# 熱分析時における試料内部の温度分布について

状態図作成の学生実験をすると、レポートの考察の所で「攪拌しなかったので試料の内部に温度の不均一ができて、先に凝固する温度が低い部分と、液相のままで残る温度の高い部分ができたものと思われれる。これが冷却曲線のデコボコや凝固反応中のわずかな温度の低下の原因である」という (怪しい) 仮説を述べる人を見掛けます。試料内部での温度分布についてザックリとした見積りを行なってその是非を考えてみます。こちらも怪し気な見積りなのですが、毒を以って毒を制すという言葉もありますから。(「毒を盛って」じゃないってば＞FEP)

---

試料はタンマン管の先端で凝固するので、円筒に半球をくっつけた様な比較的対称性の低い形をしている。また冷却に伴なう熱の流れを考える時にも、空気中に開放されている部分とタンマン管に接している部分では逃げて行く熱量は異なる。こうした試料の実際の形状や境界条件を正確に考慮するのは大変なので、試料は球形で境界条件も等方的であるという簡単化をして見積りを行なう。

まずは見積りに必要なデータの収集から始めよう。理科年表によればスズの比重などの物性値は表1に示したとおりである。[1] また、試料の冷却速度など本実験特有の測定値を表2に示す。停滞時間の約10分 (600秒) や質量の25g はおおよその値である (だから "25.0g" ではなく "25g" なんだよ。テキストの付録 D を参照)。これらのデータと表1の物性値から、例えば、試料を球形としたときの体積 $V$、半径 $R$、物質量 $n$ は

$$
\begin{aligned}
V &= \frac{m}{\rho} = 3.4\mathrm{cm}^3 \\
R &= \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} = 0.93\mathrm{cm} \\
n &= \frac{m}{M} = 0.21\mathrm{mol}
\end{aligned}
$$

となる。また停滞時間の 600 秒間に潜熱 $7.07\mathrm{kJ/mol} \times 0.21\mathrm{mol} = 1.5\mathrm{kJ}$ が失われたので、スズの融点における熱の流出量は $Q = 2.5\mathrm{J/s}$ と見積もることができる。Newton の冷却則によれば放熱の速度は周囲の温度との温度差に比例するので (テキストの付録 C を参照)、スズの熱分析で測定した温度範囲が $200 \sim 250°\mathrm{C}$ であることを考えれば、放熱速度は1割程の誤差の範囲内で 2.5J/s の値を持つと考えられる。

表1に示した比熱は 400K における値なので (つまり固相での値なので) 凝固完了後の冷却過程を考えよう。試料表面から逃げて行く熱流速を $\vec{q}$、その大きさを $q$ とすると、熱流速と温度を決定する方程式 (熱伝導方程式) は

$$
\vec{q} = -\kappa\,\mathrm{grad}\,T = -\kappa\frac{\partial T}{\partial r}\hat{e}_r
$$

$$
\frac{\rho C}{M}\frac{\partial T}{\partial t} = -\,\mathrm{div}\,\vec{q} = -\frac{1}{r^2}\frac{\partial(r^2 q)}{\partial r}
$$

のようになる (わからない人は熱伝導方程式の復習をしてね)。実験結果によれば、単相での試料の冷却速度はほぼ一定なのでこれら二式から

$$
\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{M\kappa}{\rho C}\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial T}{\partial r}\right) = A \quad (一定)。
$$

表 1. スズの物性値

| | | |
|---|---|---|
| 比重 | $\rho$ | $= 7.31\ \mathrm{g/cm^3}$ |
| 比熱 | $C$ | $= 29.0\ \mathrm{J/mol{\cdot}K}$ |
| 原子量 | $M$ | $= 118.710\ \mathrm{g/mol}$ |
| 融解熱 | $\Delta H$ | $= 7.07\ \mathrm{kJ/mol}$ |
| 熱伝導率 | $\kappa$ | $= 0.63\ \mathrm{W/cm{\cdot}K}$ |

表 2. サンプルに関する測定値

| | | |
|---|---|---|
| 質量 | $m$ | $= 25$ g |
| 停滞時間 | $\Delta t$ | $= 600$ s |
| 冷却速度 | $A$ | $=$ -0.17 K/s |

[1] 理科年表はデータの出典が明記されていないものが多く、本格的な学術論文に用いるのは問題があるが、様々なデータがコンパクトにまとめられており簡単な見積もりをするときには便利である。

この微分方程式を解くと、

$$T = \frac{AC\rho}{M\kappa}\left(\frac{r^2}{6} + \alpha + \frac{\beta}{r}\right)$$

という解が得られる。ここで $\alpha$、$\beta$ は積分定数である。中心において温度が有限であるために $\beta = 0$ でなければならない。表 1, 2 に与えた値を用いるとこの式は計算できて、中心と表面の温度差は

$$\begin{aligned}\Delta T &= \frac{AC\rho}{M\kappa}\frac{R^2}{6} \\ &= \frac{0.17\mathrm{K/s} \times 29.0\mathrm{J/mol{\cdot}K} \times 7.31\mathrm{g/cm^3}}{118.710\mathrm{g/mol} \times 0.63\mathrm{J/cm{\cdot}K}}\frac{(0.93\mathrm{cm})^2}{6} \\ &= 0.069\mathrm{K}\end{aligned}$$

となり、試料内部の温度の不均一は非常に小さいことがわかる。

多分境界条件をもっと現実的なものにしても、この答えのオーダーまでは変らないであろう(例えば、アルミナは熱伝導率が小さいので熱の放散は空気中に開放された試料上部からのみ起こると考え、更に試料の形状を円柱状とすると答えはどの位変わるか計算して見よう)。つまり、金属は大変熱伝導率が大きいので、試料内部の温度差は無視できるわけである。