

第 12 章

水の相転移 4 ～凝固点降下・過冷却～

12.1 凝固点降下

12.1.1 凝固点降下

純粋な水は 1 気圧では 0°C で凝固する。しかし、NaCl やブドウ糖など他の物質が溶けた水はより低温で凝固するようになる (図 12.1)。これを凝固点降下という。水溶液に溶けている物質を溶質という。凝固点降下の割合は NaCl などの溶質の濃度 M が高いほど大きく、 M が小さいときは M に比例する。したがって、凝固点降下を測定することで逆に M を決定することができる。なぜ凝固点 (=融点) が低くなるのかは、エントロピーと自由エネルギーを考えることで理解できる。溶液は水と溶質が混合したエントロピーの大きい状態なので、純粋な水よりも自由エネルギーが低い。このためより低い温度で融解が起きる。

12.1.2 食塩水の相図

NaCl を水に溶解させると濃度 M に応じて水の凝固点が低下する。凝固点を M に対してグラフにすると NaCl 水溶液の相図になる。図 12.2 の NaCl 重量 % = 0 (左端) は NaCl の濃度がゼロの純水を意味し、水は 0°C で融解もしくは凝固する。NaCl 濃度を増やすと凝固点降下が起こり、約 21% で凝固点は約 -21°C まで降下する。これが食塩を使って氷を冷やしたときに得られる最低温度である。これ以上の濃度の塩水を作るには食塩水の温度を上げる必要がある。ちなみに海水の NaCl 濃度は 4 から 6% であり、融点は -1.6 から -2.0°C になる。魚の血液に溶けている塩による凝固点降下は -0.6 から -0.8°C なので、北極海などの低温の海では血液が凝固するはずだが、不凍タンパク質 (AFP) という物質が、氷の表面に結合することで水の結晶化を防いでいると考えられている。

12.1.3 身近な例

冬に路面の氷を融かすために NaCl や塩化カルシウム (CaCl_2) などの粉末を撒く (図 12.3)。これは正に凝固点降下の利用である。また、自動車のエンジンは燃料の燃焼時の熱で熱くなるので水で冷却するが、寒冷地では冷却水が夜間に凍って配管を破ってしまう事故を防ぐために、不凍液を冷却液として用いる。これはエチレングリコールなどのアルコールを水に溶かして凝固点を下げた水溶液で、濃度によっては気温 -40°C の寒冷地でも使うことができる。氷を作るためだけならば冷凍庫の温度は -1°C で十分である。しかし、実際には冷凍庫は約 -18°C になっている。これはアイスクリームなどでは水に砂糖などが溶けていて凝固点が低くなっているためである。

