

4 エタノール水溶液のガラス→餅状態の研究

1. 動機

水は0℃で固体になる。エタノールは-114.5℃で固体になる。両方の混合液は、何℃で固体になるのかを調べたところ、体積比1：1で混合し、-50℃近くで冷却するとガラス状態→餅状態（造語）に変化する現象がみられた。このことに強い興味を持ち、この現象を調べた。

〈補足〉 ガラス状態→餅状態について

ガラス状態は、液体の様相を保ったまま限りなく固体に近い液体の状態。

餅状態とは、ガラス状態にある混合物を竹串などでかき混ぜると、粘性のある白い状態になった。文献等で調べても適切な言葉がないので仮に「餅状態」と表現した。

2. 予備実験

(1)〈目的〉 容器の形状でガラス→餅状態に影響があるか調べる実験。

〈方法〉

ア ドライアイスを入れたエタノールの中に入れて、-50℃付近にする。（以下寒剤）

イ エタノール10ml+水10mlを試験管、ビーカーに入れて寒剤で冷やし、結果を比較する。

〈結果〉 試験管もビーカーもガラス→餅状態になった。

〈考察〉 体積比1：1の比率なら容器の形状による影響がないことがわかった。

(2)〈目的〉 混ぜかたの違いでガラス→餅状態の変化に差があるか調べる。

〈方法〉

エタノール5mlと水5mlおよびエタノール10mlと水10mlの混ぜ方を左の表に変え、寒剤で冷却し結果を調べる。

先にエタノールを入れて 後に水を入れる	かき混ぜる…A かき混ぜない…B
先に水を入れて後に エタノールを入れる	かき混ぜる…C かき混ぜない…D

〈結果・考察〉

計10ml、20ml共にA、B、Cがガラス→餅状態になった。

密度の高い水を入れ、密度の低いエタノールを入れると液体が混ざらない場合がある。

ガラス→餅状態になるためにはよく混ぜることが必要であることがわかった。

また体積比1：1であれば結果が変わらないことがわかった。

3. 研究1

〈目的〉 エタノールと水の混合比（体積比）を変え、-50℃付近で冷却するとどうなるか。

〈結果〉 体積比1：1で、ガラス状態→餅状態（造語）に変化する現象がみられた。

〈考察〉

餅状態は微小氷がエタノールに混ざることによってできているかもしれないので、かき水を-50℃のエタノールに混ぜたが、餅状態にはならなかった。このことから、餅状態の白い物質は単純な氷ではないことがわかった。また、ガラス→餅状態の変化は、体積比（ml）で水：エタノール＝（6.0：4.0）～（4.1：5.9）であることがわかった。

4. 研究2

化学オリンピック第39回、問8の中でメンデレーエフによると、二成分溶液はエタノールと水との弱い結合体で構成されている。この「エタノール水和物」の組成は1:12、1:3、3:1のモル比になっている。

そこで、私達はメンデレーエフの「エタノール水和物」の考え方で、分子の結合状態との関連性があるかを調べてみた。

<目的> メンデレーエフの考えた3種類の水和物とガラス状態や餅状態の関係を調べる。

<方法>

ア 3種類の水和物をモル比より計算した体積比で作り、それぞれABCの試験管に入れる。

A : $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{12} \rightarrow 1\text{mol} : 12\text{mol} \rightarrow 2.33\text{ml} : 7.67\text{ml}$

B : $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3 \rightarrow 1\text{mol} : 3\text{mol} \rightarrow 5.49\text{ml} : 4.51\text{ml}$

C : $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow 3\text{mol} : 1\text{mol} \rightarrow 9.16\text{ml} : 0.84\text{ml}$

イ A～Cの試験管を寒剤の中で20分間冷却する。

ウ A～Cを取り出し、ならべてガラス状態になっているか観察する。

さらに竹串を刺しかき混ぜて餅状態になるか調べる。

<結果>

	ガラス状態の試験管の様子	竹串でかき混ぜ餅状態にしたときの様子
A	ガラス状態ではなく白い固まり	竹串が刺さらず凍っていた
B	ガラス状態になった	餅状態になった
C	液体のままだった	透明のままだった

