

講座

非定温速度論 (2) 複数素過程の場合

小澤丈夫

(受取日: 2004年8月13日, 受理日: 2004年8月25日)

Non-isothermal Kinetics (2) Multiple Elementary Processes

Takeo Ozawa

(Received August 13, 2004; Accepted August 25, 2004)

The theme dealt with in this article is non-isothermal kinetics of various processes in which multiple elementary processes are involved. Firstly fundamental equation of non-isothermal nucleation and growth process is derived and it is compared with isothermal fundamental equation. From the fundamental equation, method of kinetic analysis of data by constant rate heating or cooling is derived. Theoretical considerations are also made for parallel competitive reactions and consecutive reactions. For the former some simple relations useful to elucidate the process can be derived, but for the latter such a simple useful relation cannot be found, but a fundamental equation is derived for specific cases. Finally usefulness of temperature oscillation for analyzing reversible processes is discussed together with its application to a reaction of a single elementary process.

1. はじめに

熱分析で観測している変化は、ただ一つの過程だけが関与している場合だけとは限らない。これまでの熱分析結果の解析法の中には、往々にして、この点を明確に意識しないで暗に単一素過程と決めてかかっている解析法が見かけられるが、自然は多様であり、複数の過程が関与している場合も多い。一例が結晶化過程である。ここでは、結晶核の発生過程とその成長過程とが同時に進行している場合が多い。また、反応生成物がさらに反応する続発反応や複数の反応が同時に進行する並進反応がある。このような複数の素過程が関与している場合は、前回の単一素過程の場合と異なり、一般的に速度論式を導くことができず、取り扱いも複雑であり、簡単に有用な関係が得られず、合理的な解析法がない場合の方が多い。ここでは適用できる方法を解説し、われわれが現状でどこまでこのような場合を取り扱えることができるか、明らかにすることとする。

はじめに取り上げるのは、結晶化などの核発生成長過程である。固体不均一反応の一部に同様な過程で進行する反応がある。この過程については定速の加熱あるいは冷却の場合に限り有用な速度論の基本式を導くことができる。これに対して、並進反応や続発反応については基本式を導いても、観測結果を単一素過程の場合のように解析する方法を導くことができない。われわれが観測結果から何を知ることができるか考察することとする。最後に可逆的な過程、とくに不定比性化合物の質量変化を温度振動下で観測する時の基本的な関係を考察し、このような過程の特徴的な挙動を解説する。温度振動は他にも多くの可能性を含んでいるように思われるので、速度論的研究における温度振動の有用性を論ずることとする。

2. 核発生成長過程

結晶化は初めに核が発生しそれが成長する過程で進行する。一部の固体不均一反応も同様な過程で進行する。この過程が定温で進行する場合の理論的取り扱い¹⁾はAvrami¹⁾によって初

めに行われたが、定温の理論を拡張して非定温での理論を導くためにはEvans²⁾が発表したエレガントな導き方を使う方がよい。³⁾

Evansはこの過程を池に落ちる雨滴とそれにより四方に広がる波紋に例えた。雨滴の落下が核発生に対応し、波紋の広がりがその成長に対応する。これは2次元の世界で起きることであるが、これを3次元に拡張すればよい。また、波紋は何回も通過するが、核成長による結晶化は一度しか起こらない。この違いは波紋の通過回数の期待値を求め、ポアソン分布の統計を使い、波紋が通過していない、したがって、結晶成長が起きていない部分の割合を求めることで解決する。

試料中の任意の一点Pを考える。結晶化は一度しか起こらないが、上のアナロジーで何度も起こるとして、結晶化の波が点Pに届く回数(期待値)を計算することとする。点Pから距離、 r のところに時間、 τ までに生じた結晶核(雨滴)は、 $r = v(t - \tau)$ であれば、時間、 t までに必ず点Pまで結晶化の波(波紋)を送ってくる。ここで、 v は結晶成長(波紋の広がり)の線速度である。この結晶化の波の数は時間0から τ までに発生した核(雨滴)の数に等しい。時間、 τ を0から t まで(距離、 r を0から $v t$ まで)積分してえられる核(雨滴)の発生数は、時間、 t までに点Pに到達する結晶化の波(波紋)の総数に等しいから、期待値、 E が計算できる。得られた期待値は次の通りである。