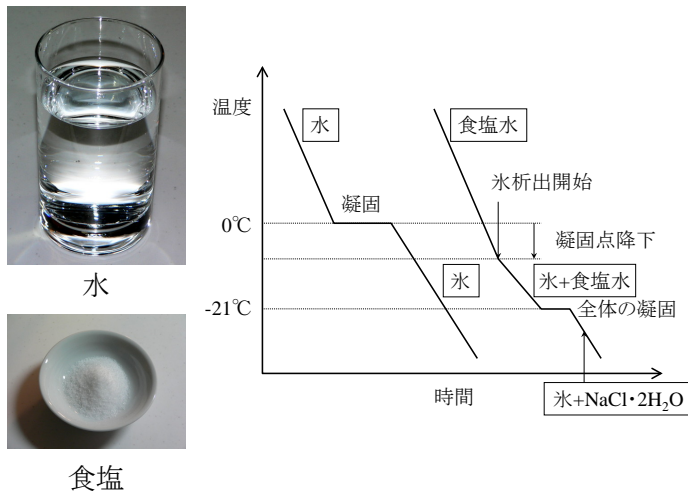


図 12.1 水の凝固点降下. 食塩 (NaCl) を水に溶かすと、氷が析出する温度が 0 °C よりも低くなる。

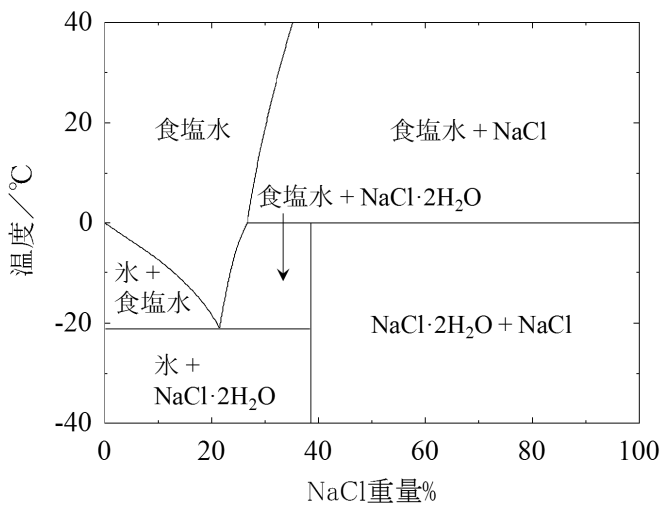
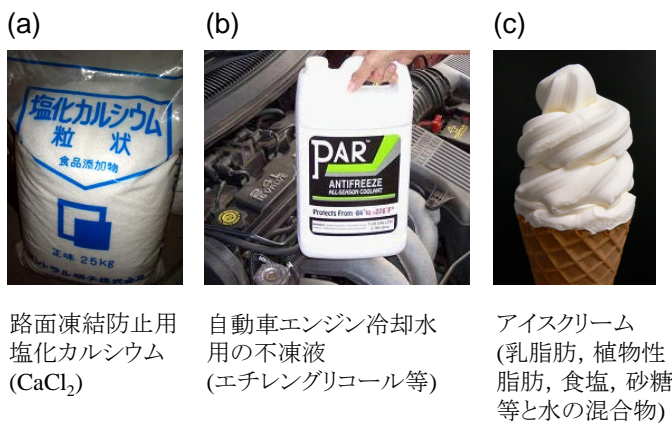


図 12.2 水と食塩 (NaCl) の混合物の相図. NaCl の含有量と温度に応じて液体と結晶の様々な混合状態が実現する。



(a) 路面凍結防止用塩化カルシウム (CaCl₂)

(b) 自動車エンジン冷却水用の不凍液 (エチレングリコール等)

(c) アイスクリーム (乳脂肪, 植物性脂肪, 食塩, 砂糖等と水の混合物)

図 12.3 凝固点降下の身近な例. (a) 路面凍結防止用の塩化カルシウム (CaCl₂). (b) 自動車エンジンの冷却水の凍結を防止するための不凍液 (エチレングリコールその他のアルコール類). (c) アイスクリーム (砂糖, 乳脂肪, 植物性脂肪, 食塩等と水の混合物) は 0 °C では溶けてしまう。

12.2 過冷却

12.2.1 過冷却液体

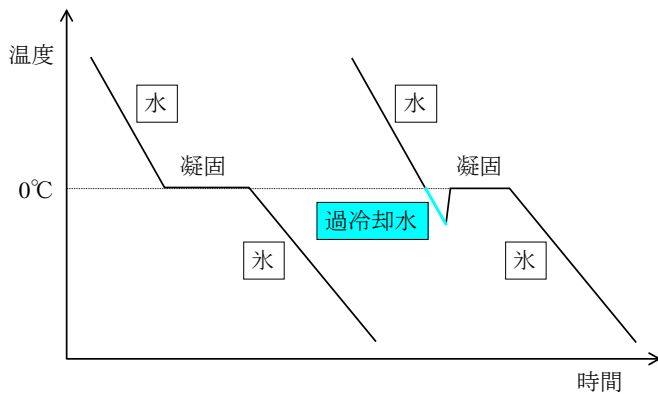
熱平衡状態を保って水を冷却すると、水の温度は図 12.4(a) のように時間変化する。平らな部分が凝固点であり、 0°C の水が潜熱を放出してエントロピーを減少させ、氷に相転移している状態である。熱平衡状態は水から熱を無限小の速度で出し入れすることで実現するが、実際の冷却はこれに比べると速いので、水が 0°C 以下になっても氷に相転移しない過冷却と呼ばれる状態がしばしば実現する。このとき水の温度は図 12.4(b) のように変化する。矢印で示した時刻では水は液体のまま 0°C になり、ある温度でなんらかの刺激を受けて氷に相転移し始めると温度が 0°C まで上昇して一定になる。

