

論文：Paper

液体窒素を使った実験とその効果 Experiments using of liquid nitrogen and its effects

木村隆良、新居毅人
Takayoshi Kimura and Takahito Arai

近畿大学理工学総合研究所
Science and Technology Research Institute, Kindai University

(Received May 13, 2024)

概要

児童生徒に科学に興味を持っていただくため、液体窒素を使って非日常的な低温で物質の変化と状態変化について 51 件の体験実験を実施した。これらの体験実験のアンケート結果から、2 次元ではなく 5 感を使った実験の重要性とこれらの活動が理科へのモチベーションを高揚させる効果があることを明らかにした。

Abstract

To encourage an interest in science among first grade and junior high school students, they experienced 51 experiments that changed in properties and states of material by using liquid nitrogen of unusually low temperature of 77 K. From results of questionnaires, these experiments revealed the importance of experiments that use five senses rather than two dimensions and enhanced the increasing motivation toward science.

1 はじめに

液体窒素を用いて、非日常的な低温の状態における物質の 3 態変化や物質の様々な性質を学ぶことができる。液体窒素は、1883 年ポーランドの物理学者、Zygmunt Florenty Wróblewski と Karol Stanislaw Olszewski らによって、ポーランド Jagiellonian 大学で初めては液化に成功した。¹⁾ 液体窒素は、低温物理学の実験はもちろん、血液や生殖細胞、生物学的サンプルの保存、食品製造における瞬間冷凍や輸送、食品の酸化防止、疣贅や光線性角化症などの皮膚医療、建設工事における漏水防止、コンピュータや各種電子機器の冷却剤、鉄鋼・金属・冶金工業用、金属熱処理製造工程中、化学反応容器中などの雰囲気ガス、液体のシール、圧送、攪拌、プラスチックのバリ取り、凍結粉碎、アイスクリーム、料理など多

くの方面での活用がなされている。

図 1 に示した窒素の状態図²⁾では、0.10 MPa の気液平衡温度は (77.4 K (-195.8 °C))、臨界点は (126 K (-147 °C)、3.40 MPa、0.00318 m³/kg) であり、0.10 MPa の凝固点は 63 K (-210°C) である。大気圧下 (0.10 MPa) では密度は 808.4 kg/m³ である。

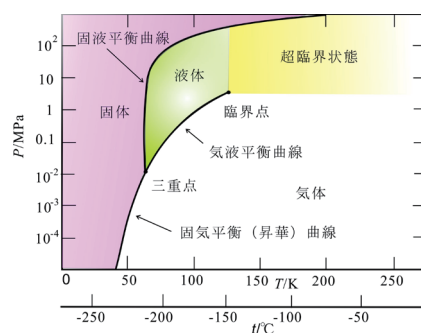


図 1: 窒素の状態図

現在、CSRの一環やサイエンスイベントで液体窒素を使った色々な実験が演示されている。我々は、演示だけではなく、物質の3態変化、自由水、低温脆性、サーモクロミズムなどの体験実験を通して、物質の温度変化による現象を理解して頂く事に重点を置いて体感実験を実施した。

2 実験

2.1 安全性確保

室内にて液体窒素が大量にこぼれた場合、体積が0°Cで646倍、35°Cで729倍に膨張するため、急激に酸素濃度を下げる。表1のHendersonら³⁾のデータによると、徐々に酸素濃度が低下していくと頭痛、めまいなどで気が付く場合も稀にはあるが、あまり気付くことがなく、酸欠で倒れる事例がある。1992年には、国立大学で換気の悪い部屋で大量の液体窒素を消費して2名が酸欠による窒息死、また液体窒素容器から多量の液体窒素が溢れ出て低酸素空気になり窒息死した事故、安全弁を閉止して容器が爆発、工場が半壊する事故などが報告されている。透明で無臭であるので気が付くのが遅く、気が付いた時にはすでに遅いと云われており、十分な換気が非常に重要である。

液体窒素による事故は酸欠と低温ヤケドが多い。疣贅や光線性角化症などの皮膚医療にも使われているが、液体窒素の液滴が直接皮膚と接触することによる低温ヤケドや、皮手袋を使わないで軍手などを着用して軍手の網目内に液体窒素が入る、靴下と脛の間にとどまるなどで、低温ヤケドをした例などもある。また、CSRなどの演示で床に撒くなど、表面張力で丸まった液滴が予想外の遠くまで届き、参加者に低温火傷を負わせた事故もある。取扱う際には十分な換気と直接触れないようにすることが重要である。いずれにしても、液体窒素は高压ガス保安法で保安技術資格者が使用（消費）法について指導しているので、順守することが重要である