<考察>

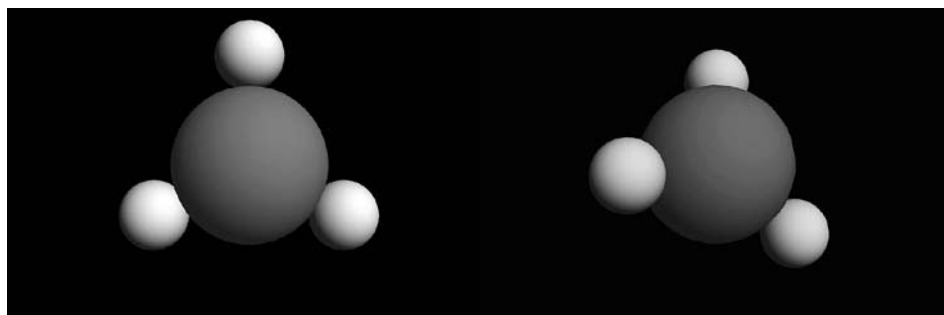
目的である、メンデレーエフの3つの水和物との関連性は、次のように考えた。

A : $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_{12}$

水分子が非常に多いためエタノール分子との結合が外れ、水分子同士で集まり氷ができたと考えられる。

B : $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3$

モル比 = 水3mol : エタノール1mol = 4.51ml : 5.49mlは研究1よりガラス→餅状態の範囲に含まれ、下図のような形を基準に、たくさんの粒子が結合して、ガラス→餅状態ができると考えられる。



C : $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})$

水分子がエタノール分子にガードされ純粋エタノールに近くなり、ガラス→餅状態にならないと考えられる。

<まとめ>

メンデレーエフの水和物のうちBの $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3$ がガラス状態になりやすいと考えられる。

5. 研究3

(1)<目的> ガラス状態から餅状態に変化するとき温度変化があるか調べる。

<方法>

ア 水5ml：エタノール5mlに温度計の端子を入れ寒剤で冷却し、ガラス状態にする。

イ 試験管を寒剤に入れたままで竹串を刺し、ガラス→餅状態の変化を起こし、変化中の温度変化を測定する。

<結果>

寒剤の温度－50度

0秒後(ガラス状態)	10秒後	20秒後	30秒後(餅状態)
－46℃	－46℃	－46℃	－46℃

ガラス→餅状態になっても温度変化しなかった。

<考察>

状態変化をするときは熱の出入りがあるので温度変化をすると思ったが、変化がなかった。

これは、① 熱の出入りがあるとすれば、出入りする熱量が小さすぎて温度計で測れなかった。
(状態変化)

② ガラス→餅状態の変化では熱の出入りがない。(ガラスが割れた状態)

