

<第28回山崎賞>

1 水の凝固点降下と過冷却の実験

1 動機

2年前の先輩のエタノールと水の混合液の論文を先生から見せてもらい、興味を持ち研究1の実験を行った。研究1の結果の中では、水の過冷却がとてもきれいだった。東日本大震災以後、宮沢賢治の雨ニモマケズは注目されている。この宮沢賢治も過冷却はお気に入りの実験だった。これに興味を持ち、研究2の実験を行った。

2 研究1

<目的>酢酸の凝固点が 16.6°C 、水の凝固点が 0°C である。両方を混ぜ、冷却すると凍るのか調べてみた。

<方法>器具：試験管 10本、酢酸、蒸留水、食塩を混ぜた氷水（以下寒剤）、キーパー、温度計

(1) 次の条件で試験管 A~K を準備しよく攪拌しておく。

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
水(mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
酢酸(mL)	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0

(2) 試験管 A~K を 2L の寒剤が入った、キーパーの中で冷却する。

【ア 寒剤温度が -4°C 、冷却時間 10 分】 / 【イ 寒剤温度が -6°C 、冷却時間 2 時間】

(アの実験では、時間が短く温度が高いと感じたので、時間を延ばし温度を下げたイの実験を行った。このとき、B~K は過冷却する可能性があるため、確認のため、酢酸と水の結晶核をいれるようにした。)

(3) 寒剤から取り出して、様子を観察する。

<結果・考察>

(1) 【ア 寒剤温度が -4°C 、冷却時間 10 分のとき。(室温 26°C)】

A (水 0mL + 酢酸 10mL) は凍ったが残りは凍らなかった。A は純粋な酢酸なので凝固点は 16.6°C である。よって -4°C で冷やした結果、凝固点以下になり凍った。また、B~J は混合液なので、凝固点降下が起こり、凝固点以下にならず、凍らなかったと考えられる。そして、K (水 10mL + 酢酸 0mL) は純粋な水にもかかわらず凍らなかった。これは、過冷却している可能性が考えられる。

(2) 【イ 寒剤温度が -6°C 、冷却時間 2 時間のとき。(室温 28°C)】

<酢酸の結晶核をいれたとき>

K は凍った。A は酢酸の結晶核を入れたら凍ったが、残りは凍らなかった。A は酢酸の結晶核をいれたとき固体になったので、酢酸が過冷却していたことがわかる。アの実験では、A は純粋な酢酸なので凍ったが、イの実験では、A は過冷却をした。A が過冷却したのは、冷却温度・冷却時間を変えたためなのか、1 日おいた液体を使ったためかわからなかった。

<水の結晶核をいれたとき>

A と K は凍った。J (水 9mL + 酢酸 1mL) は過冷却をしていた。他は凍らず、過冷却もしていなかった。J は水の結晶核をいれて凍ったことから、水と酢酸の混合液のうち水が凍ったことがわかった。

(3) まとめ

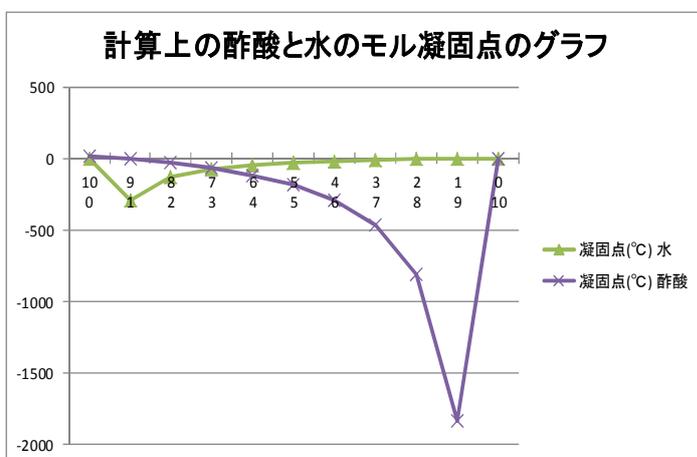
実験を通して、ほとんどの混合液は凍らないことが分かった。凝固点降下によって液体の凝固点が下がっているのに、寒剤の温度が-6℃では凍らなかったと考えられる。