$$E = g \int_0^t N R^m dR \quad (1)$$

ここで、

$$N = \kappa dt \quad (2)$$

$$R = v dt \quad (3)$$

上の積分の下限と上限は0から τ であり、核発生数を表し、下の積分は τ から t であり、核発生後の成長距離である。 κ は核発生速度であり、 m と g はそれぞれ結晶成長の次元とそれに関連する幾何学的形状因子である。Avrami指数、 n として知られる数は、成長が拡散律速の場合を除き、 $m + 1$ に等しい。成長の次数が1, 2と3に対して g は核の断面積、 2π と π である。

また、前に述べた通り、このモデルで物理的に意味があるのは結晶化の波(雨滴による波紋)が通過しない場所の分率、すなわち、未結晶化分率、 $1 - C$ である。ポアソン分布によりそれは $\exp(-E)$ に等しいから、次の式が導かれる。

$$\ln(1 - C) = - \int_0^t N R^m dR \quad (4)$$

ここで、核発生速度と結晶成長の線速度が一定とすれば、定温での結晶化速度の基本式、Avramiの式が得られる。⁴⁾すなわち、

$$-\ln(1 - C) = Z t^n \quad (5)$$

ここで、

$$Z = g \kappa v^m \quad (6)$$

核発生速度と結晶成長の線速度の速度定数が温度に依存するとして非定温条件で積分を行うと、結晶化の基本式を得る。³⁾

$$\ln(1 - C) = - \int_0^t \kappa_0 v_0^m \theta_n(\tau) [\theta_g(t) - \theta_g(\tau)]^m d\tau \quad (7)$$

ここで、二つの速度定数は前回の拡散の場合と同様にアレニウスの法則に従わない場合もあるので、次のように表されている。 θ は前回の講座の非定温拡散と同様に定義される一般化時間である。添字の n と g とは核発生と成長を意味する。

$$\kappa(T) = \kappa_0 h_n(T) \quad (8)$$

$$v(T) = v_0 h_g(T) \quad (9)$$

この式で、(7)式右辺は結晶化分率を決める尺度であり、定温での基本式(5)の t^n に相当する。この尺度は単一素過程の場合の一般化時間に相当するものであり、時間の n 乗の次元をもつ量である。しかし、上の式にも示したように、この尺度には温度依存性が異なる2種類の速度定数が関与しているから、速度論的解析に利用することは困難である。

核が予め存在し、それから結晶成長が定温で進行する場合は、 κ が定数となるから、(5)式は成り立つが、Avrami指数、 n は m に等しくなる。³⁾

偶発的核発生と成長が同時進行する場合の非定温条件での基本式((7)式)は、このままでは熱分析結果の解析に応用できない。一定速度で加熱あるいは冷却される場合を想定すると、次の式を得る。³⁾

$$\ln(1 - C) = - x(T)/\beta^n \quad (10)$$

ここで β は加熱あるいは冷却の速度である。 $x(T)$ は(4)式の積分であり、温度が時間と直線関係にあることを考慮して置換し、かつ、二つの速度定数が温度に依存することを考慮して積分したものである。加熱の場合の積分の下限は、測定開始時に結晶化は進行していないと見なせるから、0であり、冷却の場合の下限は融解温度である。上限はいずれの場合も結晶化分率を測定した時の温度である。この式で興味深いことは加熱冷却速度の n 乗が含まれていることであり、定温結晶化のAvrami式が時間の n 乗を含むことに対応する。

この式の応用は、 $x(T)$ が温度のみの関数であることに着目して導かれる。すなわち、 β が異なる測定を数回行い、一定の温度における未結晶化分率、 C を求める。縦軸に $\log\{-\ln(1 - C)\}$ を、横軸に $\log \beta$ をプロットすれば、直線が得ら