2.2 物質の3態変化

物質は原子・分子・イオンなどから出来ており、その集合状態によって気体、液体、固体と図2のような3つ

の状態を取る。図2に示したように、気体状態は自由体積をもつ。また、分子間距離が大きく分子間力がほとんど働かない。例えば、窒素分子は平均二乗速度 rms が25°Cで515 m/s (1855 km/h)、ジェット旅客機の2倍の速度で無差別方向に熱運動で飛び回っている。また、最大確率速度は421 m/s (1514 km/h)となる。液体状態では自由表面をもつ。分子間距離が小さいので、強い分子間力が働く。分子は熱運動で相互の位置を変える。固体状態は分子間距離が小さいので、強い分子間力が働く。分子は熱運動しているが、相互の位置は殆ど変わらない。図2中の矢印は分子あるいは原子の動く方向と距離を示し、固体中では格子点の周りに振動している様子を示している。純物質を固体から加熱すると、図3のように固体から液体となり気体に集合状態が変化する。気体と液体、液体と固体の共存する領域ではそれぞれ融解熱と蒸発熱による相変化があり、その間は温度が一定である。

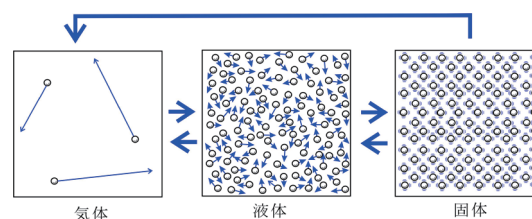


図2: 物質の三態

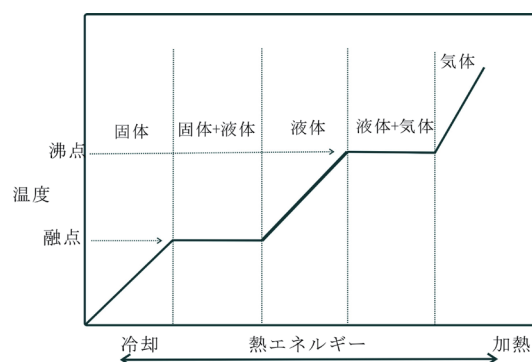


図3: 状態変化と温度

気体を冷却すると単純に沸点で液化するのではなく、殆どの系は露点まで下がって液化（凝縮）が始まる。更に冷やし融点まで下がると過冷却が起こり、結晶化する系とガラス状態などに転移する系がある。それぞれの相の熱容量と状態変化の潜熱は、図4のアルゴンの例のようになる。

表 1: 酸素欠乏症と自覚症状³⁾

酸素濃度 %	症状
16 – 12	脈拍・呼吸数の増加、集中力の低下、計算間違い、細かい筋肉作業の劣化、筋力低下、耳鳴り、悪心、吐き気
14 – 9	判断力の低下、発揚状態、不安定な精神状態、ため息、疲労感、酩酊状態、頭痛、耳鳴り、吐き気、嘔吐、記憶障害、全身脱力、体温上昇、傷の痛みを感じない、チアノーゼ、意識不全
10 – 6	吐気、意識消失、昏倒、中枢神経障害、チアノーゼ、全身の筋痙攣、意識喪失、チェーンストークス呼吸出現、全身痙攣
6 以下	あえぎ呼吸、一瞬の内に失神、こん睡、呼吸緩徐、呼吸停止、心肺停止

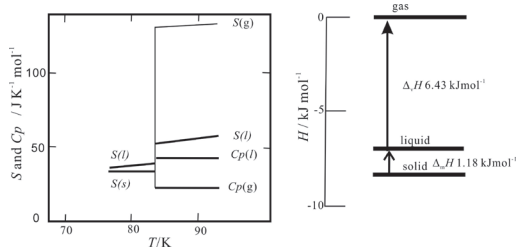


図 4: アルゴンの熱容量と状態変化の潜熱

水は身近にあり最もよく相変化を見ることができる物質である。ビーカーなどに入れた水を加熱すると融解し、一部液体の水になり、固体の水と液体の水が共存する。更に加熱すると全て液体になり、ついには沸騰が始まる。この状態では液体の水と気体の水が共存し、温度が一定となる。更に加熱すると水は全て気体になる。水は温度や圧力変化で図5に示したように色々な状態を取る非常に複雑な物質であると共に、熱容量や転移エンタルピーが大きく温度変化による相変化を素早く示す材料としては少し難しい。それで演示や体験実験では熱容量や転移エンタルピーがあまり大きくないブタンやエタノールを使うことが推奨できる。