(4) 2液を混合した場合の凝固点降下

上記の実験で、凝固点降下によって液体の凝固点が下がることが分かったので、酢酸と水を混合した場合の凝固点降下について考えた。

$\Delta t = kf \times m = kf \times \frac{w}{M} \times \frac{1000}{W}$	Δt : 凝固点降下度[K]
	kf : モル凝固点降下[K · kg/mol]
m : 質量モル濃度[mol/kg]	w : 溶質の質量[g]
M : 溶質の分子量	W : 溶媒の質量[g]

この式を利用して、酢酸と水のそれぞれの凝固点を導きだした。



このグラフで、水 9 mL : 酢酸 1 mL の時、酢酸の凝固点が-1842℃となり、存在しない温度となってしまふ。よって、このグラフが正しくないことが分かった。グラフが正しくないのは、凝固点降下度の式は、薄い溶液のときにしか成り立たないためである。これ以上の凝固点降下について調べるには無理があると感じた。この実験から過冷却に興味を持ったので、水の過冷却について調べることにした。

3. 研究2

<目的> 溶液の濃度を変えることによって、過冷却の状態が変化するかどうかを確認する。「過冷却の確認」、「過冷却状態が固体に変化していく時間」、「結晶の成長の様子」について調べる。

<仮説>

- (1) 過冷却の確認では、食塩によって水の粒子の集まりを邪魔すると思われるので、食塩の量が多いものが過冷却しやすいと考えられる。
- (2) 過冷却状態が固体に変化していく時間では、(1) 同様に粒子の集まりを邪魔するので、食塩の量が多い(食塩濃度 1.8mol/kg) が結晶化するのに時間がかかると思われる。
- (3) 結晶の成長の様子については、時間がかかるものは結晶が大きくなると思われる。よって固体に変化していく時間がかかるものが、大きな結晶になると思う。

<方法> 器具 : 試験管 6 本を 12 セット (6 本ずつに赤と青のシールを貼ったもの)、塩化ナトリウム、蒸留水、寒剤、水の結晶核、竹串、キーパー、ストップウォッチ、温度計

- (1) 10mL の水の中に、食塩を 0.002mol ずつ変化させた 0.008mol~0.018mol (0.8mol/kg~1.8mol/kg) の試験管 A~F を、準備しよく攪拌しておく。
- (2) A~F の試験管を 2L の寒剤が入ったキーパーの中で 10 分間冷却する。
- (3) 寒剤から取り出して、様子を観察する。
- (4) 凍っていないものは、竹串でゆっくりと水の結晶核をいれる。過冷却しているものは凍っていくので、その時間をはかる。

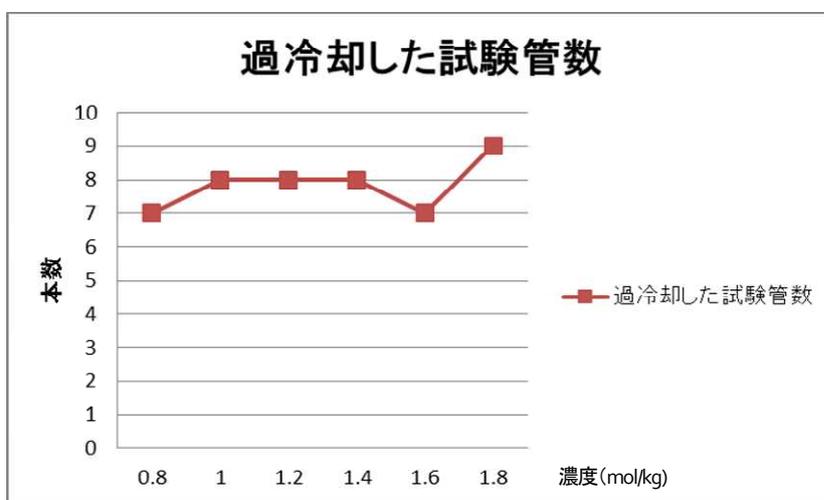
<結果・考察>

(1) 過冷却の確認

食塩の濃度を変えて12回の冷却実験を行い、それぞれの試験管が過冷却したかを調べたところ、次の表のような結果になった。

食塩の質量モル濃度 (mol/kg)	A(0.8mol/kg)	B(1.0mol/kg)	C(1.2mol/kg)	D(1.4mol/kg)	E(1.6mol/kg)	F(1.8mol/kg)
食塩の物質質量 (mol)	0.008	0.010	0.012	0.014	0.016	0.018
過冷却した試験管数	7	8	8	8	7	9
全実験中過冷却した試験管の割合(%)	58.3	66.7	66.7	66.7	58.3	75.0