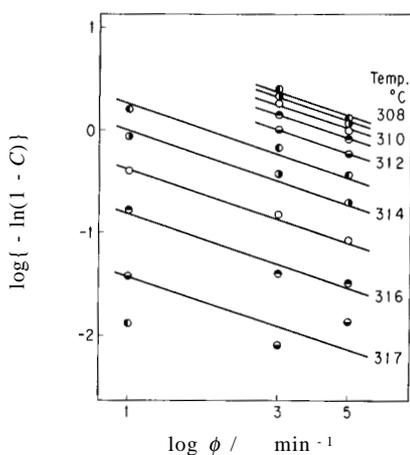


Fig.1 Kinetic analysis of constant rate cooling crystallization of polytetrafluoroethylene. The slope of plots is unity.

れ、その勾配がAvrami指数、 n である。³⁾ 実例をFig.1に示した。⁵⁾ ここに示した例では n が1であった。核が予め存在し、1次元的に結晶成長することを示している。核が予め存在するから、求められた $x(T)$ には結晶成長の線速度しか関与しない。そこでさらに解析を進めることができる。⁵⁾ しかしこのようなことができるのは、 n が1という特殊な場合に限られる。

核が予め存在する場合の非定温結晶化は、結晶成長のみが進行するから単一素過程であり、上記の他に前回説明した多くの関係が成り立つ。⁶⁾ すなわち、この場合の基本式は次のようになる。

$$-\ln(1-C) = Z_0 \theta_g^n \quad (11)$$

ここで、

$$Z_0 = g \kappa v_0^m \quad (12)$$

Avrami式と対応する形の式となっていることが興味深い。結晶成長速度定数の温度依存性が分かれば一般化時間は計算可能であり、 $\log\{-\ln(1-C)\}$ と θ_g^n とは原点を通る直線になり、実験母曲線が描ける。さらに、Friedman - 小澤法が適用でき、結晶成長速度定数がアレニウス型の温度依存性を示せば、前回の解説と同様に小澤 - Flynn - Wall法あるいはKissinger - 須納瀬 - 赤平法により活性化エネルギーを求めることができる。

3. 並進反応

一つの反応物が複数の反応で変化し、その反応が互いに独立に進行する場合を考える。すなわち、反応物をAで表すと、



のような場合である。生成物、BやDの生成速度はそれぞれ次のようになる。

$$d\gamma_1/dt = A_1 \exp(-E_{a1}/RT) g_1(\alpha) \quad (15)$$

$$d\gamma_2/dt = A_2 \exp(-E_{a2}/RT) g_2(\alpha) \quad (16)$$

ここで、 $\alpha, \gamma, A, E_a, R$ と g は、それぞれ、反応物量、生成物量、頻度因子、活性化エネルギー、気体定数と反応様式を表す関数である。添字はそれぞれの反応を表す。以下にこのような場合の考察結果を述べる。^{7,8)}

このような場合、熱重量測定や示差走査熱量測定のような測定法は無効である。生成物を識別し、その生成速度を(できれば反応物量の減少速度も)計測できる方法、たとえば、質量分析や赤外分光を用いる発生気体分析あるいは試料自身の赤外吸収スペクトルを測定する熱光学測定が必要である。逆に言えば、生成物の分析が可能となったことによりこのような並進反応が検出できるようになり、その方法を予め考察する必要が生じたと言える。

反応の内容を観測するためには、生成速度の比を見るのがとり得る一つの方法と思われる。⁸⁾ 温度変化が異なる測定を複数回行う。反応物残存量、 α が測定できれば、複数回の測定結果の中で反応物残存量が等しい点を選び、生成物の生成速度比(上の2式の比)の対数を求めて絶対温度の逆数に対してプロットする。比が温度によらず一定であれば、その二つの生成物は同一反応からの生成物であることが分かる。質量分析による測定では一つの生成物が複数のイオンとして検出されるから、これらの多数のイオンが一つの反応からの生成物であるか、複数の反応が起きているか、区別できることは重要である。