の二つが考えられるが、どちらかはわからなかった。

(2)<目的> 水5ml：エタノール5mlを冷却し、温度変化を観察し、状態変化の様子を調べる。

<方法>

ア 水5ml：エタノール5mlの試験管を用意し、その中に温度計の端子を入れる。

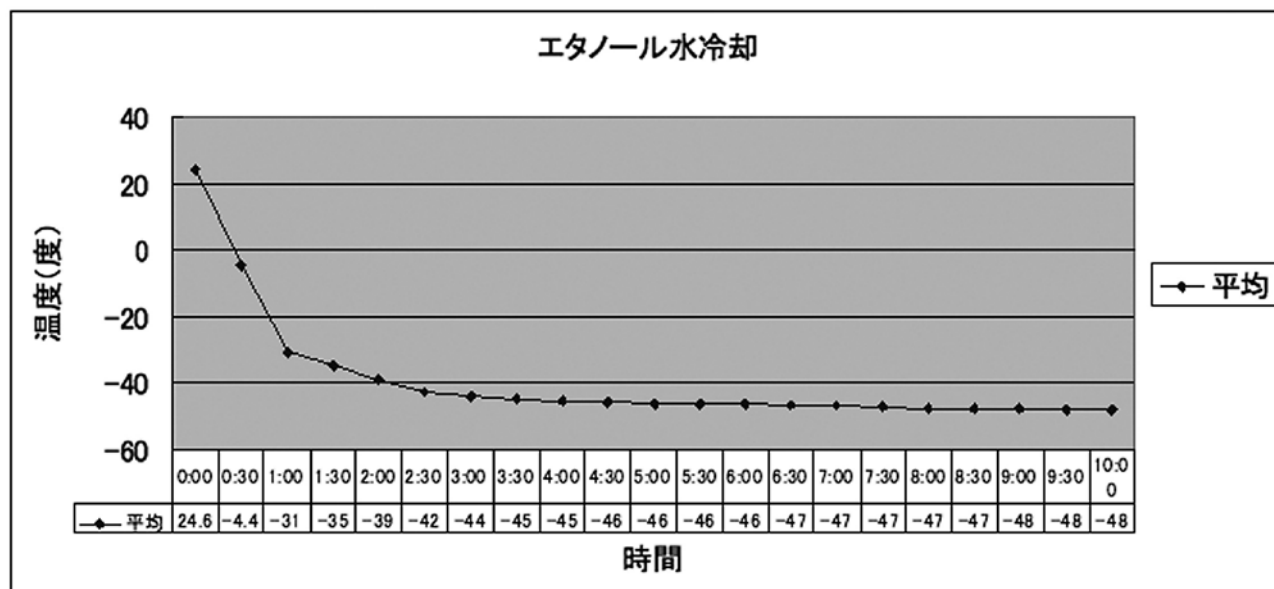
イ 寒剤で冷やしながら、

① デジタル温度計で30秒ごとに温度を記録していく。

② 10分毎の試験管の様子を観察する。

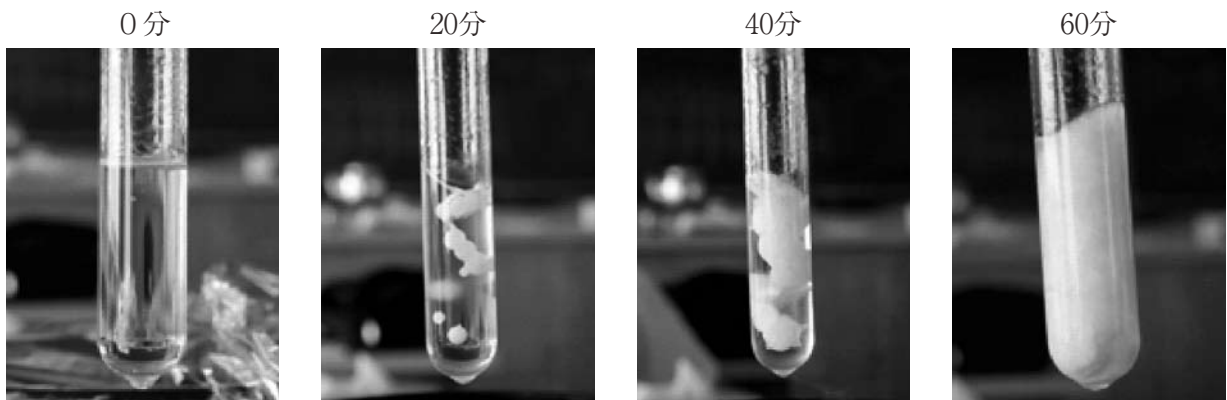
③ 30秒毎に試験管内の電極を動かしたときの様子を観察する。

<結果> 温度変化のグラフ



このようなグラフになり、4分30秒後ほとんど変化しなかった。

(5分～70分までの試験管の様子)



8分後にすべてガラス状態になった。白いものが時間とともに増えていった。

白いものは触ったところ餅状態だった。

試験管内の電極を動かしたときの様子は最短で1分後に餅状態になった。

<考察>

- ・ 0～1分までは液体の冷却のみ起きていると考えられる。
- ・ 1～5分までは粘性が増加している状態だと考えられる。
- ・ 5～8分まではガラス状態への変化が起きていると考えられる。
- ・ 8分以後ガラス状態から餅状態へ変化していると考えられる。
- ・ 時間の経過に伴い白い固形物が増えていった。もし、試験管内に現れる白い固形物が氷ならば長時間が経っても全体の半分の体積までにしかない。
しかし試験管のほとんどが白くなり、さらに白い固形は餅状態であった。
よって餅状態はエタノール水和物の固まりであると考えられる。
- ・ 30秒後、白くならなかったので0～1分までは液体の冷却のみ。
- ・ 1分後、かき混ぜると白くなったのでガラス状態より餅状態の方が高温で出来、ガラス状態は過冷却していると考えられる。