表をグラフにまとめると、次のようになった。

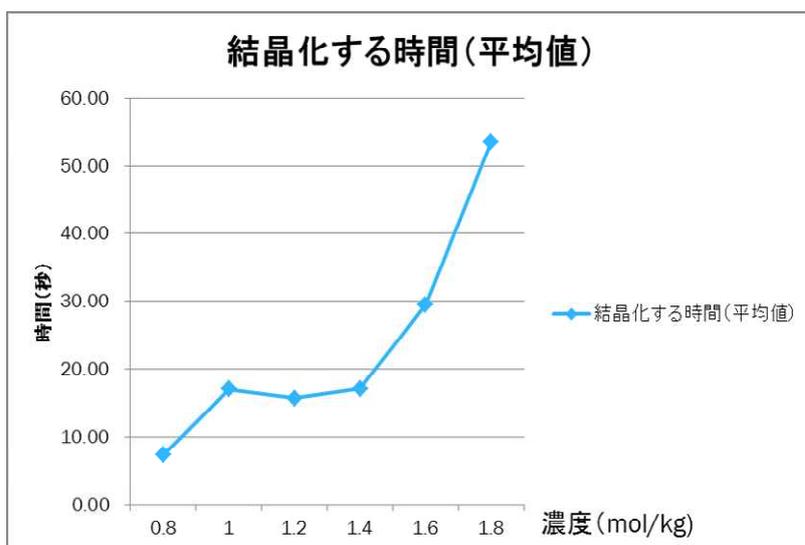


0.8mol/kg～1.8mol/kgの濃度の間では、過冷却した試験管は8本前後で、±1本の違いしかない。よって、濃度と過冷却のしやすさは、比例の関係が成りたっていないことが分かった。

(2) 過冷却状態が固体に変化していく時間

(1) で過冷却をしていた試験管には竹串を使って結晶核を入れ、結晶化していく所要時間を測定した。所要時間の平均値を求め、濃度と結晶化する時間の関係をグラフに表した。