12.2.2 準安定相

熱平衡状態では、1 気圧・ 0°C 以下で結晶の方が液体よりも自由エネルギーが低い (図 12.5)。したがって、過冷却状態の液体は熱的に不安定な準安定状態である。このような相を準安定相という。過冷却水は水を急速に冷却することで短時間だけ実現するが、逆に極めてゆっくりと冷却することで長時間に渡って存在させることもできる。液体が結晶に相転移するためには、規則正しい構造の核がどこかに生成してこれが成長する必要があるが、ゆっくり冷やすと結晶の核が生成するきっかけが得られず、過冷却状態が保たれる。しかし、この状態に振動を加えると核が生成して急速に成長し、一瞬のうちに液体全体が氷に相転移する。ちなみに、ダイヤモンドは炭素の準安定相で、安定相は黒鉛だが、前者から後者へは大きな構造の変化が必要なので、室温ではダイヤモンドの構造が保たれる。

12.2.3 ムペンバ効果

過冷却に関連した興味深い現象としてムペンバ効果という未解明の現象が知られている。これは、急速冷凍によって氷をつくるときに、熱い水から始める方が冷たい水から始めるよりも速く氷ができる、というものである。熱い水は冷却過程で、一旦冷たい水にならなければ氷にはなれないので、単純には信じられない話である。しかし、急速に冷却した場合に、高温から出発した水は過冷却状態になりにくいのに対して、低温から出発した水はより低い温度まで過冷却されてから結晶化するので、結果的に氷ができ始めるまでに時間が余分にかかる、という説明が提案されている (図 12.6)。液体状態では H_2O 分子の動的クラスター構造が高温ほど壊れて行くと考えられるので、高温の水を急冷してクラスター構造が発達する前に 0°C 以下にすると、過冷却が起こりにくいかもしれない。



(a) 理想的(教科書的)な凝固
(b) 通常の凝固 → 過冷却が起きる

図 12.4 水の冷却曲線の模式図. (a)「教科書的」な凝固. 0°Cで氷が析出し始め, 全体が凍るまで温度一定. (b) 通常の凝固. 過冷却が起きる. 0°Cを下回ってもすぐに氷が析出しないで, 少し行き過ぎてから凝固が始まる. 凝固が始まると潜熱の放出のために温度が0°Cに戻り, 凝固が完了するまで温度は一定.

(a) 冷却曲線(過冷却あり) (b) 自由エネルギーの変化

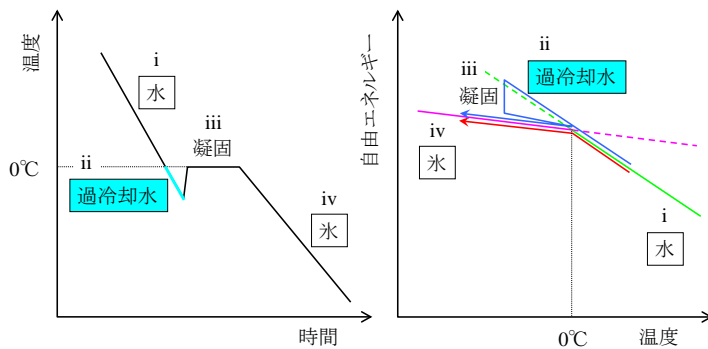


図 12.5 (a) 過冷却が起きる場合の冷却曲線. (b) 自由エネルギー曲線による過冷却の説明. 過冷却が起きる場合の経路(青)は, i) 液体(0°C以上で自由エネルギー最小) → ii) 過冷却液体(自由エネルギーは結晶より高く, 準安定) → iii) 結晶への相転移と潜熱の放出 → iv) 氷(結晶, 0°C以下で自由エネルギー最小). 赤の経路(i → iv)は過冷却が起きない場合.

