力なく、又其大きさは中間の空間に比して甚小なりと假定したり。然れども氣體の壓縮と共に引力は益顯著となり又各微分子が或大きさを有すれば其全容積は氣體の占むる容積に比して遂に省略し能はざるに至るは明なり。是等二状態を顧みてファン、デル、ワールスは前諸節に記せる種々の事實に説明を與へ、又其他多くの重要な結論を得るに至れり。此理論を茲に充分に論ずる能はざれども、唯其一二の重要な點に就て述べし。

既記の如く(二七八節)水蒸氣及炭酸瓦斯に於て觀察せるボイル法則よりの偏倚は分子の引力によりて説明せらる。其結果は法則の求むるよりも大なる壓縮性を與へたり、又氣體の液化は引力の結果と考へざるべからず。尙ほ分子の大きさに依りて説明せらるゝは水の容積は壓を1氣壓丈高むるときに前容積の $\frac{1}{20,000}$ 程減少する事、並に壓の高まるに依り此係数は益小に、アマガーが實證したる如く壓が既に3000氣壓に達せるときには1氣壓丈高むれば $\frac{1}{40,000}$ の容積減少を來すことなり(然れば容積は1氣壓の壓に於ける容積の $\frac{9}{10}$ なり)。明に分子自身が或著大の容積を占め全く壓縮し得ざるか或は僅に之を得とせば、到達し得る最大の壓も亦全容積を或極限以下になし得べからざるべし。高壓に於ける此壓縮性の減少は臨界溫度以上に在りて、即ち所謂常に氣體として論じ得るものに於て認め得べし。水素の如き分子引力の甚微弱なるものに於ては普通の壓に於ても微分子の大きさは大なる影響を有す、此氣體は炭酸瓦斯と反對の方向に於てボイルの法則に對し偏倚あり。

分子引力の影響に就ては尙ほ次の觀察が好個の觀念を與ふべし。

分子が相互に作用する引力は極て僅小の距離に於てのみ、即ち0,001耗よりも遙に以下に於てのみ顯著なるを示す。一分子Pに作用し得る凡ての微分子はPを中心として畫ける或極て小なる球の中に在るものなり。今微分子Pが一液體量(二二七圖)の内部に在れば、此球即作用球は全然液體中に在り。液體が一様に物質にて充さると假定せば、Pに作用せる凡ての引力は相互に消去すべし。

第二二七圖



一分子Qの如く表面SS'よりの距離が作用球の半径 ρ よりも小なるものに於ては事情異れり。此の如き微分子の周に描ける作用球の内abcの部分 SS' 以外に在り、此部分が又液體にて充されたりとせば球に作用せる凡ての力は互に消去すべし。然れども今abcが空虚なる故に球には表面より内部に法線の方、即ち液體の方に向ける合力作用す。是はSS及S'S'面との間の厚さ ρ なる層(所謂限界層)内の凡ての微分子に於て適用す。從て液體の内部に於ける微分子に合力が働かざれば限界層内の凡ての分子は表面に直角なる方向に於て内方に引かる。

液體の代りに或顯著なる分子引力を有せる氣體に就て論ずるも亦同様の結果に至るべし。

今論せる事柄に容易に之を應用し得べし。運動せる分子系が或る限られたる空間内に在れば、微分子は其表面に至れば再び内方に逐はれざるべからず。之に要する力は分子引力なき理想的氣體に於ては壁に作用せる壓なり。然れども分子が相引けば夫によりて限

界層が内方に逐はる、故に此物體を既定の容積に置くには少しく小なる外壓を要するなり。密度が増加する割合に於て限界層が内方に引かるゝ力も亦増加す。理論に依りて此力が物質の膨脹を妨ぐるに十分以上なる場合が有らざるべからざるを示す。然れば外力に依りて物體の表面に引かれざるべからず、即ち引力に依りて容積が減少せられざれば負の壓が存在せざるべからず。負の壓の場合に就ては既に二五〇節に於て學べり。

此の如くファン、デル、ワールスの理論は氣體及蒸氣のみならず、液體の多くの性質に就ても説明を與ふ。又此理論は一物質が或集合状態より他状態へ移る條件に就て明にす。或溫度以下にては異なる密度の二個の状態が同じ壓の下に存在可能にして、其一を氣體、他を液體と名くべく、又此溫度以上にては物質を壓縮するも等質なるべきを示せり。約言せば、理論は臨界溫度の存在を説明せるなり。

此溫度の高さは分子の大きさに分子引力の大きさに關係す。又一般に是等二因子は物體の性状に就て多くの微細の點を定む。逆に又實驗的材料よりして微分子の容積並に引力の大きさに關して推論し得。

斯して水の限界層が内方に引かるゝ力は表面に略 10000 氣壓の壓あるに等し、即ち表面の一平方糎に於て殆 10000 軒の重量あるに等し。又 0° のエーテルの如き液體に於ては全容積の略三分一が實際に分子の占むる所にして、 0° 並に 760 糎の壓に於ける空氣に於ては全容積の $\frac{1}{200}$ より多からざる部分が然りと考ふべきなり。

既に先に記せる如く一分子が他分子と衝突せずして經過し得る距離の長さも亦氣體分子の大きさに關係す。擴散、熱傳導及び内部摩擦

に於ける測定よりするも亦分子の大きさに就て知るを得。詳細なる研究は此仕方にては一氣體量内諸分子の全表面を學び得るものなるを示せり。

然れども同大球の群に就て全容積と全表面とを知れば、簡單なる計算に依りて夫等の數、及其個々の大きさを定め得べし。此計算を氣體分子に應用せば次の如き推定を得。 0° 及 76 糎の空氣 1 立方糎内の分子の數は 10^{20} 許りなり、二個の相近き分子の平均距離は 25×10^{-8} 糎にて、分子の幅は略此距離の $\frac{1}{10}$ 。又最後に水素一原子の質量は 10^{-24} 瓦なり。夫に就て今茲に詳論する能はざるも他の一層精密なる測定に依れば水素一原子の質量は 1.5×10^{-24} 瓦なり。

二八三 液體表面の自由エネルギー (Free Energy of a Liquid Surface.) ファン、デル、ワールスの理論に於て重要なる働をなせる分子間の引力は又多くの場合に於て一液體量の形狀に關して影響を有するなり。此關係は自由エネルギーの理論(二四七節)よりして演繹し得。

一微分子が始に一液體の表面に在り、次に或線 L (二二七圖)上を内方に動けば、是が限界層 SS' 面に在る間は、一力内方に作用し、正の仕事となす。然れども尙遠く動けば此微分子に作用せる引力は相互間に消去す、故に仕事をなさず。此結果として、分子が S' 以下に至れば其位置の如何に拘らず常に他微分子に關して同じ位置エネルギーを有す、然れども限界層内の分子は尙大なる位置エネルギーを有し、表面 S に在るものに於て最大なるべし。各分子に就て此の如くなる故に諸分子が夫等の相互の引力に依りて有する位置エネルギーの總體は限界層の分子の數の大なる程、即ち液體の表面の

大なる程大ならざるべからず。此表面は或所與の量に就ては液體の形狀に従て種々の大きさを有すべし。例は是が膜に擴がれば、球狀のものよりも大なり。

以上の觀察よりして今論せんとする現象を説明するに次の假定を設く。

一定の溫度に於て液體の自由エネルギーは表面の大なる程大なり、表面増大せば自由エネルギーは表面の増加に比例せる量に於て増加す。

表面が單位面積丈増加したる場合に於ける自由エネルギーの増加、換言せば單位表面が有する自由エネルギーを H を以て記すべし。然れば表面が一定溫度に於て AO 丈増加せるときには其増加を $H \cdot AO$ にて記すべし、又は是は其場合に系がなせる(二四六節)仕事なり。逆に、表面を等溫的に AO 丈増加するに $H \cdot AO$ の仕事を値するなり。 H なる量は各液體に就て一定溫度に於ては一の常數なり。是が又毛細管内の上昇を定むるは直に示すべし、故に之を「毛管常數」と名く。

二八四 滴及膜 (Drop and Film.)

a) 前述並に二四七節の所述よりして、一液體量が重力及凡ての他の影響の作用を避け得ば、其形は表面が極小なる様になり、是が球の形をなすを示す。故に滴をなさんとするなり。

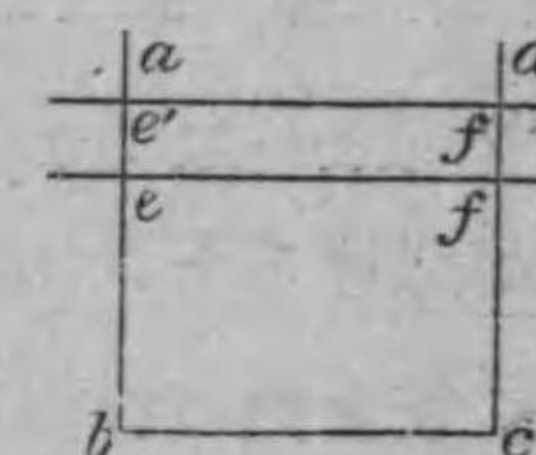
一般に是が唯小なる量のものに於てのみ認めらるゝは、大なるものに於ては重力が之に對し障礙的に作用する故なり。然れども大なる質量に於ても亦同じ性質を有することはブラトーの實驗によりて示さる。油を是と比重を同うせるアルコールと水との混合液

中に置けるものなり。

b) 石鹼液に依て得る如き薄き液體膜に於ては質量の小なる爲に重力は分子引力に比して省略し得べし。此の如き膜には何等他の外力作用せざれば上述の自由エネルギーは減少す、膜は收縮し、表面は出來得る丈減少せんとす。鐵の針金の小なる枠に平面膜を造り、兩端を結べる細絲を膜上に置き、絲の内部の膜を破りて之を示すを得。絲の外部の膜は糸の許す丈縮まり、即ち糸を張りて圓になさしむ。

茲に作用せる力を膜の張力と名く、其大きさは毛管常數 H と簡單なる關係に在り。abcd (二二八圖) は一平面内に二回曲れる鐵の針金にして、ef は可動の針金なり、前者と共に一矩形をなし、此矩形内に膜を生せしむ。今此針金を例ば手にて持ち、極めて靜に ef より ef' に動かしめ、即ち液體の表面が(二面を合せて) $2ee' \times ef$ 丈減少し、此間溫度は一定なりとすれば、膜の爲す仕事は(二四六節) $2ee' \times ef \times H$ なり。又 K を以て膜が針金 ef を内方に引く力なりとすれば、仕事は $ee' \times K$ なり。

第二二八圖



故に $K=2ef \times H$ を得、又膜が針金の單位の長さ作用せる力、即ち每單位長さの張力

$S=2H$ (7)

を得。

c) 此の鐵の針金、或は其間に膜を作らしめ得る針金等は、膜が平面なるを得ざる如き形を有し得べし。然れども周圍の氣體が兩側に於て同じ壓を作用せば、表面は常に出來得る丈小なる如き形を取る、