もしこの比のプロットが温度により変われば、複数の反応が想定される。とくに反応物量の異なるプロットが互いに並行な直線となれば、互いに独立な複数の反応が並行して進行していると解釈できる。もしこのプロットが反応物量によらず一つの線にのれば、上の2式の比から明らかなように、 $g_1(\alpha)$ と $g_2(\alpha)$ とが等しく、反応様式が等しい二つの反応が並行して進んでいると解釈できる。この場合、次の式が成り立つ。

$$d\alpha/dt = A_1 \exp(-E_{a1}/RT) g(\alpha) + A_2 \exp(-E_{a2}/RT) g(\alpha)$$

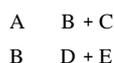
$$d\alpha/g(\alpha) = A_1 \exp(-E_{a1}/RT) dt + A_2 \exp(-E_{a2}/RT) dt$$

すなわち、二つの反応の頻度因子と一般化時間との積の和が反応進行の尺度となる。

並進反応の解析には、温度ジャンプや速度ジャンプが有効な方法である。⁹⁾ 反応物量が測定できない場合にも適用できるからである。温度や生成速度を階段状に急変させれば、その前後では反応物量は等しいと見なせるから、測定温度点は2点しかないが、上述と同様な解析が1回の測定で可能となる。完全な階段状ジャンプは不可能であるが、生成物の生成速度の測定結果をジャンプ点に補外することにより、異なる二つの温度点で等しい反応物残存量の点における生成速度比を近似的に求めることができる。温度ジャンプや速度ジャンプの有用性はここにあり、このことは同様な原理に基づき解析される温度変調熱重量測定についても言えよう。⁶⁾

4. 続発反応

次に下のような場合を考察してみよう。



高分子、たとえば、ある種のポリウレタンを定速加熱条件で熱分解させて、その質量減少を測定すると、1段階で反応が進行しているように観測される。しかし、質量分析による発生気体分析を行うと、低温側で初めに揮発する気体と後半に高温側で揮発する気体が明瞭に異なり、上の式のような反応が起きていることが推定される。

速度論を導くのに有効な方法は、重ね合わせ原理と考えられる。¹⁰⁾ 第2段の反応が1次反応であれば、時々刻々生成するBが互いに無関係に指数関数的に減少していく。定温であれば、指数関数的減少の速度定数は時間と共に変化しないから、線形計測理論における測定器による信号の歪みを戻すdeconvolutionが適用できる。Bの生成が元の信号に対応する。このような場合、二つの反応の速度式は下のように書ける。

$$d\gamma_1/dt = A_1 \exp(-E_{a1}/RT) g_1(\alpha)$$

$$d\gamma_2/dt = A_2 \exp(-E_{a2}/RT) \gamma_1$$

重ね合わせ原理の考え方から、

$$\gamma_1(t) = A_1 \int_0^t \exp(-E_{a1}/RT) \{g_1(\alpha)\} \tau \times \exp\{-A_2 \exp(-E_{a2}/RT)(t - \tau)\} d\tau$$

ここで添字 τ は時間 τ における値であることを意味する。これを非定温の場合に適用しようとすると、第1段の反応と第2段の反応の温度依存性が異なるから、二つの一般化時間が関与する数式としては書き表すことができる。¹⁰⁾ しかし実際に解析に利用できるものとはならない。

AやCが共に連続定量可能であれば、第1段反応について

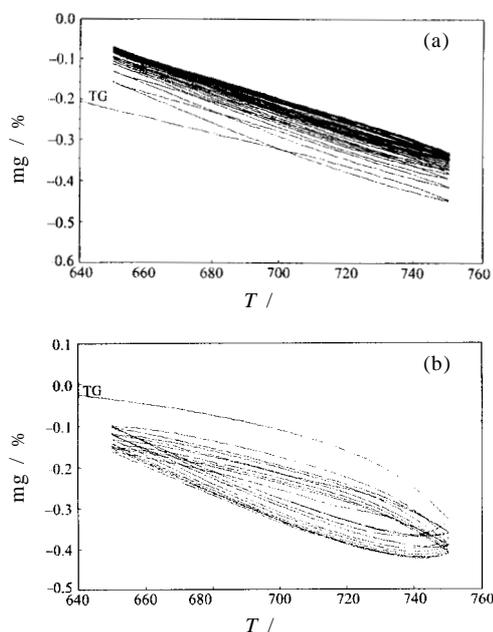


Fig.2 Mass change of YBa₂Cu₃O_{7-δ} by temperature oscillation. (a) Results obtained by heating and cooling between 650 and 750 at 10 min⁻¹. (b) Results obtained by heating and cooling between 650 and 750 at 2 min⁻¹.