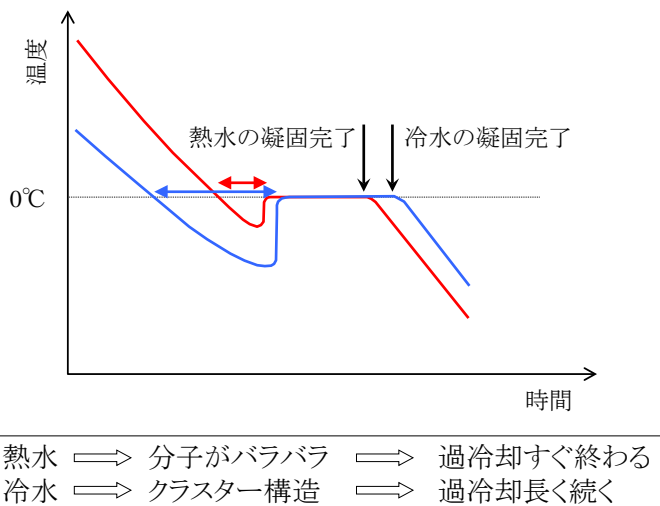


図 12.6 ムペンバ効果の説明の一例. 冷水を冷却する場合の方が, 熱水を冷却する場合よりも過冷却状態にある時間(青矢印と赤矢印)が長い. 氷になるまで時間がかかる. 水は低温では分子が会合して動的なクラスター構造を作っているが, これが壊れるのに時間がかかるため, 過冷却状態が長く続くと考えられる.

12.3 ガラス

12.3.1 ガラスとガラス転移

液体を急冷すると、過冷却状態を通り越して、低温で分子運動が止まった非晶質固体になることがある。これをガラス状態という。いわゆるガラスの代表は、ケイ素酸化物 (SiO_2) とアルカリ金属などの塩であり、 SiO_2 がつくる無秩序な網目構造のすき間にアルカリ金属などのイオンが入り込んだ構造をしている。これは液体がそのまま凍結した状態である。ガラス転移とは、凝固点 (T_m) 以下まで冷却された過冷却液体が、ある温度 (T_g) 以下で流動性を失って非晶質固体になる変化である。ガラス状態は準安定な非平衡状態なので、これは相転移ではない。ガラスの熱膨張係数や熱容量などは結晶に似た温度変化を示す。図 12.7 に液体、過冷却液体、ガラスおよび結晶の体積の温度変化を模式的に示す。

12.3.2 アモルファス氷

ガラス状態の金属をアモルファス金属という。アモルファス金属は原子・分子の配列に規則性がなく、液体のように等方的な性質を持ち、錆びにくく機械的にも強い。水の場合も、水蒸気を低温で蒸着すると結晶性の氷 Ih にならず、アモルファス氷になることが知られている。また、氷 Ih に低温で圧力を印加することで別種のアモルファス氷をつくることもできる。こちらの方が密度が高いため **HDA**(high density amorphous ice)、前者を **LDA**(low density...) と呼んで区別する (図 12.8)。いずれもガラス状態の水なので長距離秩序を持たないが、短距離秩序については X 線結晶構造解析などによって、それぞれ異なる局所構造を持つことが確かめられている。

