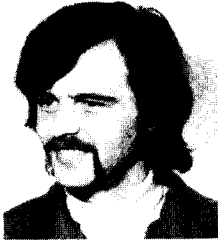


1974年メトラー賞受賞講演

熱分析による反応研究の合理的方法

Rational Approach to the Study of Processes
by Thermal Analysisヤロスラフ シェスタック
Jaroslav Sesták*

(紹介並びに抄訳) 神戸 博太郎**



本講演は1974年7月8日、ハンガリーのブダペストで行なわれた第4回 ICTA 国際会議の際に、メトラー賞(毎年1回、アメリカのメトラー社が熱分析の分野で貢献のあった人に対して贈る賞、副賞1,000ドル)を受けたシェスタック博士の行なった講演の抄訳である。

シェスタック博士は1938年北ボヘミアで生れた。1962年にブラハの化学工業大学で、セラミックスにより工学修士をえ、チェコ学士院の固体物理学研究所に入り、1967年に材料科学により Ph.D. をえた。その後スウェーデンの原子力センターに15ヶ月滞在、ついで1969~70年にミズーリ大学(Rolla)の窯業工学科に留学した。1971年以来固体物理学研究所のフェライト部において、磁気ガラスおよびガラス・セラミックスの研究を行なっている。

同博士の研究分野は、酸化物の物理化学的研究、熱的研究方法、計算機の利用等である。非等温反応速度に関し、約50篇の論文がある。また *Thermochimica Acta* の編集に加わっている。

夫人の Véra さんも、ブラハの工学修士、ミズーリ大学の理学修士をもっている。子供は未だない。彼はバスケットボールとスキーを好み、文学と美術を楽しむという。

はじめに

これからお話ししようという熱分析は、学際的な技術であって、人間生活の過去および現在に深く関係をもっております。熱分析の個々の技術の一つにまとめる要素を求めるのがわれわれの目的であります。それは問題の物質が動的な熱処理に際して示す挙動ということができましよう。

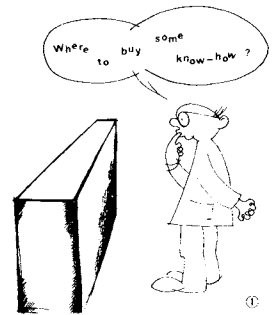
そこで、物質とその環境との動的な相互作用について考えましよう。物質の挙動は、熱エネルギーをつづけて加えていくときに、測定される物性の変化として観測されます。研究がうまくいくかどうかは、われわれの実験結果を解析する方法が適当であるかどうかにかかっています。

熱分析者を、この画(①~⑥)の壁に立ち向う人と考えてみましょう。勇気があり、うまく踏み切れば跳び越えることもできるでしょう。しかし、うまくいくかどうかは練習と壁の構造によってきまります。また何を求め

るかにも関係しています。単に一回で跳び越えればいいのか、それとも壁の性質をもっとよく見極めたいのか。壁の高さ、幅、固さなどを調べることから始めてもよいでしょう。もっとも易しくまた優雅に跳ぶ型を考えるのもよいでしょう。跳び方がきまれば、練習を省いたり、栄養をとるための食べ物を減らしたりして、エネルギー節約を図ることもできます。勿論、十分な研究費がえられれば、壁について突っ込んだ研究ができるわけです。

現在熱分析には3つのやり方が行なわれています。

- (1) 物質の変化の特性温度を定め、若干の定量的解釈を下すことで満足する。
- (2) 試行錯誤をくりかえして、もっともよい条件を見付けようとする技術的なやり方。



* チェコスロバキア学士院固体物理学研究所(ブラハ): Institute of Solid State Physics, Czechoslovak Academy of Sciences.

** (Abstractor) Hirotarō Kambe: Institute of Space & Aeronautical Science, University of Tokyo.

熱分析による反応研究の合理的な方法

(3) 物質の内部構造を詳しく知ろうとし、同時に反応の熱力学や動力学 (Kinetics) を定めようとする物理化学的目的をもつ。

これら3つのやり方は、壁を跳び越える高さがちがいます。どのやり方も悪いということはないし、それぞれ重要です。しかし壁の高さが高ければ、越えるのは難しくなりますし、物質の挙動を支配する原理を明らかにするには、よく考える必要があります。

これらの原理を求めるには、物質の熱挙動を表すいくつかの方程式が必要です。熱分析法が何であろうと、物質はその内部要因によって変化します。得られる記録は検出に用いた物性の熱的变化を示すもので、これにより微視的な変化を外から眺めることができるのです。これらの変化は二つの効果が重なったものです。