ただし、過冷却したが、測定する前に凍ったものは含めなかった。

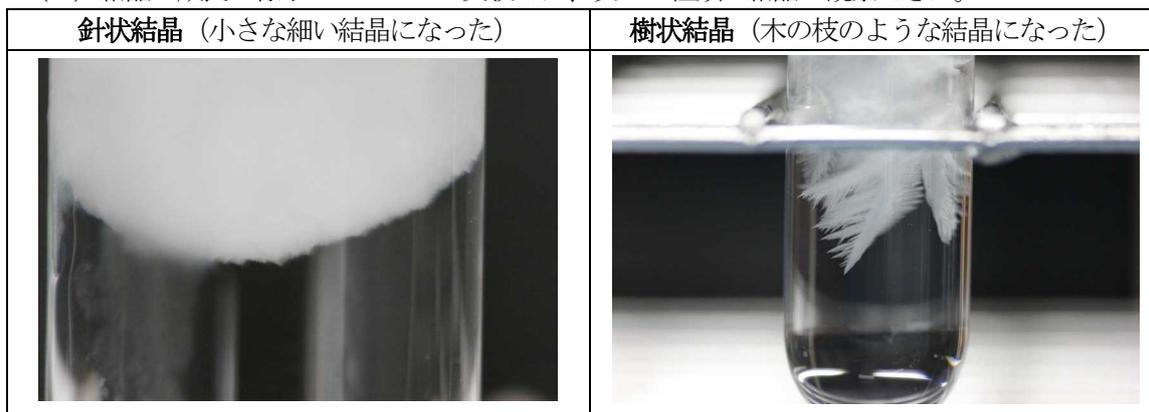


過冷却状態が固体に変化していく時間は、濃度が高いほど結晶化する時間がかかるということがわかった。

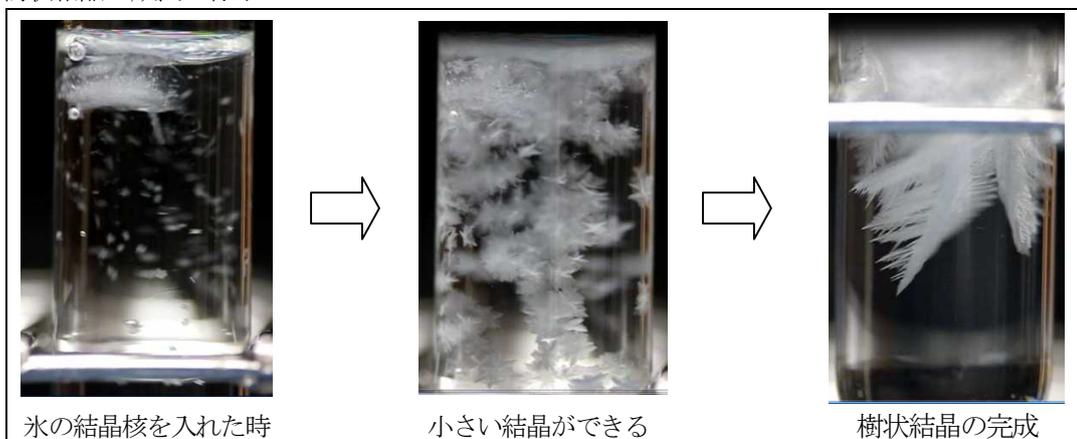
仮説通り、食塩の量が多い F (食塩濃度 1.8mol/kg) が結晶化するのに時間がかかった。仮説の「食塩が粒子の集まりを邪魔する」という可能性が高いが、この実験だけでは断定できなかった。粒子が集まってい

く様子を観察できないので、これ以上の仮説の検証は難しいと感じた。

(3) 結晶の成長の様子 この実験では、次の2種類の結晶が観察できた。

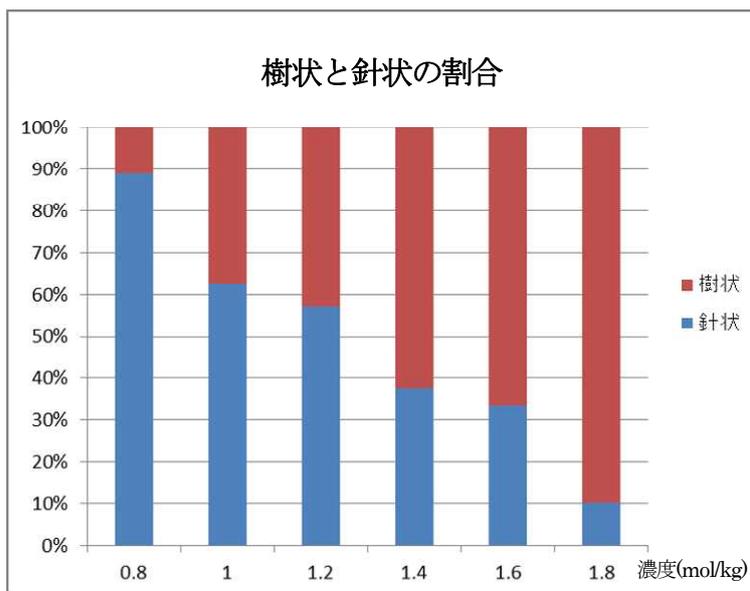


< 樹状結晶の成長の様子 >



< 樹状結晶と針状結晶の割合 >

(2) で結晶化していく時、どちらの結晶になったか濃度ごとに割合をとり、グラフにすると次のようになった。



食塩の濃度が高いものほど樹状のものが多く、食塩の濃度が低いものほど針状のものが多くなった。仮説では、濃度が高いFは時間がかかり大きな結晶ができると考えたが、実際は形状が変化し、雪のような結晶になった。

