

ひらめきときめきサイエンス エコカイロをつくろうー過冷却液体の不思議ー

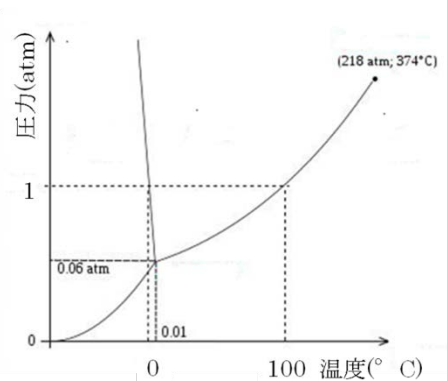
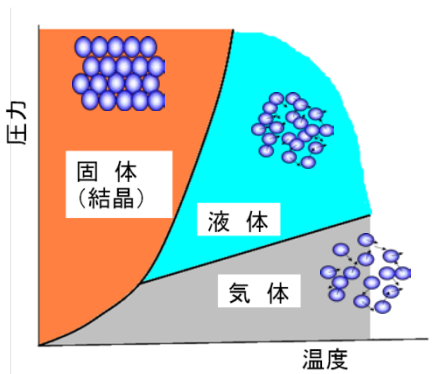
東京電機大学理工学部理学系物理学コース

小田垣孝・細田真妃子・石井聡

第1章 物質の三相と過冷却状態・ガラス状態

1.1 物質の三相

一般に物質は、結晶(固相)、液相、気相の三つの相(状態)をとることができます。温度と圧力が与えられると、物質がどの状態をとるかは、決まっているので、横軸に温度、縦軸に圧力を取り、その温度と圧力でとる状態を示すといくつかの領域に分かれます。



(a) 通常物質

(b) 水

図1. 相図。温度と圧力を与えると、その物質がとる相(状態)が決まる。

物質がとる状態は、与えられた条件の下で一番安定な状態です。物質の安定性は、二つの効果で決まります。

できるだけエネルギーを低く

+

できるだけ動き回れるように

前者では、規則的な配置が好まれます。後者の効果は温度が高いほど顕著になり、高温では原子はできるだけばらばらになろうとします。(次ページ参照) これらの効果を合わせた尺度になるのが自由エネルギーです。高温では自由エネルギーが液体状態で最小となり、うんと低い温度では結晶構造が最小となります。模式的に描くと図2に示すようになるでしょう。