移動の際此壓は何の仕事をもなさず、即ち前節に述べたる自由エネルギーが此時にも亦極小ならざるべからず。

例ば水平なる二個の同大の圓狀の輪の間に膜を造り是等の輪の中心が互に上下に在れば膜の形狀は圓筒狀ならず、表面の中央にて絞りたるものが却て面積一層小なるを得べければなり。

又 S なる量は膜が針金 ef (二二八圖) を引く力を定むるのみならず、膜が是に觸るゝ凡ての物體に作用する力を定め、又同様に膜の一部分が其他部分に作用する力をも定む。即ち思想上膜を或任意の一線にて切りたりとせば、此線の側に在る部分は他部分を引き、其方向は此線に直角にて、又此作用は毎單位の長さに就て S に等し。

此力は極て小なる距離に於ける作用に基き、又屈曲せる膜の小部分は平面として考へ得べき故に、屈曲せる膜に於ても亦平面膜に於けると同じ張力が存在すべし。

d) 球狀の膜に於て例ば管にて吹きし石鹼球の如きに於ては、管の端が開けるときは泡が漸次に縮少することに依りて張力あるを示し得。 管を閉づれば泡の内の空氣が或度まで壓縮せらるゝに至るまで收縮は益進むべし。

此現象の理論に於ては泡の内側及外側に於ける壓の差を顧みざるべからず。然れども容積の變ぜざる形狀の變化(例ば橢圓體が球に變ずる如き)を觀察する場合には此壓の差は先づ省略し得るなり。即ち此時には内側及外側に於ける壓の仕事は零に等し(二〇七節)。同容積の種々の形狀の中石鹼球は表面の極小なる形を占む、即ち球狀なり。

今 R を球の半徑とし、膜の内面の壓が外面に於けるよりも p 丈大なりとす。然れば無限小の可逆的並に等温的收縮に依りて半徑が δ 丈減少せば、内外表面の縮少は $16\pi R\delta$ にして、容積の減少は $4\pi R^2\delta$ なり。即ち自由エネルギーの減少を $16\pi RH\delta$ とし、膜に依りてなされたる仕事を $4\pi R^2p\delta$ となし得べし。是等の二式を互に等しとせば

$$p = \frac{4H}{R} \dots\dots\dots(8)$$

を得。是は又次の仕方にて張力の觀察よりして演繹し得べし。

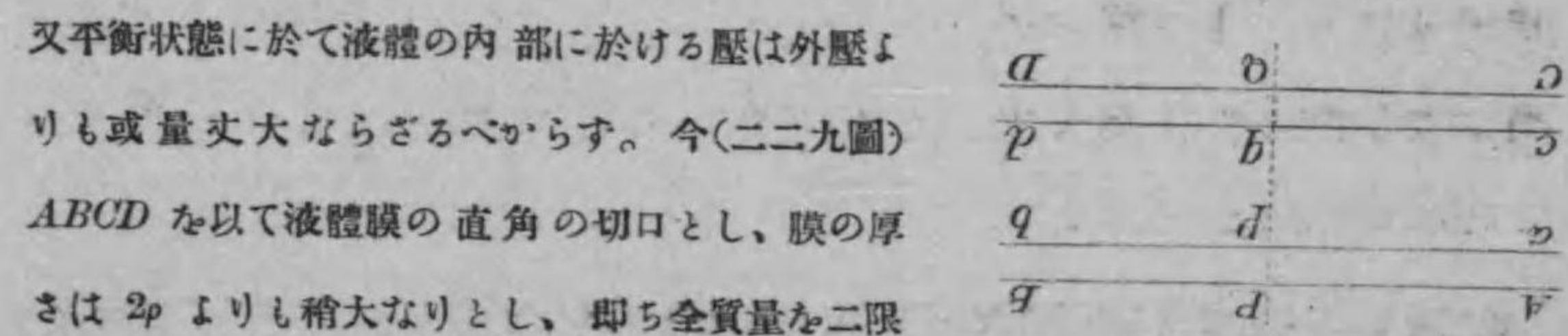
平衡が存在せりと考ふ、然れば空氣の壓は外側に於けるよりも内部に於て p 丈大ならざるべからず。球の中心を過ぐる一平面にて切りたりと考ふれば、二部分間の周圍に於ては $2\pi RS$ の張力あり。此力は他の一半を分たんとする力に等しからざるべからず、是は二〇三節に依りて πR^2p なり。範式(7)を順て再び(8)を得べし。

壓力 p は壓力計にて測り得べく、是に依りて其半徑 R に逆比例し、膜の厚さに無關係なるを知る。是よりして理論の示す如く、張力は厚さに無關係なり。

此結果は一見すれば奇なるが如くなるべし。何となれば厚き膜に於ては切口の兩側に於て薄き膜よりも分子多くして夫等が互に引くべければなり。然れども張力は切口の兩側に於ける膜の部分間の力總體なることを考へざるべからず。此部分並に一般に液體中に於ける平面の兩側に於ける量は互に引くのみならず、其他に互に壓を作用す、其仕方は二二七節の所述よりして其觀念を與へ得べし。此力總體は膜の厚さに無關係なるべきは次の如くにして知り得。

二二二節に於て限界層内の凡ての分子は内方に引かるゝを知れり。是よりして二二七圖の pq の如き層の各部分には或力 N を生ず。

第二二九圖



$ABCD$ を以て液體膜の直角の切口とし、膜の厚さは $2p$ よりも稍大なりとし、即ち全質量を二限界層 $ABab, CDcd$ 及是等兩層間に在る部分に分解す。 PQ は圖の平面並に AB に直角なる平面とし、此平面の兩側に於ける膜の部分の互に作用せる壓及引力に就て考ふ。

p 及 q の間に在る分界面内の凡ての部分に於て膜の内方に在る壓は恰も此部分の兩側に於ける液體間の引力を消去する事を證明し得べし。然れども Pp 又は Qq の部分に於ては稍異れり。是に於ては壓並に引力は p 及 q の間のものよりも小なり。然れども p より P の方に或は q より Q の方に壓力が減少する事は引力の夫れよりも大なり。 P の直に傍の Pp の部分に於ては壓は外界空氣の壓に等し、是に就ては茲には省略す

べし、然れども此部分の左右の物質間には尙ほ著大の引力あり。

是等に依りて唯 P 及 p の間、並に Q 及 q の間の部分のみが前記の合力に幾分を加ふる事を論結し得べし。即ち張力は二限界層に於て求めざるべからず、又此力の大きは是等の層の間に在る液體の厚さに無關係なり。

膜の厚さが $2p$ 以下に至りしとき始て張力は減少すべし。石鹼球に於ては p が半徑 R に逆比例する事を見出し得、即ち其の凡てが $2p$ よりも大なる厚さを有せるなり。

又明に凡ての液體量に就て限界層に於て張力が存在し(表面張力)、膜の張力の二分一の大さを有す。

此節に述べたる實驗には膜として持久性大なる液體(例ば石鹼液及グリセリンの混合)を用ゐるを便とす。然れども他の種々の液體も亦膜を造り得。例ば雨滴が水中に落つるときに之に伴へる空氣に依りて生ずる泡の如きは人の熟知する所なり。

泡の立てる液體に於ては數多の膜の一系を見るを得、又石鹼液及適當の鐵の線形に依りて其簡單なる形を得べし。

凡て此の如き系に於ては常に三個の膜が同一稜に於て相接し、 120° の角をなせり。後者は各膜が同じ張力を有することの結果なり。稜の小部分の直に近傍に於ける小液體量に三個の張力が作用する方向は膜を稜に直角なる平面にて切れる三線上に在り。同一点に作用せる等しき三力は夫等が互に 120° の角をなせるときにのみ平衡に在り得。

二八五 液體及固體間の境界面の自由エネルギー (Free Energy of the boundary Surface between a Liquid and a Solid Body.) 前述に於ては「自由なる」液體の表面即ち液體が一氣體或は其蒸氣と接觸せる表面に就て述べたり。液體が或廣延に於て固體と接觸すれば此物體より極て僅小の距離に在る微分子は物體に依りて外方に引かれ、然かも亦既知の如く液體は之を内方に引けり。後者が大なれば、薄き限界層内の微分子の位置エネルギー(前記二様の引力に關

して計算せる)は液體内部の分子に於けるよりも常に大なり。固體の引力が液體分子の相互の引力よりも大なれば之と反對の場合を生ず。

此觀察よりして次の假定を得。

O を以て一液體量の自由表面とし、 O' を以て是が固體に接觸せる表面とす。然れば(一定溫度に限れば)自由エネルギーは

$$\phi = C + HO + KO' \dots \dots \dots (9)$$

にて表はし得、此中 C は或不變の値を有し、係數 K は或場合には正にして他の場合には負なり。此系を放置せば、前式終りの二項の和は極小となる。 K が負にして第三項が勝れるときは、 O' が増大すれば同時に O も亦稍増すとも、 ϕ の減少するは明なり。然れば液體は固體上に擴がる、換言すれば液體が固體を「濕す」なり。例ば水が十分に清淨なる硝子板上に擴がるは硝子が強き引力を之に作用せるに歸すべし。板が油氣を有すれば濕れず、油は水を此の如くするに十分なるやう引かざればなり。

人の知る如く水銀に依りては硝子板は濕れず、且此液體は清淨なる板上に於ては滴の形を占む。是が多少球形を成せるは水銀分子の相互の引力の結果にして、又重力は滴を扁平にし且つ硝子との接觸面を増大する作用をなす。其他、重力が存在せずとも接觸は或廣延ある面積に於てす、水銀は硝子より全然離るゝことはなきなり。範式(9)よりして之を推論し得ることは茲には省くべし。唯注意するは固體と液體とが接觸し且完全なる擴がりが起らざる凡ての場合に於て自由表面が夫々物體の性質に關係せる或一定の角度に於て(境界角)相交るときに平衡が成立することなり。

重力が顯著なる影響を有する場合に於ける平衡の位置を研究せんとせば、表面の大きさに關係する部分の外に尙ほ重力に對する位置エネルギーも亦全體の自由エネルギー(極小ならざるべからざるもの)に屬することを考へざるべからず。

二八六 毛細管に於ける上昇及下降 (Ascension and Depression in Capillary Tubes.)