これは食塩の粒子が邪魔するので、水分子がゆっくり動くため、複雑な成長ができ、雪のような結晶構造になることができたと考えられる。また、途中で成長が止まってしまいう試験管があったが、これは水の結晶が成長するに従い、

残った液体の塩分濃度が上がるため、凝固点降下が起こり、凍りにくくなったと考えられる。

4. まとめ

(研究1)

今回の実験では、ほとんどの混合液は凍らないことが分かった。凝固点降下度の式は、「薄い溶液」のときにしか成り立たないので、これ以上調べることができなかった。

(研究2)

(1) 過冷却の確認では、食塩が水の粒子の集まりを邪魔すると思われたが、実験した 0.8～1.8mol/kg の範囲では、濃度と過冷却のしやすさは比例の関係が成り立っていなかったことが分かった。

(2) 過冷却状態が固体に変化していく時間では、濃度が高いほど結晶化する時間がかかるということがわかった。仮説の「食塩が粒子の集まりを邪魔する」という可能性が高いが、この実験だけでは断定できなかった。粒子が集まっていく様子を観察できないのでこれ以上の仮説の検証は難しいと感じた。

(3) 結晶の成長の様子については、食塩の濃度が低いときは針状、濃度が高くなるにつれて樹状のものが多くなることが分かった。これは食塩の粒子が邪魔するので、水分子がゆっくり動くため、複雑な雪の結晶構造ができると考えられる。

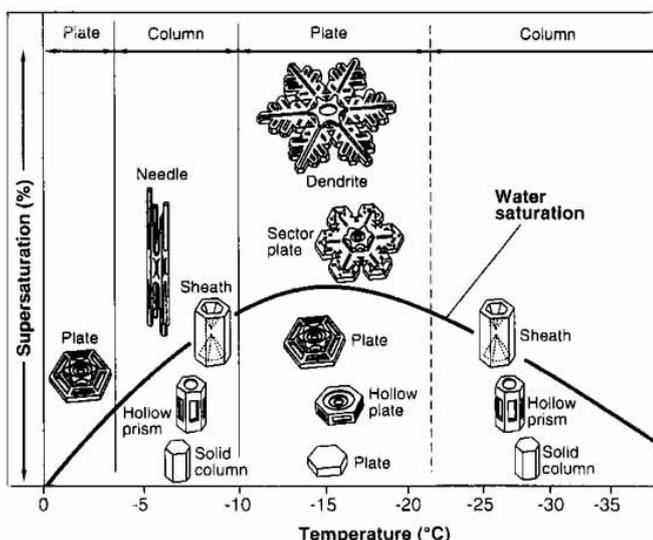
(全体を通して)

研究2で使用した食塩水の濃度を、凝固点降下の式を利用して、寒剤の温度が -10°C 付近で凝固する濃度で実験を行った。そうしたところ、過冷却をうまく見ることができた。(研究2の(1)の全本数に対する過冷却の割合78.3%)なので、過冷却と凝固点降下は関係があると思う。

5. 今後の研究

研究2の樹状結晶について調べていく中で、雪の結晶構造が飽和水蒸気量と温度によって決まることを知った。雪の結晶の中谷宇吉郎氏は、「雪は天から送られた手紙である」と言った。条件によって雪の形が変わり、雪を見れば、私たちのずっと上の大気の様子が分かったからである。水溶液でも、水の結晶の形状の変化の条件が分かると、面白いと思い、水溶液の濃度と温度によって、針状や樹状以外の結晶構造になるか調べてみたい。

【水蒸気の過飽和度と温度における雪の結晶構造の違い】



(北海道大学低温科学研究所ホームページより引用)

6. 参考文献

- ・第一学習社 スクエア 最新図説化学 (二訂版)
- ・理科年表 文部科学省 国立天文台編 平成14年度版
- ・2009年度版 静岡県小・中・高等学校児童生徒 理科研究発表論文集 エタノール水溶液のガラス餅状態の研究 静岡県立気賀高等学校 濱中智行 松尾侑弥
- ・北海道大学低温科学研究所ホームページ
<http://www.lowtem.hokudai.ac.jp/ptdice/basis.html>