は単一素過程であるから前回の解説に従い解析可能である。この解析結果を利用して、第2段の反応について考察を行うことはできるが、一般的な解析方法はまだ見出されていない。

5. 温度振動

温度振動法は温度変調としてガラス転移の緩和過程の測定手段と考えることもできる。⁹⁾ また、ジャンプ法の考え方を生かしながら、活性化エネルギーを連続的に求める方法として利用することも行われている。⁹⁾ 結晶成長を温度振動のもとで観測した例もある。^{4,11)} 一方、加熱方向と冷却方向との温度走査が同一試料について連続して行われることにも大きな特徴がある。この点から二つの新しい方法を紹介する。

第一は可逆的な過程への適用である。酸化物超伝導体 YBa₂Cu₃O_{7-δ} の不定比性の観察が興味深い。¹²⁾ この種の物質は高温における加熱冷却により質量が変化する。温度を上げると酸素を放出して質量が減少し、温度を下げると酸素を取込んで質量が増加する。この可逆的な変化を温度振動下で観測すると質量振動が観測されるが、温度を横軸に質量を縦軸にしてリサージュ図の形でこの結果を図示するとこの過程の特徴が明確に現れる。Fig.2にそれを示した。Fig.2(a)で

は、質量がほぼ直線的に増減する挙動と共に全体として上の方（質量増加方向）への移動が見られる。Fig.2(b)の結果では、これに第3の変化としてほぼ楕円状の変化が重なっている。質量の直線的増減は平衡への変化が温度変化に即時に追隨している結果である。質量増加方向へのゆっくりした変化は、急冷された試料が高温での平衡質量から低温での平衡質量へ変化するためと考えられる。（試料の熱処理はとくに行っていない。）第3の変化は、温度振動の周波数が高い方では見られず、周波数が低くなると顕著になる傾向がある。平衡への変化が遅いため、高い周波数の温度変化には追隨できないためと考えられる。3種の異なる挙動は、不定比性に関与する結晶内の酸素サイトが3箇所あるためと解釈できる。

質量変化速度が平衡質量と実際の質量との差に比例し、その比例係数である速度定数は温度依存性がなく、質量増加方向も減少方向も等しいと言う簡単なモデルでこの問題を解くと、交番電界における配向分極の誘電分散と同じ答えを得る。緩和現象を扱っているから当然であろう。粘弾性挙動とも類似している。質量増減の速度と温度振動の周波数との大小関係で挙動が決まり、質量増減の速度が大きければ平衡質量に追隨する変化が起こり、後者が大きければ平衡質量の変化に追隨できないから質量変化は起こらない。中間の周波数では即時に追隨できないために位相遅れが生じて楕円状のリサージュ図が得られる。温度変動測定もこの温度振動による質量振動も基本的には同じことを観測していることとなるが、後者の方が温度振動の振幅を大きくして感度を上げて測定でき、また、超低周波で測定して測定に伴う問題（試料と装置の熱接触や試料内温度波の伝播による位相遅れ）を回避できる点に違いがある。と同時に、加熱と冷却により逆反応もあわせて観測できる可能性が明示されているから、そのような応用も今後開拓されるものと考えられる。

通常物質の質量は温度により変わらないから、温度振動下で観測しても変化は起こらない。物体の寸法は熱膨張で変わるから温度振動下で観測すれば、ガラス転移域のような緩和現象がある場合を除き、リサージュ図の上では一本の曲線の上を測定点が往復するだけである。可逆的過程は上に考察した。では非可逆的な化学反応は温度振動下でどのように観測されるであろうか。¹³⁾