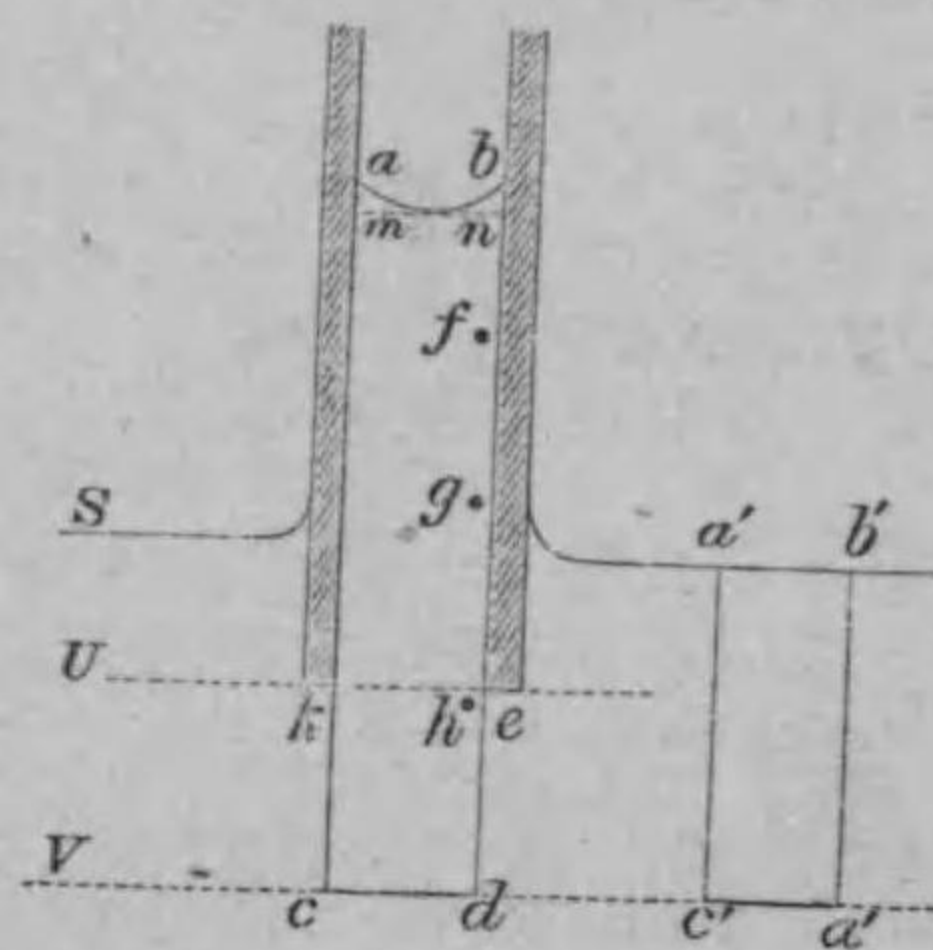
細き硝子管(毛細管)の下端を水中に垂直に浸せば、水は管中或高さまで昇る。二三〇圖に示せる S 及 ab は液體の表面なり。水は内壁を十分に濕すと假定すべし、即ち内壁は薄き液體層を以て掩はれ、表面より遠く上に擴がれるものとす。後者所謂

メニスカスは漸次に液體層の自由表面に移り行き、凹面を上方に向け、縁に於ては垂直なり。極て細き管に於ては其形は半球狀なり。

液體は全自由エネルギーが極小なるに至るまで管中に昇る。前に既に全内壁を濕したりとせば、水及管壁の接觸面に於ては何者も變らず、即ち此接觸面に相當する自由エネルギーに於ても同様なるを知るべし。液體の自由表面に關しては然らず。是はメニスカス及其上に存在せる水層の表面より成る。後者はメニスカスが上る程減少する故に、液體の分子力は絶えず益之を昇らしめんとするに働くべし。重力は之をして一定の高さを超えざらしむる原因となる。

暫くメニスカスの中心が液體 S の自由表面と同じ高さに在るも

第二三〇圖



のと考へ、此場合に於ける全自由エネルギーを A にて記す。然れば液體が h なる高さに昇れば、液體の表面は $2\pi rh$ 丈減ず、管の内半径を r にて記し、外部の液體の表面は廣くして其高さを著しく變せざるものとす。重力を顧みざれば液體の自由エネルギーは $2\pi rhH$ 丈減少せり。又重力に對する位置エネルギーの増加は $\frac{1}{2}\pi r^2 h^2 s$ なり(二〇六節参照)。液體の比重を s にて記し、又細管に於ては著しき誤差なかるべき故に、柱の重量及重心の位置は液體表面が平面 mn にて限らるゝ如くにして計算せり。

今全自由エネルギーは

$$A - 2\pi rhH + \frac{1}{2}\pi r^2 h^2 s$$

なる故に、 h の如何なる値に就て此式が極小なるかの問題なり。此値即ち實際の上昇の高さは(一一及四一節)

$$h = \frac{2H}{rs} \dots \dots \dots (10)$$

實際に上昇の高さが管の半径に逆比例するは觀察に依りて確めらる。同時に範式よりして r 及 s が知らるれば上昇の高さよりして毛管常數の算出せらるべきを知る。此仕方にて良好の結果を得んとせば液體をして先づ管中高く吸上げ内壁を十分に濕すこと必要なり。

上昇の高さの觀察よりして常數 H は水に於てはアルコールよりも大なるを知る。是よりして次の現象を説明し得。一の皿の中の水の薄層の中心に一滴のアルコールを落せば液體は直に中心より外方に動く。是によりてアルコールを含める液體の表面は中央に於て増大す、然れども是に依りて生ずる自由エネルギーの増加よりも環

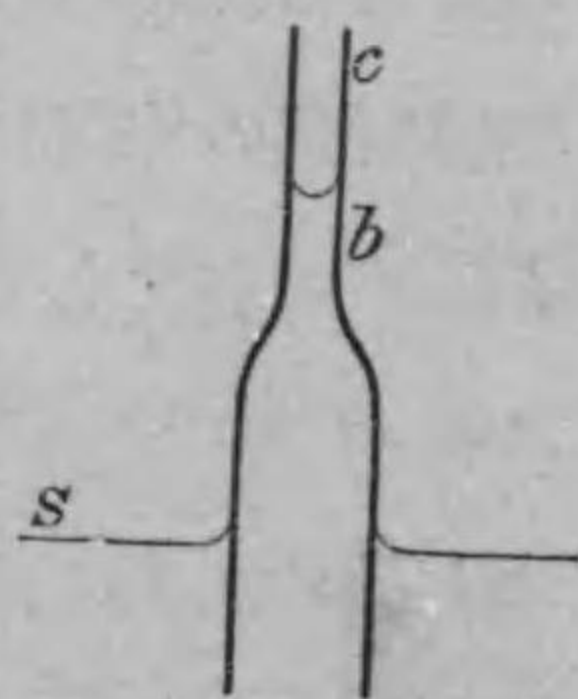
状の水の表面の収縮の結果たる自由エネルギーの減少が大なるべし。適宜の状態の下には皿の底は中央に於て全く乾くに至るべし。

範式(10)を導ける推論は尙少しく變じ得。即ち自由エネルギーが極小となれば無限小の移動によりては夫は變せず(四一及一五六節)。メニスカスが δ の距離丈上昇せるものと此移動を假定すべし。然れば是に依りて液體の固有の自由エネルギーは $2\pi r\delta H$ 丈減少す。重力に對する位置エネルギーは $\pi r^2 h' \delta s$ 丈増加す、 h' はメニスカスの諸點の平均の高さを示す。即ちメニスカスの最初の位置より以上に出でたる小量 $\pi r^2 \delta s$ は液體 S の表面よりして上昇せしめられたるものと考へ得。茲に見出せる二式を相等しとして又範式(10)を得、極て細き管に於ては h' をメニスカスの最低點の高さにて置換し得べきなり。

範式の此の如き演繹は管がメニスカスの在る場所に於てのみ小なる半径 r (二三一圖)を有し、其以下に在りては任意の大なる値を有するときにも同様に適用す。液體が(例ば吸上げによりて)細き部分 bc に達すれば恰も何處も bc の直径を有せる管に於けると同じ高さに昇るなり。

管壁に擴がらざる液體に就ては詳細には論ぜざるべし。是に於てメニスカスは細管に於ては球片にして、其形は境界角に依りて定めらる。尙ほ理論に依れば、メニスカスが凹面を上方に向くれば毛細管内の液體は其外部に於けるよりも高かるべし

圖二三一圖



とせり。メニスカスの凹面が下方に向けるときには反對なり。即ち水銀は毛細管中に於て下降するを見る。

メニスカス及外部液體の表面の間の高さの差は、同じ固體、同じ液體に就て論じ、且極て細き管に限れば、上の兩つの場合に於て共に管の半径に逆比例す。

毛細管内の水銀の低きことの説明は先づ此液體に於て其相互の引力は硝子壁よりする引力よりも大なることに在り。液體の表面を出來得る丈小ならしめんとす。即ち毛細管内に於ける細き水銀糸は管よりして退き縮まらんとす。

終りに尙注意すべきは二三〇圖の管中の液體と表面 S との間に於けると同様の高さの差が U 字形の管に於ても亦存在することなり、後者の兩腕が異なる直径を有すとす。水銀は細き腕の中には低く、又水は廣き方にて低し。

又既に他の原因が高さの差を生じたるときにも分子力は常に其影響を及ぼす。従て晴雨計内の水銀は此影響なき場合よりも低し。管の細き程益低し。此事情を算入するには讀取りに於てメニスカスの尖端の高さを定め又精密なる測定に於ては、補正を加へざるべからず。

上記の現象の機關に就て幾分の概念を得る爲に尙一度二三〇圖の場合を考ふべし、然れども液體が管壁に擴がらずと假定す。又管は下端に於て水平面 U に依りて切らると假定す。管中に存在せる液體の圓筒を水平面 V まで延ばし、液體量 $abcd$ を同大にて同じ深さに達せる柱體 $a'b'c'd'$ と比較す。明に後者に於ては平面 S 及 V 間の周圍の液體は垂直の方向には何等力を作用せず、即ち此柱は全然 V 以下の液體に依りて支持せらる。

cd 表面に於ても状態は $c'd'$ に於けると同様なり。 $abcd$ 柱には V 以下の液體に依り

て $a'b'd'd'$ の重量に等しき力が上方に向ひ作用す。 $abcd$ の重量の之に超過せる又は管壁と U, V 間の液體とが柱に作用せる力によりて平衡に在らざるべからず。是等の力を上方を正號として K_1 及 K_2 とし、 h を平均の上昇の高さとし、 σ を管の切口の面積とし、 s を比重とせば、平衡の條件は

$$h\sigma s = K_1 + K_2 \dots \dots \dots (11)$$

K_1 なる力は管壁が $abcd$ 内に在る液體微分子に作用せる凡ての力の垂直分力より合成せらる。然れども f 及 g の如き分子は壁に依りて水平の方向に引かる、故に、唯 h の下端の周圍の直接近傍に在る h (二三〇圖) の如き微分子のみを考ふるを要するなり。 K_1 なる力が實際に上方に向き又其値は前述の周圍の長さ L に比例する事は容易に知るを得。故に

$$K_1 = \alpha L$$

と置き得。

K_2 に関しては液體柱の $kecd$ 部分が U 及 V 間の同高の液體に依りて上方にも下方にも引かれ能はざるを知る。即ち唯圓筒の周り又 U の下に在る液體が $abke$ の最下の微分子に作用する諸力を考ふるを要するのみなり。 K_2 なる力は下方に向けり、故に

$$K_2 = -\beta L$$

に依りて表はさる、即ち (11) よりして

$$h = \frac{(\alpha - \beta)L}{\sigma s}$$

を得。切口が半徑 r の圓なれば

$$h = \frac{2(\alpha - \beta)}{rs}$$

二八七 固體に作用する力 (Forces acting on Solid Body.)