- (1) 平衡に際して生ずる内部変化
- (2) 反応物と周囲との相互作用による動的な遅れ

最初に考えている系を、基本的な量とみなしうるいくつかの直接あるいは間接に測定しうるパラメータをもつ物理的実体と定義します。その系の挙動は、内部の変化と温度の変化する周囲との相互作用によって一般的に記述されます。そのためには計算機のプログラミングと同じような論理の系列を用いる必要があります。このようにして、合理熱力学 (rational thermodynamics) が最近でき上がったのです。

合理的な方法

合理熱力学は特別な原理を必要としません。ただいくつかの変数とそれらの関係との間に秩序を与えるのです。古典熱力学では平衡状態での変数を予測するのですが、合理熱力学の目的は非平衡の状態を記述することにあります。したがって合理熱力学は反応動力学の解析に役立つのです。数学的に表現されたこの方法は、今まで熱分析によって得られてきた動力学に比べれば未熟です。多少厳密さを犠牲にしてもなおかなり複雑なものであり、近い将来に壁を越えることは難しそうです。

そこでわれわれが当面している場合について、この方法を説明してみましょう。第一の例は均一反応で、水溶液中で $AB \rightarrow BA$ の変化です。圧力 P と水の量 (n_{H_2O}) を一定とすれば、変数は試料温度 T と、周囲温度 T_* で、この差により流束 (flux) が生じます。さらに反応により試料内にもう一つの流束が生じます。こういう系は2つの構成方程式 (constitutive equation) で表わされます。

(1) 状態の構成方程式

$$\text{内部エネルギー } U = U (P, T, n_{AB}, n_{BA}, n_{H_2O})$$

$$\text{エントロピー } S = S (\dots\dots\dots)$$

$$\text{エンタルピー } H = H (\dots\dots\dots)$$

⋮
⋮

(2) 流束の構成方程式

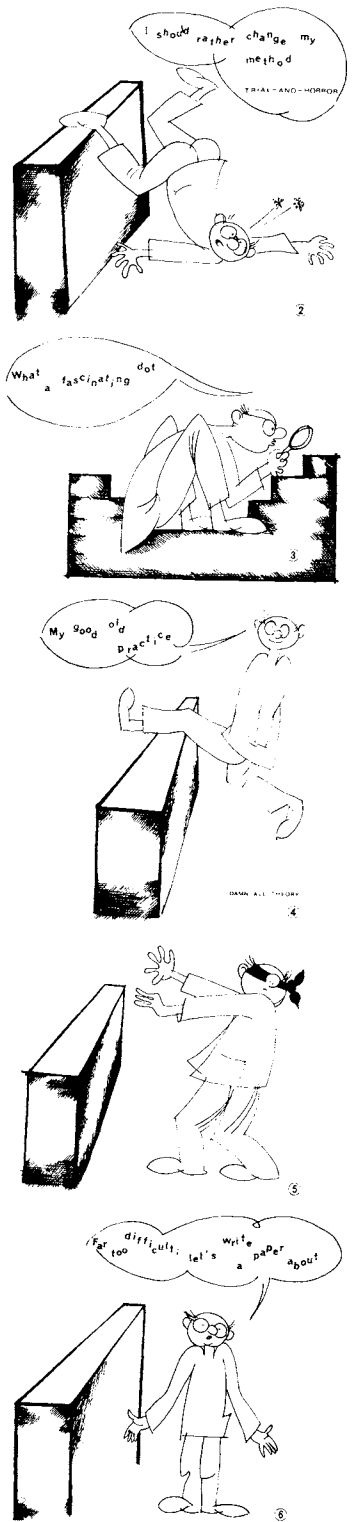
$$\text{物質流束 } \dot{n}_{AB} = k_{(T)} (n_{AB} - n_{AB(T)}^{equi.}) = - \dot{n}_{BA}$$

$$\dot{n}_{H_2O} = 0$$

$$\dot{P} = 0$$

$$\text{熱流束 } \dot{Q} = L_T (T_* - T)$$

第1の方程式は熱力学によって与えられるもので、説明を要しないでしょ



熱 測 定

う。第2の方程式が反応の動力学を示すもので、もっと詳しく説明します。簡単のために、流動方程式は、熱交換（線形熱交換）を含め、線形応答として与えられるものとします。

まず内部物質流束 \dot{n}_{AB} に注目しましょう。この式はよく知られた反応方程式ですが、第2項の反応物の平衡量 n_{AB}^{equi} が場合により温度に依存することに注意すべきです（図2）。