前回考察した単一素過程の場合をはじめに考えよう。反応速度式で生成物の生成や反応物の減少の速度（反応速度）、生成物量（反応物残存量）と温度とは一義的な関係である。したがって、単一素過程であれば、この3者のうち2者が決まれば残りは一義的に決まる。反応速度、生成物量（反応物残存量）と温度との3者の関係を3次元座標で表現すれば、ひとつの曲面となり、この曲面以外はとり得ない。一般化

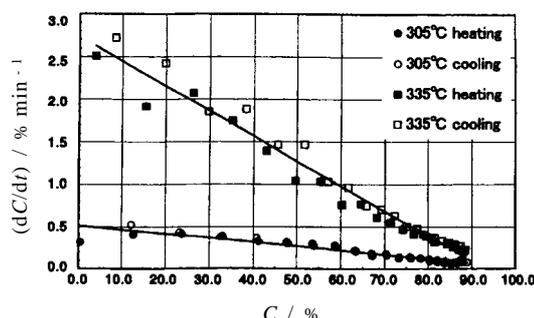


Fig.3 Equivalent isothermal curves obtained from results of thermal decomposition of poly(methyl methacrylate) in nitrogen flow under temperature oscillation.

時間を導入すると、一般化反応速度、生成物量（反応物残存量）と一般化時間との3者のうち、2者の間に一義的な関係ができるようになり、2次元座標上の曲線で表される。これ以外の点は取りえない。反応の進行は曲線上の右方向への移動であり、曲面上の軌跡として捉えられる。¹³⁾ 複数素過程の場合は、このような一義的な関係はない。¹³⁾

振幅を大きくして温度振動を行わせると、繰り返し一定の温度範囲を加熱冷却して温度走査を行ったことになる。このような測定で、加熱方向であれ、冷却方向であれ、一定の温度点における反応速度と生成物量（反応物残存量）との関係は同じ温度点における定温測定の結果と同じである。このように、温度振動により得られた反応速度と生成物量（反応物残存量）との関係から一定温度における関係を抽出すると、定温測定と等価な測定結果となるから、これを等価定温曲線と呼ぶことができよう。⁹⁾ 温度振動範囲内において複数の温度でこのような抽出を行えば、複数の温度点で定温測定を行った場合と等価な結果が得られる。結果の一例をFig.3に示した。1次反応が進行していることが明示されている。この方法の特徴は、予め測定温度範囲を限定できることと冷却方向の測定も可能なことであり、測定精度はやや落ちるが、効率的な測定ができることである。

冷却方向の測定が加熱方向の測定と合わせて行われることは、他の可能性をもたらす。¹³⁾ Fig.3に示した例は厳密には単一素過程ではない。ポリメタクリル酸メチルの主鎖が切れてラジカルを生成し、ラジカル末端から単量体を生成する解重合が進行する。ラジカル同志の反応でラジカルは消滅するから、定常状態が出現し、ラジカル濃度は一定となり、単量体揮発による質量減少は1次反応となる。ラジカル生成反応とラジカル消滅反応の活性化エネルギーは異なるから、定常状態でのラジカル濃度は温度に依存して変わる。等価等温曲線（この例では直線であるが）が得られ

たのは、定常状態が温度変化に追隨して出現していたためと考えられる。もし温度変化が十分速ければ定常ラジカル濃度が位相遅れを伴い温度振動に追隨することが起きよう。(ラジカル濃度が測定できれば、それは楕円状のリサージュ図を示す。)この場合、等価等温曲線は加熱と冷却とで異なるものとなる。換言すれば熱履歴が測定結果に影響する。前述の不定比性の観察における平衡状態がここでは定常状態であるが、基本的には同じ機構である。すなわち、平衡状態や定常状態が温度により変わり、かつ、温度変化によりそのような状態から離れた時に復元力が働く場合は同様な測定結果となる。温度変化速度によっては共に楕円状のリサージュ図が描け、熱履歴により測定値が異なる。