a) 二個の清淨なる硝子板を垂直の位置に互に僅小の距離に於て水中に浸し、一部分露出せしめ、液體が二板間の空間に於て毛管に於ける如く上昇せば、一枚は他板の方に引かる。是は接近に依りて液體全表面が減少し、即ち系の自由エネルギーが減少するに依れり。

b) 薄き小金屬板が其表面に油氣ありて、即ち水に濡れざれば水の上に浮び得。是に於て金屬は少しく沈めるも、液體が此小板上に

掩はざるを認め得。液體の表面は板の下縁よりして斜に外方に又上方に向へり。液體の表面は凡て水平面なりしときよりも大なり、板が稍上方に動けば減少すべし。即ち分子の作用よりして板を上方に動かし、且普通の靜水壓と共に物體の底面に作用せる力を生ぜざるべからず。

今(思考上)直圓筒を作り、其上部の基面が沈降せる以外の液體の表面と同高にして、下の基面が全く液體中に在りて、其周圍面が浮べる金屬體を稍遠き距離に於て圍めるものとす。此空間内に在る凡てのもの、全重量が周圍の液體より之に作用せる力に依りて平衡に在らざるべからずと云ふ定理を應用すれば、固體なる小板の存在の爲に液體にて充たされざる空間は浮べる物體と同じ重さの液體の量を含むべきことを證明し得べし。

同様なる推論に依りて一部分沈める物體の見掛の重量の減少は其表面に於ける液體の上昇又は下降を考ふれば知り得べし。

二八八 二個の互に接觸せる液體 (Two Liquids mutually in Contact.) 又二個の異なる液體の分子は互に引力を作用す。是が十分に大なれば、之等を互に接觸せしむれば等質なる混合體を造る。多くの他の場合には引力は之を爲すには餘りに小にして、且水及エーテルに於ける如く一液體が他液體に幾分溶解する様に作用するにも十分に大ならず、然れども一が他の上に薄き層に於て擴がり(油と水)、恰も水が清淨なる硝子の表面に擴がれると同様なるには十分なるあり。

二八九 液體表面の曲率の蒸氣張力に於ける影響 (Influence of the Curvature of the Surface of a Liquid on the Vapour Tension.) 二八六節所述に依りて凡て夫自身に放置せらるる系は平衡状態を占むと云ふ原則(二三五節)の應用に依りて興味ある結論を導き得べし。水 A を有する器(二三二圖)に細き硝子管 B の下端を入れ、一

硝子鐘にて覆ひ、其他唯水蒸氣を含むのみとし、全系が一定温度に保たると假定す。

然れば管中には液體は上方に凹なる曲面 C を有し、器中の水よりも高所に在り。 E 及メニスカスの中央 C に於て蒸氣張力は相等しからざるべし。即ち E に於ける張力 p と C に於ける張力 p' とは蒸氣柱 DE の重量に相當する量丈の差なくば蒸氣は全體として平衡に在らざるべし (二〇四節)、然も實際には平衡に在らざるべからず。又 E 並に C に於て蒸氣と液體との間に平衡あらざるべからず。今壁とメニスカスの中央との距離は後者に於ける分子の出入に直接影響を生ずるには余り遠きが故に、 C に於ける平衡の張力の稍小なるは表面の形に歸因すと考へ得。即ち次の結論を得。

平衡の張力又は張力の極大は凹表面に於ては平面の表面に於けるよりは小なり。

液體に濡れざる管を観察せば、同じ仕方にて、凸表面に於ける平衡の張力は平面に於けるよりも大なるを知る。

$p-p'$ の値を計算するは容易なり。管の半径が r 糎ならば水の上昇の高さは略 $\frac{0.145}{r}$ 糎なり。今 p 及 p' が水銀柱の糎にて表はされ、 S 及 s が水銀及水蒸氣の比重ならば

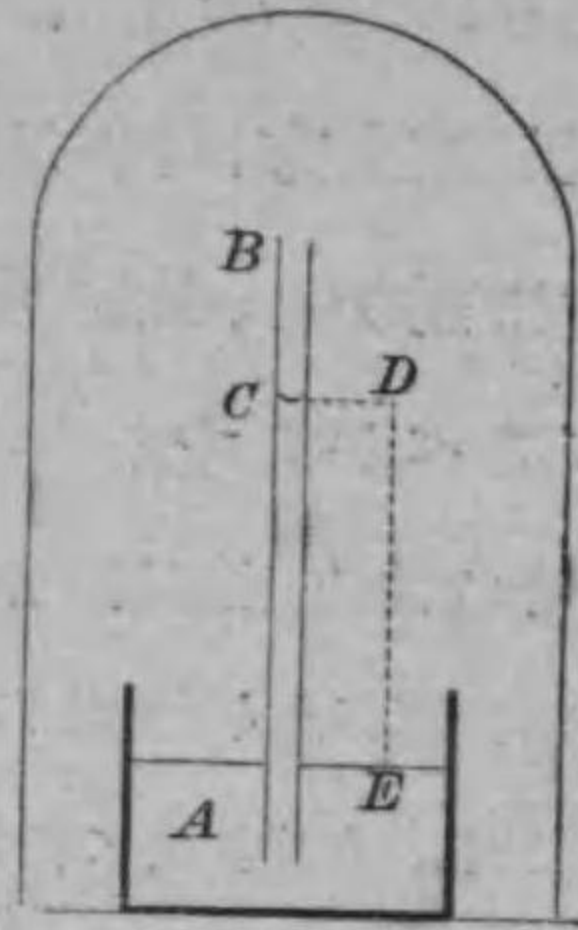
$$(p-p') : \frac{0.145}{r} = s : S$$

空氣に對する水蒸氣の比重を 0.62 と置けば

$$s = \frac{0.00129 \times 0.62 p}{76(1+at)}$$

$S=13.6$ なるが故に

第二三二圖



$$p' = p \left(1 - \frac{11 \times 10^{-8}}{1+at} \cdot \frac{1}{r} \right)$$

100° に於て $p=76$ なり、即ち

$$p' = 76 - \frac{6 \times 10^{-6}}{r}$$

此範式は凡て球形の表面に適用す、 r に其半径を取るべし、二三二圖の場合に於ては管の半径に等し。凸表面に關する範式は最後の項に反對の符號を附して得らる。

二九〇 過飽和の蒸氣 (Supersaturated Vapour.) 二三五節に於て飽和蒸氣の張力或は張力の極大(二七二節)の定義を與へたる時には、液體の表面は平面又は僅に屈曲せるものと既に假定せり。此場合に 100° C に於ける水蒸氣の張力の極大は水銀 76 糎なり。今 100° の水蒸氣が此張力に於けるよりも尙一層壓縮せられ、例ば壓が 76.1 糎を有すと考ふべし。又何等かの原因に依りて此蒸氣中に 0.00001 糎の半径の水の小球が生じたりと假定すべし。前述に依りて此小球の表面に於て平衡張力は 76.6 糎を有すべし。是は蒸氣が實際に有する張力よりも大なるが故に、此小球は蒸發す。尙小なる球も同様に然るべし。然れども此の如き小滴は直に再び蒸發せしめられ、全く成立せざるべきは明なり。故に小滴の生成、即ち霧の生成は水蒸氣の壓が普通の極大張力以上に在りとも起らざるなり。

實に此状態の下の蒸氣も平面なる或は稍屈曲せる水面、即ち例ば濕したる硝子板と接觸せるは滴を結ぶ。又乾燥せる板の上にも硝子よりの引力働きて然るを得。又蒸氣中に浮べる塵埃並に後に述べべき他の微分子は是等滴の核となり得。蒸氣は空氣が此の如き核を有せざれば霧に化し得ざるは實證し得。空氣は綿の栓を過ぎて流せば

埃を除去し得るを茲に注意すべし。

普通の極大より大なる張力を有する蒸氣は屢過飽和と名けらる。故に未飽和、飽和及過飽和の蒸氣と云ふなり。然れども過飽和の蒸氣の本質に就て飽和又は一層稀薄なるものと區別すべき何等か特別のものありと考ふべからざるなり。是等の場合に於ける差違は蒸氣が液體と接觸せるときに始て認めらるゝなり。

二九一 沸騰の遷延 (Delayed Boiling.) 蒸氣張力に於ける曲率の影響よりして又蒸氣内の小滴の如く液体内の蒸氣泡も亦容易に成立し得ざるを演繹し得べし。 例ば 76 糎の下に在る水が 101° に温められたりと假定すべし。表面の平面なる場合に於ける平衡張力は 78,8 糎なり。然れども蒸氣泡の半径 2×10^{-6} 糎より小なるものゝ内部に於ては平衡張力は 76 糎よりも小なるべし。今蒸氣は外壓に依りて 76 糎の張力に壓縮せらるゝ故に、蒸氣は氣泡の壁に滴を結ぶ。又是より小なる氣泡は存在したりしとも消滅し、故に全く生成せざるは明なり。

然れども蒸氣泡は器の壁に於て生じ得、又水中に在る針金或は水中に浮べる塵埃に依りて造り得らる。又溶けたる空氣の分離に依りて生ずる氣泡内に水は蒸發し得べし。然れども此の如き便宜の状態が存在せざれば液體は沸騰せずして普通の沸騰點以上に熱し、遂に蒸氣泡を激しき衝撃の下に生せしむるに至ることあり得。

二九二 新らしき相の現出 (First Appearance of a new Phase.) 今云へると甚だ類似せる或他の場合あり。例ば水を 0° 以下若干度の間凝固せしむることなくして冷却せしめ得。所謂過冷却 (過融解) の状態に在り。然れども氷が存在すれば是等の低温度

に於て此の如きを得ず。氷の極小片を此中に投入するも液體の一部分は凝固すべし、放出せる熱に依りて温度は精密に 0° に昇る、此 0° は即ち (普通氣壓の下に) 氷と水とが互に接して存在し得る唯一の温度なり。

此の、並に同様の前諸例は、新しき相の現出には其既に存在せる量を増加することとは全然別種の事情を要することを示せるなり。 -5° の水に於て一小塊の氷は確に増加すべし、然れども夫が爲に水中に尙ほ氷の一小結晶も生ずることはあらず。後者に就て如何なる條件を要するかは全然未知なり。實に水をして急激の運動を避け得る様にせば、凝固せずして 0° 以下に冷却し得ることを見出せり。運動あらば液體は容易に器壁の水の表面に生じたる氷と接觸し得べきなり。

0° 以下の水と固形の物質の所謂過飽和の溶液とを比較し得べし、 即ち固形の物質と平衡に在り得る溶液よりも一層強き溶液なり。是等の兩溶液と一層稀薄なる未飽和のものとの間に溶液に關して何等特有の區別あらず、唯之を固體と接觸せしむるときに異なる作用あるのみなり。固體の最小量も過飽和溶液よりして固體を分離せしめ得べし。