理想条件では、もっとも普通の invariant 過程では平衡温度 T_{equi} で、平衡量は急変します。しかし variant 過程では、 T_{onset} から T_{final} の間で変化が進行します。これら二つの場合は、定圧での純水の沸騰と塩水の沸騰とに対応します。最後の permanent 過程は、定容で水を沸騰するときに見られます。しかし実際に観測される条件では、これらの違いははっきりしなくなります。

動的熱分析では、エネルギー流束が極めて重要です。

熱力学第一法則よりエネルギー保存を表わせば

$$\dot{U} = \dot{Q} - P\dot{V} = \dot{H} - P\dot{V} - \dot{V}P$$

エンタルピーを

$$\dot{H} = V\dot{P} + C_p\dot{T} + \frac{\partial H}{\partial n_{AB}} \dot{n}_{AB} + \dots$$

とかきかえ、熱力学関係を用いて

$$\dot{Q} - C_p\dot{T} + \Delta H \dot{n}_{AB}$$

試料の温度変化は

$$\dot{T} = \frac{L_T}{C_p} (T_x - T) - \frac{\Delta H}{C_p} \dot{n}_{AB}$$

で表わされます。

もっとも普通の熱分析である DTA の場合には、試料、基準物質、温度差に対して次の三つの式がえられます。

$$\dot{T} = \dot{T}_r + \Delta\dot{T} = \frac{L_T}{C_p} (T_x - T_r - \Delta T) - \frac{\Delta H}{C_p} \dot{n}_{AB}$$

$$\dot{T}_r = \frac{L_{T,r}}{C_{p,r}} (T_x - T_r)$$

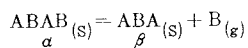
$$\Delta\dot{T} = \dot{T} - \dot{T}_r$$

これより DTA の一般式として

$$\Delta\dot{T} = \Delta\dot{T}_{\text{exchange}} + \Delta\dot{T}_{\text{inertia}} + \Delta\dot{H}_{\text{consumption}}$$

がえられるのです。

第2のより複雑な例として、2成分2相系で1成分が雰囲気を作る場合を考えましょう。



この場合は周囲との熱および物質流束と、固相内で α 相が β 相への連続的変化の流束があります。各相について

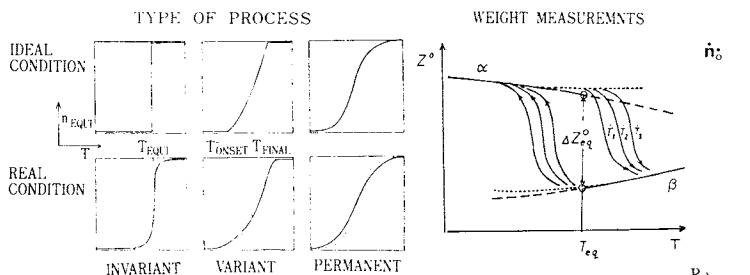


図 2

状態の構成方程式を作れば、その総和が全体を決めます。さらに揮発成分の化学ポテンシャルによる構成方程式もあります。

流束の構成方程

式では、均一系に対する式の他に、相の界面での式が付け加わります。熱流束および内部物質流束の形は前と同じですが、界面での物質流束は拡散律速で、フィックの第一法則に従います。エネルギー収支には各相の状態変化の影響が含まれます。詳しいことは略しますが3成分系 (Mn-Fe-O) および2相系 (正方-立方) についての解析により、数学的解析の複雑さがよく判ります。

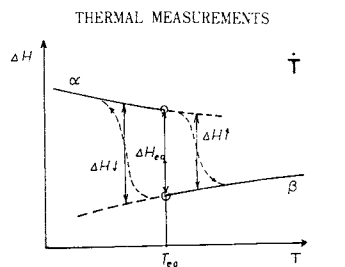


図 3

結 び

この講演が役に立つ点を要約しますと

- (1) DTA の基礎方程式が導かれます
- (2) 熱分析の個々の方法の定量的解釈を可能にします
- (3) 理論的記述と実験条件との密接な関係を示します

図3で、重量測定によって求められる揮発成分の量 Z_0 は物質流束 \dot{n}_0 で定められます。その値は加熱または冷却の場合と速度によって違います。平衡値は加熱と冷却の中間の値をとり、速度0に外挿して求められます。内部物質流束に起因する時間遅延が外部で測定される効果に影響しますから、ヒステリシスの原因となり、加熱と冷却とで違う値を示します。装置の応答は実験条件に依存します。そこで、揮発物の全圧と分圧を厳密に調節し、流束を一定にする必要があります。例えば圧力を一定に変化させる条件をとることも可能です。実験条件を厳密に調整できなければ、理論的解析は不可能になります。

私がお話した方法により熱分析の新しい考えに対する入口を広げることができれば幸いです。