(3)<目的> ガラス状態と餅状態が融けるときの温度変化を調べる。

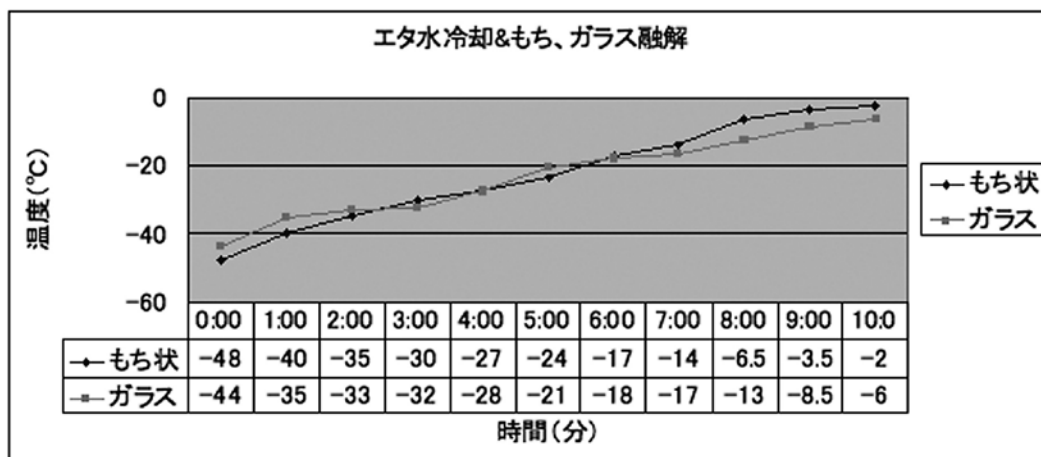
<方法>

ア 水5ml：エタノール5mlに温度計の端子を入れ寒剤で冷却しガラス状態を2本作る。

イ 片方がガラス状態のまま、もう片方は餅状態にする。

ウ 双方同時に寒剤から出し融けるときの温度変化を比較する。

<結果>



餅状態に比べガラス状態は不安定な融解をしていった。

<考察>

餅状態に比べガラス状態は個別の実験では不安定な融解をしていった。

ガラス状態は途中グラフの傾きが小さくなるので（1～3分・5～7分）温まりにくくなっていることがわかった。

また、ガラス状態の構造が一定ではないので、融け方に差が生じ、一定に温度変化しなかったと考える。

一方餅状態は竹串で攪拌しており隙間に融けた液が入り込むので一定に温度が上昇したと考えられる。これは例えば、ブロック氷は融けにくく、カキ氷は融けやすいと同じことが起きていると考えられる。

6. 研究4

<目的>

エタノール以外（メタノール，エチレングリコール，グリセリン，塩酸，アンモニア）を水に溶かし、 -50°C で冷やすとガラス→餅状態ができるか調べた。

<結果・考察>

混ぜる物と体積比によって、ガラス→餅状態になったりならなかったりした。今後検証を続けていきたい。

7. まとめ

- ・餅状態は微小氷がエタノールに混ざっているのではなく、エタノール水和物 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (H_2O)₃の粒子の固まりであると考えられる。（研究2，研究3(2)）
- ・エタノール水溶液を -50°C 以下に冷却してガラス→餅状態になる体積比は、次の範囲「水：エタノール＝（6.0ml：4.0ml）～（4.1ml：5.9ml）」であることがわかった。（研究1(3)）
- ・ガラス状態は過冷却しており、餅状態のほうが高温でできると考えられる。（研究3(2)）
- ・水溶液の違いによってガラス→餅状態になるかならないか、大きな差があった。（研究4）
- ・冷却時には4分30秒後から、 -46°C 付近で一定温度になり、融解時には、測定するたびに、温度変化が異なった。

8. 今後の研究

化学の楠木先生に聞いた所、このような温度変化は、「物理ゲル」の特徴と同じいうことを教えてもらった。また、このような低分子での物理ゲルは珍しいことも合わせて教えてもらった。

ただし、この温度変化の特徴は経験則ということなので、物理ゲルの温度変化について調べていきたい。（研究3(2), (3)）

9. 参考文献

- ・第一学習社 スクエア 最新図説化学（二訂版）
- ・2009青少年のための科学の祭典 全国大会 実験解説集（水がお餅のように！）
- ・理科年表 文部科学省 国立天文台編 平成14年版
- ・理科総合A 新訂版 実教出版
- ・有機化学美術館へようこそ ～分子の世界の造形とドラマ（知りたい！サイエンス）
佐藤 健太郎