二九三 吸収及滲透 (Imbibition and Osmose.) 終りに溶液、特に稀薄溶液の若干の性質を述べべし。此中に有する種々の點に就て重要な結果を理解せんには若干の固體の著しき性質を知るを要す。固體の多數は有孔なり、即ち細小の溝を有し、其中に液體を吸入し得べし。此現象は孔の壁上に液體の擴がる結果にして、又毛細管に於ける上昇に比較し得。然れども膠の如き物體は又全く孔を有するを

示さるも、水を吸収し得、夫により屢著しく膨脹す。此場合には水の分子は固體の分子間に其位置を占め、是と共に新しき等質の物體を造る。此吸収によりて水中に溶解せる固形質も亦吸入せられ得。

此吸収作用を有する固體壁が二個の液體を區分せば、夫等は壁を通じて相互に混交し得べし(滲透)。是に於て種々の成分は屢甚だ不同の割合に於て之を通過す。例ば一片の羊皮紙の一面に純粹の水と、他面に溶液と接觸せば、若干の溶解物質(晶質)例ば鹽は透過すれども、之に反して他の物質(膠質)例ば卵白の通過は多少阻止せらる。之を用ゐて前者と後者とを分離せしむべく、之を透析(隔膜分析)と名く。

又溶解物質並に其溶媒自身が壁を過ぐる速度間には大なる差あり。

二九四 滲透壓 (Osmotic Pressure.) 壁に於て上記の差が溶解物質をして全然通過せしめざる程大なれば之を半透壁と云ふ。是は就中有孔の素焼筒を其孔の中の空氣を逐出して十分に水を吸へるものを黄色血礫鹽の溶液中に置き、器中に硫酸銅の溶液を充したるものにて示すを得。然れば各小溝はフェロ、シアン銅の小中間壁に依りて閉塞せらる、此壁が上記の性質を有す。

此の如き素焼筒の口に上端を開ける直立の硝子管を附して水を通さぬ様にす、即ち素焼器を下部分とせる丈高き器を得。然る後筒を純粹の水にて圍み、或溶液、例ば蔗糖液を充せば水は素焼筒中に滲入し、蔗糖は外に出づる能はざるを示す。即ち液體は管中に昇る、然れども是に依りて器中に壓の上昇を生じ、若干時間の後に水を内方

に逐ふ諸力と平衡に在り。

半透壁の兩側に在る液體間に生ずる壓力差を溶液の「滲透壓」と名く。

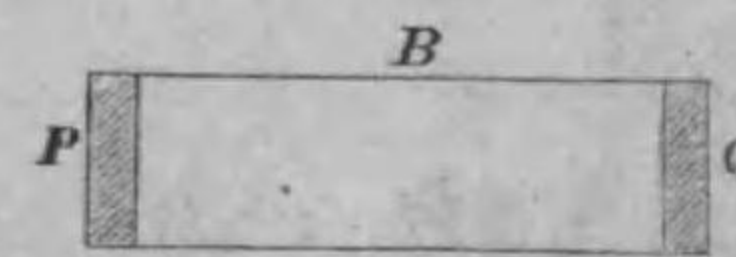
幾何量の水が壁を過ぎて流るゝかは状態に關係す。若し蔗糖液を充せる後、素焼器を上方に於て閉づれば、既に極て僅小の水の通過も夫以上の其滲入を妨ぐるに充分なる程に壓を高むるなるべし。

又他の種類の半透壁の兩側に於ても同じ状態の下に壓差を生ずべきは豫期し得、又實際に之を観察し得たり。二三五節の始に於ける所述よりして滲透壓は是に用ゐる半透壁の特別の性質に關係せざるを演繹し得べし。

管 *B* (二三三圖)の壁を全然不透過とし、種類を異にせる半透過の二板 *P* 及 *Q* にて之を閉ぢ、是に一液を

第二三三圖

充たし、水平位置にて之を純粹の水の中に入



る。然れば *P* 板に對する滲透壓が *Q* 板に於けると同大ならざれば平衡の成立せざるを容易に知り得。例ば平衡の爲に *P* に於て *Q* に於けるよりも大なる壓差を要すとせば、液體は絶えず *P* を過ぎて内方に、又 *Q* を過ぎて外方に流れ、又管の外方に於て再び *P* の方に戻るべし。然れども常に若干の摩擦が存在する故此の如きは可能ならず。

二九五 ファンツ、ホッフの法則 (Van't Hoff's Law.) 極て稀薄なる溶液に於ては滲透壓の大きさはファンツ、ホッフの發見せる法則に依りて定め得。之を理解する爲、アヴォガドローの法則(二二三節)に依り、一定温度に於ては一定容積内氣體分子の數を同うすれば、氣體の種類の如何に關せず夫等は皆同じ壓を作用すと云ふを再記すべし。

溶液の滲透壓は、氣體が之と同溫度に於て其單位容積中に溶液單位容積内溶解物質の分子數と同數の氣體分子を有せるものに作用せる壓に等し。

例は 1% の蔗糖液の滲透壓は $15^{\circ}C$ に於て 0.68 氣壓に等しきを知れり。此溶液の 1 立内に 10 瓦の蔗糖を有せり。又蔗糖の分子量は 342 なるが故に、是と同數の分子を有する水素の量は $\frac{10}{171}$ 瓦なり。1 立の空間内に於ては此氣體量は $15^{\circ}C$ に於て 0.69 氣壓の壓を作用すべし。

茲に注意せざるべからざるはフント、ホッフの法則に對する偏倚も多く觀察せられたることなり、然れども先づ次の諸節に於ては之を省略すべし。

二九六 溶解物質の分子運動 (Molecular Motion of a dissolved Substance.) 如何にしてフント、ホッフの法則に示せる顯著なる一致を説明すべきか。氣體の壓は分子の衝突によりて生じ、又アヴォガドローの法則は種々の氣體の分子が同じ溫度に於て同じ平均の運動エネルギーを有することに其根據あるを知れり。次の事柄を假定せば凡てを理解し得べし。1. 滲透壓は溶解物質の微部分が半透壁に衝突するに依て生ず。2. 此衝突の作用は氣體の壓に於けると同様に分子の運動エネルギーに依りて定めらる。及 3. 溶解物質の一分子の平均運動エネルギーは同溫度に於ける氣體分子の夫と同大なり。

最後の假定を助くる數多の論據あり。即ち、茲には詳論し能はざれども、理論的考察は一集合状態に於ける一分子の平均運動エネルギーは他の集合状態に於けると、若し之等を唯同溫度に於て比較す

とすれば、皆同大なりと云ふ結果に導けるなり。

尙又滲透壓が溶解物質の微分子の衝突に依りて生ぜらるゝことは實に一般的に假定すること困難なるべし、然れども特別の構造の壁に就ては正確なるべし。即ち非常に薄き固體の板に數多の開孔ありと想像すべし、或は寧ろ其間に固體の物質は甚少く水の凡ての分子を透過すとするも、然かも尙溶解物質の微分子は(夫が餘り大なるに依るか、或は壁が夫を反撥するに依るか)其通過を止むる如きものなりと考へ得。此の如き壁に對しては水は全く壓を及ぼさざるべし。之に反して溶解物質の微分子は之に衝突すべし、夫に依りて氣體の張力に於けると同じ仕方に於て分子の運動エネルギーに關係せる壓を作用せるを證明し得べし。

實際に生せる場合に於ては恐らくは其機關は全く之と異なるなるべし。水及溶解物質の分子間の相互の引力が主なる働をなせること可能なり。是は一部分溶解物質の微分子を境界層よりして内方に引くべく、即ち固體壁に来ることを妨ぐべし。他方に引力の結果として水が溶解物質によりて引かれて後者の存在する側に動かされ、一定量の壓の差が生ずるに至るべし。或簡單なる假定の下に今又凡てを計算し得べし。然れば滲透壓は結局溶解物質の分子速度に依りて定められ、滲透壓の大きさは凡ての半透壁に於て同一なりと云ふ定理(二九四節)に一致するを知れり。

凡てを總括してフント、ホッフの法則に於て次の假定の確證せらるゝを知り得べし、即ち溶解物質の一微分子の平均運動エネルギーは同じ溫度に於ける氣體分子と同大なり。

此仕方に依り、各溶解物質に就て分子の平均速度を計算し、是と關

聯せる現象を研究するは可能なり。其例として茲に擴散に就て述べべし。一溶液が一の場所に於て他の場所よりも一層濃厚なれば、分子運動は此差異を消滅せんとすべし。且又是は若し溶解物質の分子が常に水の分子に依りて止めらるゝことなくば、極て速に起るべし。擴散の速度は分子の速度及一分子が一水分子の衝突(二二四節参照)するまでに經過し得る道の長さに關係す。觀察よりして此長さを推定することを得、其結果は分子の大きさ並に距離に於て知れるもの(二八二節)と十分に一致するなり。

二九七 等滲壓の溶液 (Isotonic Solutions.) 異なる物質の二溶液が同じ温度に於て同じ滲透壓を有するものを等滲壓的と名く。フント、ホッフの法則によりて二溶液が十分に稀薄なれば夫々同容積内に溶解物質の同数の分子を有すべし。

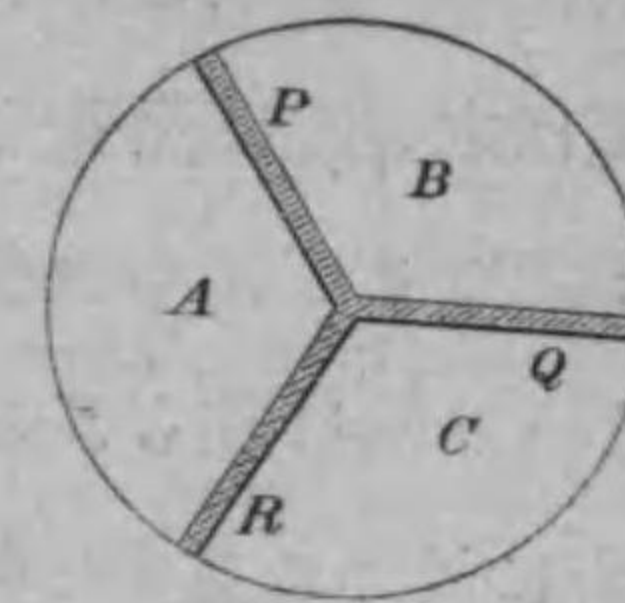
此結論の正確なることを證明するには實際に滲透壓を測定するを要せず、簡單なる補助的方法を用ひ得べし。