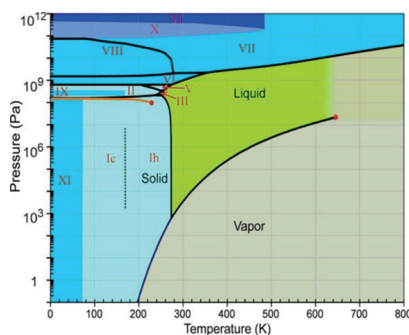


図 5: 水の状態図

2.2.1 気体の温度変化による体積収縮

気体の温度変化はシャルルの法則 ($V(T) = kT$) として良く知られている。透明なプラスチック傘袋や風船を容器として、そこに空気を入れて液体窒素の中に入れると、気体が収縮して容器が小さく萎み、温度が上がると元に戻ることを見ることができる。容器内に酸素や二酸化炭素を入れた際はそれぞれ 2.2.5 および 2.2.8 を参照して、酸素の液化や二酸化炭素の昇華を確認することができる。

2.2.2 液体窒素の気化による体積膨張

A: ビニール袋の実験

液体窒素をビニール袋などに入れ、末端を閉じておく。液体窒素の気化のため、体積が 700 倍程度に膨張してビニール袋などが大音響と共に破裂する。

B: フィルムケースの実験

フィルムケースに液体窒素を入れ、少し沸騰が治まった後に蓋を閉じる。液体窒素がその体積を約 700 倍に増やし、フィルムケース内の内圧が増えることによって蓋が音と共に飛び上がる。蓋の飛び方向があまりコントロールできないので、2 L のペットボトルの底を抜いたカバーなどで保護しておくといよい。

C: ペットボトルの実験

500 ml 程度のお茶などのペットボトルに液体窒素を入れる。2 重の洗濯ネット等に入れ、ペットボトルの蓋

をする。更に透明な 0.04 mm 以上の厚みのあるゴミ袋に入れ蓋をする。爆発音と共に激しく爆発する。

2.2.3 ブタンの状態変化による気体-液体-固体の観察

ブタンは、図 6 にあるように常温常圧では気体である。また、市販のカセットコンロのガスとして入手できる。高圧保安法の範囲で内圧は新品では 0.8 MPa 程度であるのでボンベ内は気体と液体のブタンが共存している。臨界点³⁾は ($T_C=425.12$ K、 $P_C = 3.796$ MPa) であり、常圧 (0.1MPa) での沸点は $T_b = 272.66$ K (-0.49°C)、融点は $T_m = 134.79$ K (-138.36°C) である。市販のカセットコンロのブタンボンベから試験管などに噴出させる(断熱膨張のために液体状態がしばらく保たれる)と透明な液体のブタンを溜める事が出来る。この試験管を 135 K (-138°C) 以下、つまり液体窒素 (-196°C) の中に浸けると固体のブタンを見ることができる。固体を室温に静置すると融解し、ついで沸騰、最後には全て気体となる。ガス漏れなどの検出の為、僅かな硫黄化合物が混入されているので強いにおいがある。取扱いの際には、ブタンは引火性が非常に高く、 365°C で自然発火し、1.5~8.5 vol % で爆発することに注意しなければならない。また、換気が良い所で行わないと気体の密度が高く、低いところに溜まることにより爆破することがある。さらに、酸欠やその他の人体への影響が出ることもある。

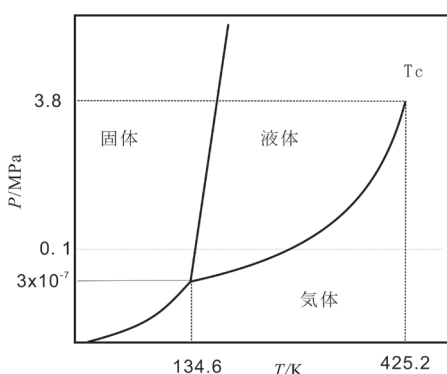


図 6: ブタンの状態図

参考：プロパンの状態変化

プロパンの臨界点³⁾は ($T_C=369.83$ K、 $P_C = 4.25$ MPa) であり、常圧 (0.1MPa) での沸点は 231.26 K

(-41.89°C)、融点は $T_m = 85.47$ K (-187.67°C) である。上記のブタンとほぼ同じ操作であるが、後述の 2.2.3 の液体酸素や 2.2.4 の液体空気と同様操作で液体プロパンが観察できる。