12.3.3 液体-液体転移

アモルファス (ガラス) 状態は凍結した液体状態だと考えられるので、アモルファス氷の構造を調べることで液体についての知見を得ることができる。一方、水に 2 種類のアモルファス氷が存在するという事は、理論的には水には 2 種類の液体状態が存在することを示唆している。すなわち、LDA に相当する低密度の水 (LDL) と、HDA に相当する高密度の水 (HDL) が過冷却状態よりも低温、ガラス状態よりも高温の中間温度領域に存在する可能性がある。LDL と HDL は実験や計算によるシミュレーションによって現在も研究されている。LDL と HDL が存在するとその間に相転移が起きてもよい。これは液体-液体相転移という興味深い相転移である (図 12.9)。水については直接確認されていないが、リンなどについては高温・高圧で実際に観測されている。

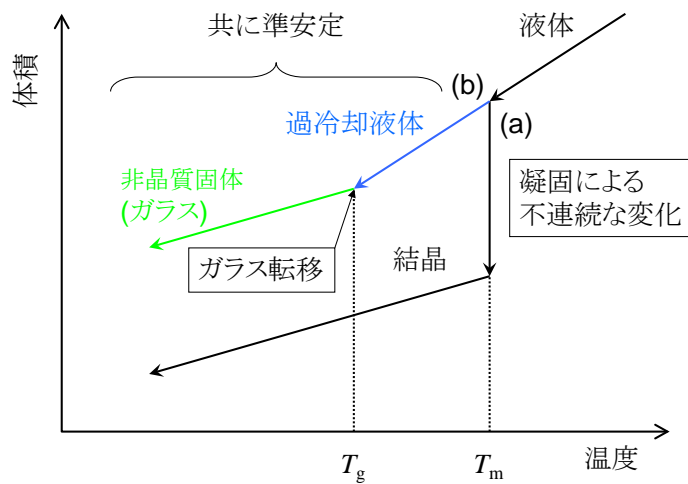
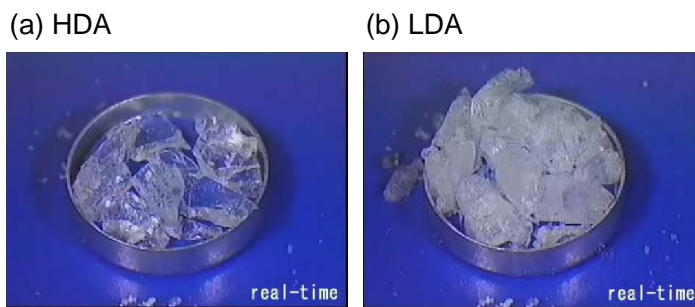


図 12.7 一般的な物質の冷却による体積変化の模式図. (a) 液体が凝固点 (T_m) で結晶に相転移. 体積は不連続に減少 (水の場合は増大). (b) 液体を急冷. 過冷却を乗り越えてガラス転移温度 T_g でガラス状態になる.



高密度アモルファス氷(HDA)
 ↓ 減圧による膨張
 低密度アモルファス氷(LDA)

図 12.8 (a) 高密度アモルファス氷 (HDA). (b) 低密度アモルファス氷 (LDA). 低温・高圧で生成した HDA を 1 気圧中で昇温すると LDA に変化する [13, 14].

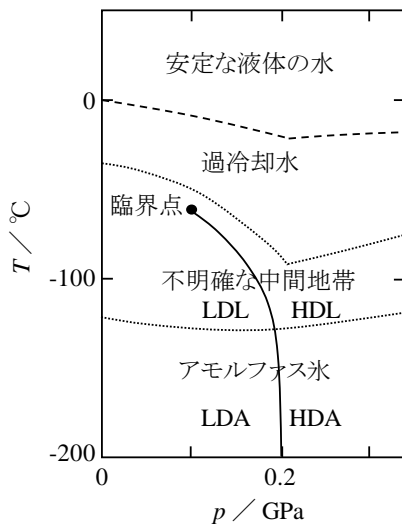


図 12.9 水の準安定相 (LDA, HDA, LDL, HDL および過冷却水) について提案されている温度-圧力相図 [14].



箕面川
大阪府箕面市
2008年5月25日