一物質 A の溶液が純粹なる水と半透壁にて分たれ平衡に在れば、 A の側に於て水に於けるよりも高き壓あり。後者に第二の物質 B の極て少量を溶解するに、勿論直に壓の差全部が消滅するを得ざるべし。即ち A の溶液が B の尙一層稀薄なるものに對立せるときには、其差尙存在せざるべからず。 B の溶液が A のよりも強きに於て甚だ勝れるときには、反對の方向に於ける壓の差存在すべし。故に A 及 B の溶液の強さが夫々半透膜にて分たれて其間に壓の差が存在せずして平衡に在り得る如きものゝあり得べきは考へ得らるゝなり。 此の如き溶液が等滲壓なり。

之を見んが爲に、一器(二三四圖)を半透過の分壁 P, Q 及 R にて

三部分に區分したりと考ふ。 C には水あり、 A には物質 A の溶液並に B には B の溶液ありとす。結局凡てが平衡に在り(二三五節)。今三部分の壓を p_a, p_b 及 p_c と名くれば、 $p_a - p_c$ 及 $p_b - p_c$ なる差が滲透壓なり。是は $p_a = p_b$ なれば同大なり、是に依りて定理は證明せらる。

第二三四圖



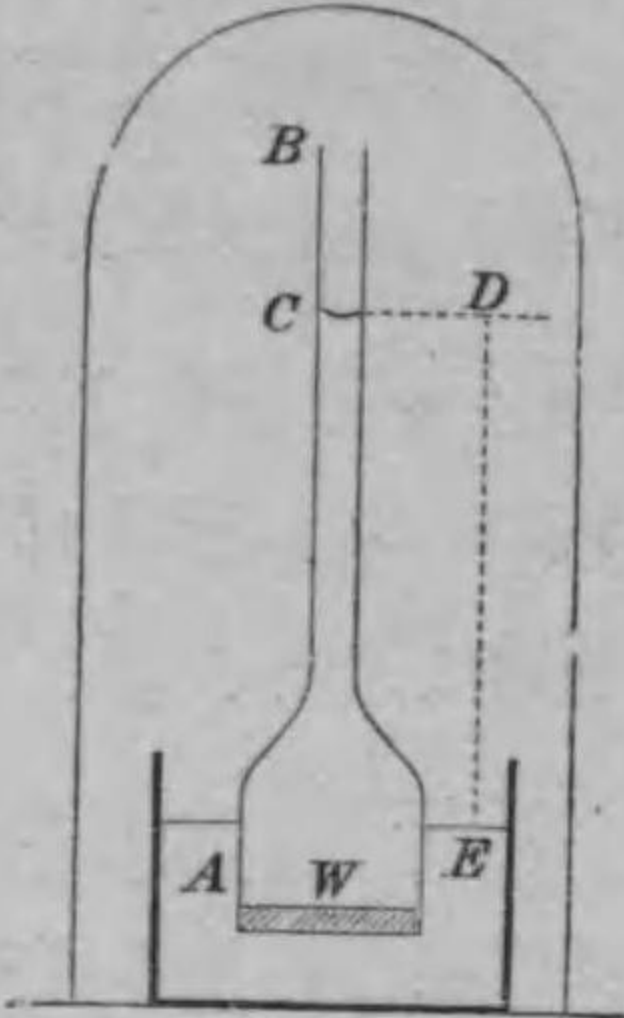
ド、フリースは此原理によりて等滲壓の溶液を得たり、植物細胞の細胞壁内に在る原形質層が半透なるを應用せしなり。此の如き細胞が A 物質の強き溶液中に置かるれば水は細胞内容よりして外方に行く、原形質の層は相集りて、細胞壁よりして分離す。之に反して外部の溶液が極て稀薄なれば其反對を生ず。原形質は細胞壁に對して壓せらる。今益僅小の強きの溶液を用ひ、遂に始て原形質が壁より分離せざるべき強さを求め得ば、細胞内容と等滲壓なる A の溶液を得べし。然る後同じ仕方にて此性質を有する物質 B の溶液を求め得ば、是は前述の A の溶液と等滲壓ならざるべからず。實際に此の如き A 及 B の溶液は單位容積内に溶解物質の同数の分子を有するを示せり。

二九八 稀薄溶液の蒸氣張力 (Vapour Tension of Dilute Solution.) 夫自身に放置せられたる系が平衡状態を占むと云ふ原則は稀薄溶液の種々の性質を滲透壓と關係せしむるを得べし。先づ之を蒸氣張力に就て得。

即ち B (二三五圖)を一の垂直なる硝子管(毛細管ならず)とし、下端に於て半透板 W にて閉ぢ、一器 A 中に立ち、 E の高さまで水を

充たせりとす。管中には溶液あり、全體を硝子鐘にて覆ふ、鐘中には其他唯水蒸氣を有するのみとす。即ち溶解物質は之と共に蒸發せずと假定すべし。今平衡が成立せば管中液體 C の表面は器中の表面 E より高處に在らざるべからず。又蒸氣張力は E に於ける重力の作用に依りて C に於けるよりも大ならざるべからず、 C に於ては管外同高の D に於けると同値を有す。尙又 E 並に C に於て蒸氣は液體と平衡に在らざるべからず。即ち既に二七二節に於て他の觀察よりして演繹したる如く、溶液に於ては平衡張力(張力の極大)は水に於けるよりも小なるを知る。

第二三五圖



其差の如何は簡單なる計算によりて知る。即ち h を高さ DE とし、 h' を板 W の E 以下の深さ、 s を水の比重、 s' を W 上に在る液體柱の平均比重、及最後に σ を蒸氣柱 DE の平均比重とす。然れば W の兩面間の壓の差、即ち滲透壓は

$$P = (h + h')s' - h's - h\sigma$$

又 E 及 C に於ける蒸氣張力間の差は

$$\pi = h\sigma$$

今 h' は望む限り小に取り得べし。 $h' = 0$ なる極限に至れば

$$P = h(s' - \sigma)$$

即ち

$$\pi : P = \sigma : (s' - \sigma) \dots \dots \dots (12)$$

極て稀薄なる溶液に於ては、溶液の密度 s' の代りに純水の密度を置き得べく、 σ を以て E に於ける水蒸氣が有する密度、即ち純水の

飽和蒸氣の密度となし得。其外最後の項に於て σ は遙に大なる密度 s' に對して省略し得。即ち

$$\pi = \frac{\sigma}{s} P \dots \dots \dots (13)$$

今各溶液に就て滲透壓 P をファント、ホッフの法則に依りて計算し得べきが故に、蒸氣張力の減少 π は理論的に定め得べし。 此仕方にて見出せる結果は多くの場合に於て觀察と十分に一致せり。

又範式(13)を尙他の簡單なる形に書き得。即ち ν を飽和蒸氣の單位容積内の分子の數とし、 N を水の單位容積を組成し得べき其分子の數、最後に n を溶液單位容積内の溶解物質の分子の數とせば

$$\frac{\sigma}{s} = \frac{\nu}{N}$$

又水蒸氣がボイルの法則より偏倚する事を省略し、且ファント、ホッフの法則を應用すとせば、蒸氣張力 p は

$$P : p = n : \nu$$

なる比例を満足すべし。

依て方程式(13)は次の形となる。

$$\pi = \frac{n}{N} p \dots \dots \dots (14)$$

即ち溶解物質の存在に依りて蒸氣の張力が幾何を減少するかは分子の數にのみ關係す。又等滲壓溶液は等しき蒸氣張力を有すべし。

以上の結果は又水蒸氣の液化によりて分子が大なる群に一致し、從て液體内に於て蒸氣中に於けるよりも大なる分子ある場合にも適用す。即ち前述中 N なる數字の下に液體分子の數ならずして、蒸氣分子の、其の如何様に結合せるも同一なるも水の單位容積を成せる夫の數を表はすとすべし。

二九九 稀薄溶液の凝固點 (Freezing Point of a Dilute Solution.)

溶液は純粹の溶媒よりも低き凝固點を有することを見出し得たり。又此現象に就て滲透壓の理論よりして一法則を演繹し得、溶液より生ずる固形物質は溶解物質とは全く無關係なることを假定するものにして、又此の如きこと屢あり。

溶液が毎立方糎に溶解物質を分子量の c 倍の數にて表はせる丈の瓦を有し、即ち所謂 c 瓦分子を有すと假定す。此場合に凝固點の下降は

$$\theta = 1,97 \frac{T^2 \nu}{r} c \dots \dots \dots (15)$$

此範式中 T は純粹なる溶媒の凝固點(絶對溫度)、 ν は溶媒 1 瓦の容積を立方糎にて表はせしもの及 r は其 1 瓦の融解熱をカロリーにて表はせるものなり。

水に就ては $\nu=1, r=79$ なり。尙又稀薄溶液に於て、100 瓦の水の中即ち 100 立方糎中に溶解物質の c' 瓦分子を有するものに於ては、 $c=0,01c'$ なり。即ち(15)に依りて

$$\theta = 18,5c'$$

係數 18,5 を分子的凝固點下降と名く。

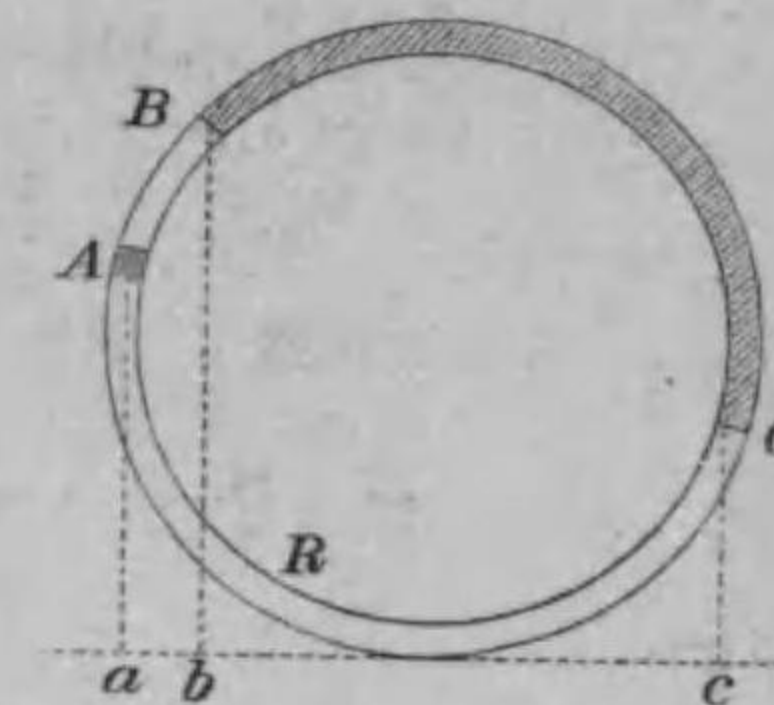
特に記するを要するは前述の範式に従て、凝固點の下降は唯溶解物質の分子の數に關係し、即ち等滲壓の溶液は同じ凝固點を有することなり。凝固點の測定より(15)に依りて如何にして c を求め、又濃度を知れるときに溶解物質の分子量を如何に定めべきかは特に説明を要せず。