*****補足*****

エントロピーは“ばらばらさ”の尺度

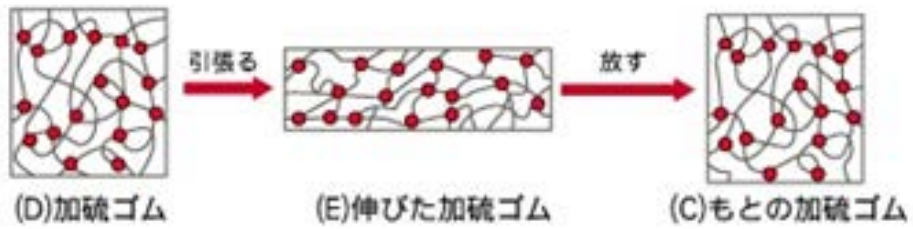
(1) 風船の実験

風船をあごに当てたまま、急に伸ばしてみよう。

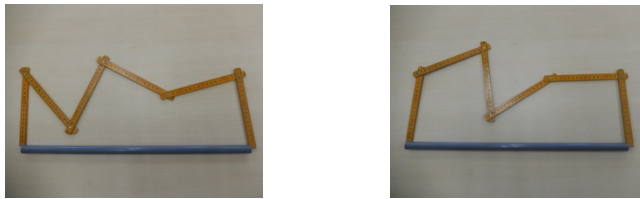
伸びた風船をあごにあてたまま、急に縮めてみよう。

何か感じたかな？ゆっくりと伸ばしたり縮めたりするとどうでしょう？

(2) ゴムの構造



(3) エントロピーと折れ尺モデル

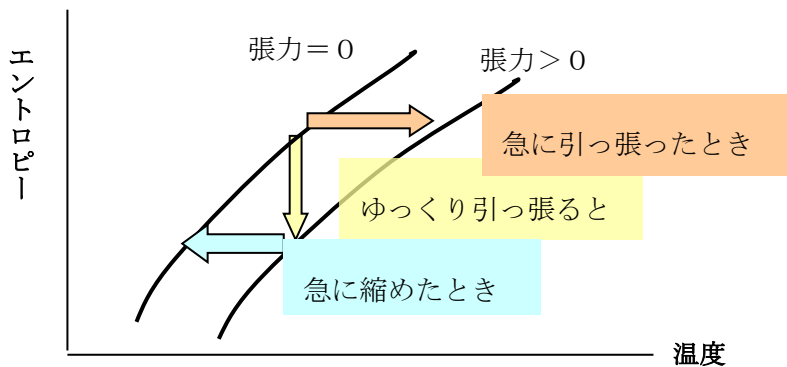


両端間の距離が短いと、同じ長さでも色々な構造が取れる。強く引っ張ると下のような状態になって、一つの構造になる。急に引っ張ると、伸びた状態で原子の振動が激しくなる。



エントロピーは、ミクロな状態の多さを表す尺度で、上の状態のエントロピーは下の状態のエントロピーより大きい。

(4) 断熱伸張（膨張）と断熱収縮（圧縮）



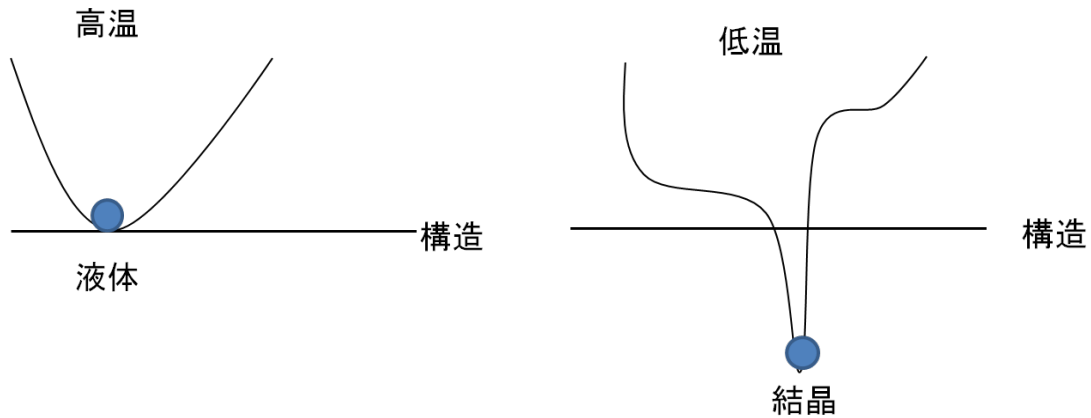


図2 物質の安定性を示す模式図。高温では液体状態が最も安定であり、低温では結晶状態が安定になります。

系の平衡状態を保ちつつ温度を下げたときに液体が結晶になる温度を凝固点といいます。この温度は、結晶の温度を上げたときに液体になる温度、融解点と一致します。

1.2 過冷却状態と結晶化

しかし、実際に液体を凝固点より少し低い温度に冷却しても、結晶は直ぐにはできず、液体状態を保ちます。この状態は、固化する温度より下まで冷却されているので、過冷却状態と言います。自由エネルギーの形は、図3に示すようになります。つまり、本来結晶になるべき系が、結晶になれずに液体状態に留まっているのです。