上の例では熱履歴が影響すると述べたが、単一素過程の場合は上に述べたように熱履歴が影響しない。しかし並進反応であっても、続発反応であっても、複数の素過程が関与すれば、熱履歴により反応速度、反応物量(生成物量)と温度の関係は変わる。したがって、前述の繰返し温度走査による等価等温曲線は、この場合、加熱方向と冷却方向とは異なるものとなる。等価等温曲線を求めることにより単一素過程であるかどうかの判別が容易になされるものと考えられる。

6. 終わりに

複数の素過程が関与する過程のいくつかを考察してきた。単一素過程の場合と違い、一般化時間や一般化速度の概念は有効ではなく、単純で有用な一般的解析法も見出せなかった。しかし自然は多様であるから、測定対象が単一素過程でない場合も多々あろう。このような場合にどこまで解明が可能であるかを上に考察した。不十分ではあるが、これらの方法はそれなりに使えるものと思われる。とくに核発生と成長の過程や不可逆過程の解析には十分な方法が導かれているし、単一素過程の場合かどうかを判別する方法も示した。これらが活用されることを期待する。

前回は述べたように、速度論解析はここに述べられたことだけでは十分ではない。発生気体の分析、試料の構造変化の観察、試料形態の顕微鏡観察などを併用して、得られた描象と速度論解析の結果とが整合性があるかどうかの確認が必要である。計算機の能力は高いから、複雑なモデルと測定結果とを推計学的に対比させることは容易であるが、それが妥当であるかどうかは、他の観察結果との整合性にかかっている。これを怠り、装置に付設された計算機の能力のみを過信して機械的なデータ処理を行えば、観念論に陥るであろう。現にそのような傾向が散見される。¹⁴⁾ 解析法の理論的基礎や関係式導出の過程を十分理解して、他の観測法による結果との整合性に配慮しながら、計算機の能力を活用いただきたい。

文 献

- 1) M. J. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7**, 1103 (1939); *J. Chem. Phys.* **8**, 212 (1940); *J. Chem. Phys.* **9**, 177 (1941).
- 2) U. R. Evans, *Trans. Faraday Soc.* **41**, 365 (1945).
- 3) T. Ozawa, *Polymer* (London) **12**, 150 (1971).
- 4) 戸田昭彦, 熱量測定・熱分析ハンドブック(日本熱測定学会編) 150頁, 丸善, 東京(1998); A. Toda, *Comprehensive Handbook of Calorimetry & Thermal Analysis* (ed. by M. Sorai) p.278, John Wiley & Sons, Chichester (2004).
- 5) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 952 (1984).
- 6) T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **57**, 639 (1984).
- 7) T. Ozawa, *J. Thermal Anal.* **39**, 1117 (1993).
- 8) T. Ozawa and K. Kanari, *Thermochim. Acta* **234**, 41 (1994).
- 9) 小澤丈夫, 熱測定, **28**, 175 (2001).
- 10) T. Ozawa, *J. Thermal Anal. Calor.*, **60** (2000) 887.
- 11) A. Toda, T. Oda, M. Hikosaka, and Y. Saryuama, *Thermochim. Acta* **293**, 47 (1997).
- 12) T. Ozawa, *J. Thermal Anal. Calor.* **72**, 337 (2003).
- 13) T. Ozawa, *J. Thermal Anal. Calor.* **73**, 1013 (2000).
- 14) たとえば, T. Ozawa, *Thermochim. Acta* **386**, 99 (2002).

要 旨

複数の素過程が関与する様々な過程の非定温速度論について考察した。最初に、核が発生しそれが成長する過程の非定温速度論の基本式を導き、定温条件の速度式と比較した。定速の加熱あるいは冷却の場合速度論解析が可能である。並進反応や続発反応についても同様に考察した。並進反応については不十分ではあるが解析に利用できる簡単な関係が見出される。続発反応については、特定の場合に限り基本式が書けるが、有用ではない。温度振動の可逆的過程の速度論解析への応用についても解説し、合わせて非可逆反応への適用についても考察した。

小澤丈夫 Takeo Ozawa
元 千葉工業大学工学部電気工学科 教授.
e-mail: ozawa.7214@nifty.com
研究テーマ: 高分子絶縁材料の耐熱性,
熱物性, エネルギー技術, 電気材料
趣味: 音楽鑑賞, 読書