又水以外の溶媒に於ても(15)の範式は適用す。溶解物質によりて融解點は常に下降す、溶媒が凝固の際收縮するも膨脹するも同様

なり。

R (二三六圖)を凡て同断面なる環狀の管とし、其平面が垂直に在りて A に於て半透過の分壁あり、又 B より C まで一塊の水ありとす。

第二三六圖



A 及 B の間の空間を一溶液にて、又 A 及 C の間は純粹の水にて充せりとす。分壁は管壁に固定し、之に反して氷塊は動き得るものと假定す。是は管の他部分に於ける液體の存在によりて妨げられず、壁 A は水を通過し得る故なり。今此系を不變溫度 T (勿論普通の凝固點の近傍に於て)に保ち、先づ氷塊の一定の位置に於て力學的平衡が可能なることを證明すべし。

此目的に於て s を水の比重、 s' を A 及 B の間の溶液の平均比重、 σ を氷の比重、又最後に h_a, h_b 及 h_c を其小平面 A, B 及 C の中心の管最下點よりの垂直の高さとす。又 p が B に於ける溶液の壓、 P が滲透壓とせば——平衡が成立てば—— A の上側に於ける壓は

$$p + (h_b - h_a)s'$$

A の下側に於ては

$$p + (h_b - h_a)s' - P,$$

又 C 點に於ては

$$p + (h_a - h_c)s + (h_b - h_a)s' - P.$$

即ち C に於ける壓は B に於けるよりも次の量丈大なり。

$$(h_a - h_c)s + (h_b - h_a)s' - P.$$

又此壓の差は氷の重量と如何なる場合に平衡に在るかを研究せざるべからず。

最も簡単に、分膜 A が在らず、氷の下の全空間が氷と同じ重さ即ち比重 σ の液體にて充されたりとせば氷塊が凡ての位置に於て平衡に在りと考へ得べし。

然れば C 及 B の間の壓の差は

$$(h_b - h_c)\sigma$$

なるべし。

故に平衡の條件は

$$(h_a - h_c)s + (h_b - h_a)s' - P = (h_b - h_c)\sigma \dots (16)$$

第二項は A を B に密接せしめば極て小ならしめ得べし。然れば此項に於て s' を s に置換し得べく、即ち

$$(h_b - h_c)(s - \sigma) = P \dots (17)$$

今 s - \sigma は正なる故に、圖に示せる如く B 點が C よりも高き場合に實際に平衡が可能なり。

今 B に在る壓 p が恰も上記の溫度 T に於て溶液並に水の間の分子的平衡に就て必要なるものなりと假定すべし。然れば C に於ける壓は

$$p + (h_b - h_c)\sigma \dots (18)$$

なる値を有す。今茲に是が此溫度に於て平衡を生ずるに果して十分なるべきか、換言せば溫度 T は (18) の壓の下に於ける水の凝固點なるべきかを考ふ。

T が此凝固點よりも高ければ C に於て幾分の氷は融解すべし。是は容積の減少を伴ふ故に、壓は減少すべく、此壓の減少は凡て管の CAB の部分に於て顯著なるべし。然れば B に於て融解點は實際に在る溫度よりも高くなるべし、即ち此處に多少の水は凝固すべし。然れども氷塊の平衡も亦擾亂せらるべし。即ち C 點は高まり、B 點は低下すべし。h_b - h_c の差は減少すべし。故に

$$(h_b - h_c)(s - \sigma) < P$$

となる。又方程式 (16) の第一項は第二項よりも更に小なるべし。C 及 B の間の壓の差は氷の平衡に就て必要なるよりも尙減少すべし。即ち是は右方に行くべし。今同時に凡ての關係に於て平衡が成立し能はざれば、常に上記の變化は決して止まらざるべきことは知るに難からず。氷は絶えず右方に移動すべく、C に於て融解し去り、B に於て新しき氷を A を透して流れ来る水より生ずべし。今此の如き永久的運動は不可能なり (二三六節)。又前述と反對の場合も同様に不可能なるが故に、(18) の壓の下に C に於ても亦平衡の存在するを知る。

此壓に就ては (17) に依りて

$$p + \frac{\sigma}{s - \sigma} P$$

と記し得べく、従て、

T が壓 p の下に於ける溶液の凝固點なりとすれば、此溫度は尙大なる壓 p + P\sigma/(s - \sigma) の下に於ける純粋の水の凝固點なり。水の凝固點は p の壓に於ては高く、之を T + \theta とす、又實に二七六節の範式 (6) に依りて

$$\theta = \frac{T(v_1 - v_2)}{E_r} \cdot \frac{\sigma}{s - \sigma} P$$

又是と同量丈同じ壓 p に於て溶液の凝固點が水のよりも低し。溶液が極て稀薄なれば \theta は T よりも遙に小なり、第二項に於て T を以て純粋の水の凝固點を表はすとなし得 (本來は T + \theta なり)。尙又

$$s : \sigma = v_1 : v_2$$

即ち前式の代りに次の如く書き得。

$$\theta = \frac{T v_2}{E_r} P$$

今溶液の強さを此節の始に示せる如き仕方に數 e にて定むれば P は一立方寸の水素 2e 瓦にて働かるゝ壓、即ち = 8,27 \times 10^7 e T \text{ マイン} 毎平方寸に等し。夫に依りて (15) の範式を得。

三〇〇 ファンツ、ホッフ法則よりの偏倚 (Deviation from Van't Hoff's Law.) 前諸節に於て始に蒸氣張力の減少又次に凝固點の下降が滲透壓に關係せるが如く、又熱力學的觀察よりして直接に一溶液の凝固點及蒸氣張力の關係を演繹し得。觀察は決して此推論の立證せられざる如き場合を認むるに至らしめず。又實に多くの溶解物質は範式 (14) (二九八節) に相當するよりも大なる蒸氣張力減少を生ずるを見出せり。然れども此物質は又同時に (15) に依りて定めらるゝよりも大なる凝固點の下降を來すなり。又滲透壓に就てもファンツ、ホッフの法則に於けるものよりも大なるものを生ずることも疑なし。

鹽並に之と化學的性質に於て多少類似せる物體に於ては此偏倚を

生じ、稀薄なる程大なり。之を説明するには此物體の分子は水の影響に依りて解離せりと假定せり。實にファント、ホッフの法則は若し此法則所述の分子の數なるものが、溶解物質を組成するもの及水中に互に無關係に運動せるもの、夫等微分子の總數を表はすとせば、常に適用せざるべからずと假定するに凡ての理由あり。若し然りとすれば鹽の分子の分裂は滲透壓の上昇を結果とせざるべからず。然れば是は諸現象との關聯に依りて蒸氣張力減少及凝固點下降の増加を伴ふなり。

電流に依る分解を述ぶるとき此解離に復歸すべし。

上 卷 索 引

ア之部

- アヴォガドロー (Avogadro) 352
438 467
- アットウッド (Atwood) 131 195
- アマガー (Amagat) 446
- アルキメデス (Archimedes) 313
- 壓縮, 圖形の 24
- — 水蒸氣の 437
- — 炭酸瓦斯の 440
- 壓縮性, 氣體の 337
- — 固體の 401
- — 液體の 421
- 壓縮性係數 404 421

イ之部

- 異方物體 414
- 錨形齒止 287
- 引力, 萬有 155

ウ之部

- 運動, 一樣なる 66
- 加速及減速 67
- 往復 68
- 閉道上の 68
- 圖式的表出 75
- 記録 79
- 直線的 123
- 曲線的 124

- 一質點の 123
- 斜面上の 143
- 圓周上の 147
- 運動, 廻轉 148
- 太陽系内の 155
- 管内液體の 324 330
- 運動量 136

エ之部

- エネルギー 165
- 運動の 169
- 位置の 185 189
- 自然に於ける 221
- 自由 383
- 變形體の 414
- エネルギーの保存 166 211
- 散逸 388
- エントロピー 397
- エルグ 163
- 永久運動 166
- 液化, 氣體の 442
- 圓筒狀齒止 288
- 遠心力 151

オ之部

- 溫度 198
- 臨界 441 446

カ之部

- カメリン オンネス (Kamer-

lingh Onnes) 444
 カルダニ (Cardani) の吊方 258
 カルノー (Carnot) の循環過程
 389 392 419 433
 カロリー 200
 加速度 93
 — 曲線運動に於ける 99
 滑車 264
 解離 350
 擴散, 氣體の 354
 簡單振子 144
 寒暖計 198
 函數 2 34
 — 週期的 28

キ之部

氣壓 316
 — 種々の高さに於ける 340
 氣體運動論 346
 記録, 運動の 79
 記時機 83
 極大及極小 16 59
 極根値, 函數の 53
 曲率 20 39
 曲柄 268
 吸收 465
 貯米 163
 凝集 160
 凝固點 435
 — 稀薄溶液の 474

ク之部

クーロン (Coulomb) の法則 292
 空氣唧筒 338
 空氣寒暖計 343
 クラウジウス (Clausius) 392
 廻轉運動 148
 過冷却 464
 偶力 243
 瓦 114

ケ之部

ケプレル (Kepler) 156
 原子 159
 ゲー. リュサック (Gay-Lussac)
 341 345 353

コ之部

槓杆 261
 効率, 蒸汽機關の 278 431
 誤差 47
 合成, ヴェクトルの 40
 — 速度の 89
 — 力の 125
 — 廻轉及角速度の 227
 合力 126

サ之部

作用點, 力の 108
 作用及反作用 111
 坐標 12 33

シ之部

仕事 162 175 233
 — 及運動エネルギー 180
 仕事能, エネルギーを見よ
 C-G-S 系 122
 質點 65
 質量の單位 120
 質量中心 240
 質量及速度 117
 振子, 簡單 (數學的) 144 196
 — 物理的 280
 振動 69
 — 簡單 70 73 95 139
 振動時間 69
 振動距離 70
 振幅 70
 滲透 465
 滲透壓 466
 斜面 142 143
 收縮, 長さの延びに於ける 403
 衝突 137
 — 彈性體の 174
 時間 66
 自由落下 67 73 87 129
 自由エネルギー 383
 — 液體内の 449
 磁場 294
 — 地球の周の 295
 磁氣子午線 106
 磁氣方位角 106
 磁極, 強さ 292

磁石, 引力及斥力 105 292 298
 ジュール (Joule) 205 207 361
 循環過程 379
 — カルノーの 389
 蒸氣, 飽和 370
 — 過飽和 463
 蒸汽機關 375
 蒸汽タービン 374
 蒸氣張力及溫度 432
 — 稀薄溶液の 471
 蒸發, 液體の 427
 蒸發熱 429
 ジッファール (Giffard) の給水機
 327

ス之部

水銀空氣唧筒 338
 水準面 192
 水平分力, 地磁力の 298
 すり 410

セ之部

晴雨計 316
 晴雨計に依る高さの測定 340
 正弦線 33 78
 切線 19

ソ之部

挿入 7
 双曲線 25

側壓, 液體の 313
 側心圓板 268
 測微螺旋 254
 速度 66 85 89
 —— 拋物線狀運動に於ける 99
 —— 及力 116
 —— 及質量 117