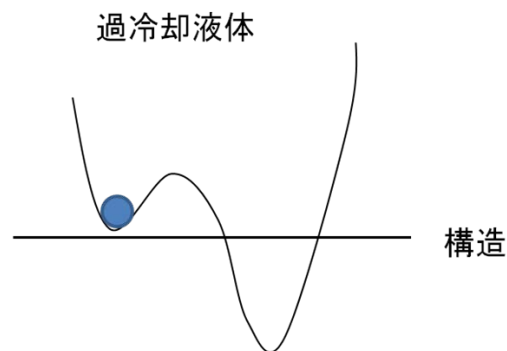


図3 過冷却状態での安定性を示す模式図。

過冷却状態の液体が結晶になるためには、何らかの刺激が必要です。実際に実験で見ると、なんらかの刺激を与えると結晶化が起こります。このとき、余った自由エネルギーが熱として放出されます。これを潜熱と言います。

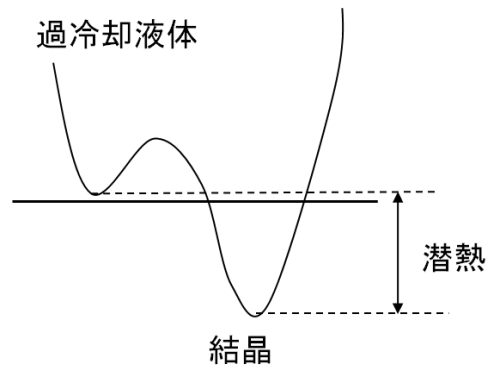


図4 結晶化に伴う潜熱。

1.3 ガラス状態

液体を急速に冷やすと液体の構造を保ったまま固化させることができます。そのような固体をガラスと言います。原子の配列がランダムですので、色々な構造を取ることができます。模式的に描くと図5のようになります。

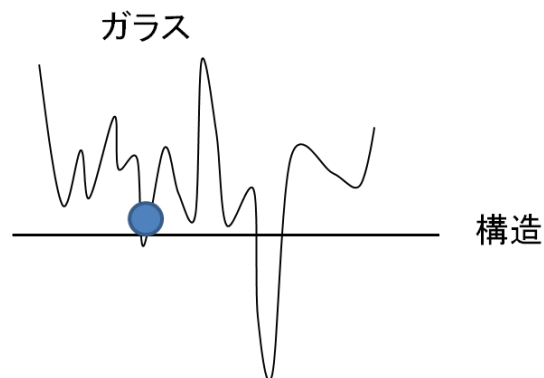


図5 液体を急冷してできるガラスは、色々な構造を取ることができます。

ガラスは人類が最初に使った材料の一つです。その構造を利用して機能性を高めようという研究が盛んに行われており、今後もますます広く利用されます。



矢じり(縄文時代)



正倉院白瑠璃碗(奈良時代)



光ファイバー(現代)

第2章 過冷却状態にある酢酸ナトリウム水溶液の結晶化

2.1 過冷却状態を作る

無水酢酸ナトリウムと水を1モル^{*}対3モルの割合でビーカーに入れ、湯煎用バットの中で58℃以上^{**}に熱すると液体になります。よくかくはんし、全ての結晶が溶けるまで熱します。融けた液体を、トリガー^{***}を入れたビニール袋に注ぎます。そのままおいておくと、液体の状態を保ったまま室温まで下がり、過冷却状態が作られます。

2.2 結晶核による結晶化(デモ)

過冷却状態の溶液にごく少量の結晶をいれると、それが核になって結晶化が促進されます。この時も、潜熱による発熱が観測できます。結晶化すると酢酸ナトリウム三水和物 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶ができます。

2.3 トリガーによる結晶化

トリガーを入れると、金属の裂け目で結晶核が作られ、ぷっちんといわせたときにその結晶核が溶液中に押し出されて、結晶化が進みます。



エコカイロではこのトリガーを用いて、過冷却状態の溶液を結晶化させ、発熱させます

^{*}) 6.02×10^{23} 個の分子の集まりを1モルと呼びます。(分子量) g の量になります。

^{**}) $\text{CH}_3\text{COONa}/3\text{H}_2\text{O}$ の融点 58℃、融解熱 264kJ/kg

^{***}) トリガーについて

米国特許 4,379,448 (1983) に基づいて作られたトリガーは、ステンレスの板に小さな裂け目が刻まれています。詳しい機構は、現在研究中です。