夕之部

X單位, 力の 120
 —— 質量の 120
 ダイソ 122
 橢圓 21
 惰性能率 279 281
 彈性 107 172
 彈性係數 402
 彈性的餘効果 419
 斷熱的膨脹 359
 斷熱線 378

チ之部

地磁氣 106
 地磁力 295 296
 力 103 105
 —— 平行の 236
 X力の單位 114 120
 力及速度 116 136
 重心 239
 重量 113
 重量寒暖計 424
 重力 103

—— 地球の自轉の影響 152
 軸承 256
 チューロン (Dulong) 及プチー
 (Petit) 423

ツ之部

圖式的表出(又表示), 函數の 11
 —— 運動の 75 80 82

テ之部

抵抗 107
 —— 自由落下に於ける空氣の
 132
 底壓, 液體の 312
 滴 450

ト之部

トリチェリ (Torricelli) 322
 投影 33
 等溫的膨脹 359
 等溫線 378
 等滲壓 470
 等方物體 414

ニ之部

二本吊 291
 ニュートン (Newton) 155 204
 鈍り 302

ネ之部

粘着 160

フ之部

フリース, ド (De Vries) 471
 不定位磁針系 300
 沸騰 429 464
 分子 159
 分子力 160
 分解, ヴェクトルの 42
 —— 曲線運動の 95
 —— 力の 126
 プラトー (Plateau) 450
 プルイ (Puluj) 208

ヘ之部

ヘルムホルツ (Helmholtz) 169
 平行邊形, ヴェクトルの 41
 —— 力の 126 141
 平行力 236
 平行力の中心 239
 平衡 108
 —— 一般の條件 230
 —— 機機に於ける 259
 —— 斜面に於ける 142
 變形 401
 ベッセル (Bessel) —— ハーゲン
 (Hagen) 339

ホ之部

法線 19 39
 法則, アヴォガドロの 352
 —— アルキメデスの 313
 —— ゲー, リュサックの 341 353

振れ 411
 振れの彈性 289
 振秤 290
 熱量 200
 X熱の單位 200
 熱量計 201
 熱容量 203
 熱, エネルギーとしての 197
 熱及力學的仕事 210
 熱運動 213
 熱傳導 215
 熱當量 204 364
 熱空氣機關 375

ハ之部

波線 78
 —— 簡單 33
 齒車 266
 範式, 實驗的及理論的 6
 秤 261
 馬力 279

ヒ之部

ヒルン (Hirn) 210
 比熱 203
 —— 氣體の 362
 比重 115
 標準貯 115
 表面張力 451
 微係數 56

—— フォント、ホッフ (Van't Hoff) の 467

拋物線 26

拋物, 垂直の 89 129

—— 斜の 96

ボイル (Boyle) の法則 337 344 353 446

膨脹, 氣體の 341 359

—— 固體の 401 415 425

—— 液體の 423 425

膨脹係數 416

ポアジュイユ (Poiseuille) 333

マ之部

マイヤー (Robert Mayer) 168

摩擦 107 272

—— 液體內の 330 334

—— 氣體内の 356

摩擦角 274

摩擦車 266

ミ之部

密度 122

モ之部

毛細管 456

毛管常數 450

ユ之部

融解點 435

ラ之部

ラヴァール (Laval) 374

螺線 38

螺旋 257 268

—— 無終の 270

リ之部

流出, 液體の 321

—— 氣體の 366

力界 190

—— 磁氣の 294

力線 190

レ之部

冷却 204

連通器 312

—— 種々の液體を有せる 316

ロ之部

ローランド (Rowland) 209

ロシュミット (Loschmidt) 355

ワ之部

ワット (Watt) 279

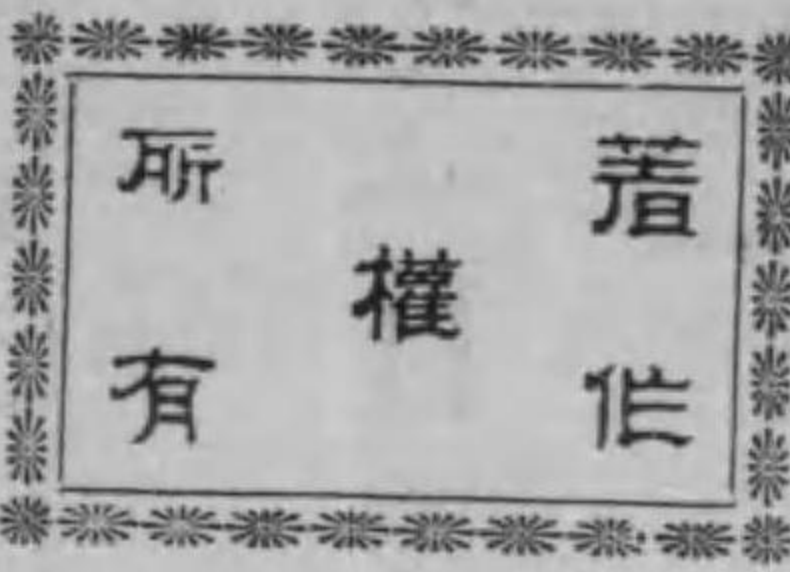
彎曲, 棒の 406

ヴァールス, ファン, デル (Van der Waals) 446 449

大正二年六月十五日
大正二年六月十二日
發行
印刷

譯者

桑木 彥雄



發行者

會社 富山房
東京市神田區裏神保町九番地

代表者

坂本 嘉治馬
同所合資會社富山房社長

印刷者

渡邊 八太郎
東京市牛込區板町七番地

印刷所

日清印刷株式會社
東京市牛込區板町七番地

發行所

(六月設立
明治二十九年)

東京
神田

合資會社

富山房

振替口座東京五〇一〇番
電話本局一〇三六、四一三〇番

定價金壹圓六拾錢
ローレンツ物理學上卷

理學博士
中村清二
先生新著

普通物理學講義

近刊

物理學の著者甚だ多し。されど之を大別すれば中等教育用教科書と高等學校程度の高参考書との二種とすべし。教科書は既定の教材を適當に配列し、教師の説明を俟て始めて生徒の了解し得べきものなるに、参考書は一の題目を縱横より研究説明し、讀者をして疑點を止めざらしむるを期せざる可らず。我國現今中等教育用の参考書を有せず、又高等學校程度、更に大學程度のものに至りては唯たローレンツ氏物理學あるのみ。之れ豈國民教育上に於ける一大恨事に非ずや。本邦物理學界の泰斗中村博士茲に見る所あり、書を公にせられ、博士義に中等教育用の物理教科書の著あり盛行既に十五年、今又更に中等教育用の物理學講義を著はさる。其目的讀者をして識を廣げしめんとし、寧ろ之を深きに至らしめんとするにあり、隨て中村博士は之を中等教育用の事項に限り、丁寧反覆種々の方面より解説して、日常吾人の經驗する諸現象の後に潜める眞理を十分に了解せしめ、又簡易なる實驗は如何に之を行ふべきかを説く。裝積成るの日に將に近かりんとす。青年諸君には絶好の同伴なり、教育家諸氏亦多くの教授上のヒントを得べき也。

獨逸ドクトル、エミル、ワールブルヒ氏原著 理學博士 中村清二先生譯

第四十版

實驗物理學

洋裝紙數八百餘頁
插畫四百餘個
定價貳圓拾六錢
小包貳圓拾六錢

通常物理學を大別して實驗物理學、理論物理學の二とす。理論物理學は實驗によりて得たる諸定律を基礎とし、數學の助を藉りて研究するもの。實驗物理學は主として實驗によりて研究するものにして、學理上得たる結果を實地に試験し、始めて其の定義を確むるを主眼とす。故に物理學を學ぶは順序として先づ實際物理學より始めざる可らず。本書は物理學者として名高き伯林大學教授ドクトル、エミル、ワールブルヒ氏が専ら學生の參考用として著し、其第一版は一八九三年に發行せしが、數年ならずして既に數萬部を發售せり。中村博士今其の最新版の原書によりて之を譯述せらる。行文穩健、所說嶄新、殊に數萬餘個の挿畫皆精巧を極む。高等學校、高等師範學校等の學生參考用として、若しくは中學校教員の教材を得るに用ひて最適當なる良書也。

訂正
改作

物理化學

洋裝菊判紙數六百八十頁
圖畫插
定價金參圓參拾錢
送料內地拾二錢

京都帝國大學 理學博士 大幸勇吉先生著

化學の進歩は日々に

發達して一日も休止

せず本書の改作亦最

新の學理を詳説す

無機化學有機化學と相並んで化學の一大部門と認められんとするに至りしは僅に廿餘年前の事にして、其發達は化學界に一大變動を生じ、製造化學は勿論、醫學、生理學等、化學に多少關係を有する諸學科に於ける其影響も亦少なからざる也。而して今日物理化學の名稱の下に論ずる所は化學一般に通ずる事項にして、嘗ては化學理論化學原論の題目の下に論述せられし諸事項は悉く含蓄して、此中にあり。苟も深く化學を學ばんとする者は特に物理化學を究めざる可らず、物理化學を究めんとする者は必ず本書を讀まざる可らず。

著 生 先 吉 勇 幸 大 士 博 學 理

近世化學講義參考書

四 菊版美本全一冊
插畫一百餘個紙數三百頁
定價金圓廿錢小包八錢

理論化學十回講義

再 菊版美本全一冊
定價金八十錢 小包八錢

大幸博士の近世化學教科書は今や全國各種の學校に採用せられ教科書中のオリーツチを以て目せらる而して博士は此書に隨伴して科學講義實驗の書を著し同一の目的の實驗に就ても種々の裝置及び其實驗方法を懇切に説明し講義實驗の準備に便利を與へ尙ほ多くの實驗と標本とを示すべき機會あるべきを豫言せられたるは多くの人の知る所なり。爾後星霜を閱するに茲に六年今其豫約を實にして本書を公にせらる。如何に學界に忠實にして有益なる光明を放つかは、一たび本書を細くもの讀する所なるべし。中等教育の化學授業上に於ける參考となるべき事柄に細大漏すなく種々の講義實驗法を詳述したるのみならず事實上、説明上參考となるべきこと亦羅して殘すあるなし。教師用としてはた獨習用書として無比の好參考書なり。

中等增訂化學計算問題集

第 八 版
中判美本全一冊
定價卅五錢 郵稅四錢

化學の諸定律を自得せんには、第一其諸定律を應用せる計算問題に練達せざるべからず。本書はその目的を以て、大幸博士が舊に編著せられて全國幾多の學校に採用せられたる近世化學教科書程度に相應せしめて編輯せられたるもの、問題の適切排列の整然たるは云ふまでもなく應用問題に至りては特に刷新を極めたれば、近世化學教科書に由ると由らざるとに論なく一般新學研究者の必ず一度眼はざるべからざる名著なり。

46
125

終