2.2.4 エタノールの固化

エタノールの臨界点²⁾は ($T_C=531.92$ K、 $P_C = 6.148$ MPa) であり、常圧 (0.1MPa) での沸点は 351.80 K (78.62°C)、融点は $T_m = 159.05$ K (-114.10°C) である。試験管に入れた無水エタノールを液体窒素内に入れるとエタノールの固体がみられる。但し、エタノールに水が入ると粘度の高い流体になる。また、凝固したエタノールを冷やした液体のエタノールに加えると固体のエタノールは液体エタノール中に沈むことから、一般には固体は液体よりも密度が高く沈んだままになることを確認するとともに、固体の水である氷は特殊な構造のため液体の水よりも 10 % 程度軽い特殊な系であることを確認することができる。

2.2.5 酸素の液化

臨界点²⁾は ($T_C=159.58$ K、 $P_C = 50.43$ MPa) であり、常圧 (0.1MPa) での沸点は 90.17 K (-182.98°C)、融点は $T_m = 54.36$ K (-218.79°C) である。簡易的には透明な傘袋などに酸素の気体を充填し、液体窒素で冷やすと、淡い青色の液体酸素に凝縮して発生する。最初、傘袋には空気などが入っていないことに注意しないと空気中の水分が凝固してきれいな色が見えないことになる。凝縮した傘袋内の液体の酸素は大きくはないが常磁性を持つので、ネオジム磁石などの磁性で引き寄せられる。また、液体酸素にネオジム磁石を直接接触すると液体酸素の液滴がネオジム磁石に着いてくる。試験管を取り付けたゴミ袋に酸素の気体を入れ、試験管を液体窒素内に入れると不純物の少ない液体酸素が得られる。

液体窒素の沸点 (77 K) は酸素 (90 K) より低いため、少し時間がかかるが空気から容易に液体酸素を作ることができる。

- (1) デュワー瓶に液体窒素を満たした試験管などのトラップを大気に開放したまま静置すると、液体酸素がたまる。

- (2) ステンレス容器などに液体窒素を入れると酸素が凝縮して液体酸素の液滴がステンレス容器の周りから出来て、滴となる。

追加実験：強い酸化力の実験

A: 鉄の燃焼

液体酸素に赤熱した鉄線を入れる、あるいは液体酸素に浸したステンレスウールに点火すると激しく酸化し、発光と共にその様子が見える。

B: 線香や燃えカス等の燃焼

火をつけた線香や割りばしなどに火種が残っているものを液体酸素のある空間に入れると激しく燃える。

C: 紙、綿の燃焼

液体酸素にティッシュ、キムワイプや綿など漬け込み、着火すると爆発的に燃える。

2.2.6 窒素の固化

窒素の沸点²⁾は 77.35 K(−195.8°C)、凝固点は 63.15 K(−210°C)、蒸発エンタルピーは 5.58 kJmol^{−1}である。蒸発エンタルピーはあまり大きくないが、液体窒素を容器に入れ、排気量の大きなポンプで排気して沸騰させると、蒸発エンタルピーにより液体窒素の温度が 14 K 以上下がり、凝固して固体の窒素を観察することができる。

2.2.7 雲の生成

A: 蒸気雲爆発

図 7 のような容器で水を沸騰させ、それに液体窒素を投入する。液体窒素は急激に沸騰して気化、空気中の水を結露させ雲となり、図 8 のような蒸気雲が出来るとなる。これは BLEVE (Boiling Liquid Expanding Vapor Explosion) あるいは Phastic Explosion とよばれる。

自然界では、マグマに地下水が触れる水蒸気噴火あるいはマグマ水蒸気爆発などがあり、2014 年の御岳山噴火、1888 年の磐梯山爆発が良く知られている。

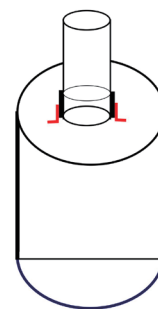


図 7: 蒸気雲爆発実験



図 8: 蒸気雲爆発実験の様子

B: 雲海の生成

バケツや発泡スチロールの容器に液体窒素を入れて床などに置く。その上から湯を注ぐと、液体窒素が急激に沸騰して空気中の水分を凝固させるので雲が発生する。A とは異なり開放系なので、できた雲は横に広がり、重いので横一面に厚めの雲ができ、雲海のように見える。実際この雲に触れると冷たく感じることで、水蒸気が結露、凍結して雲ができていることが理解できる

C: 放雲銃の作製

先に述べた A、B においても基本は空気中の水蒸気を凍結、凝縮させ雲を発生させることであった。

C1 図 9 のように、ブロアーの吸引側にパイプを取り付け、液体窒素を吸い込ませ、吹き出し口から空気中に放出すると雲の放出がみられる。吹き出し口から液体窒素の液滴が飛散することもあるので人に向けないことに注意する。



図 9: 放雲銃

C2 市販のジュワー瓶の蓋に $\phi 8-10$ mm の銅パイプを固定し、ジュワー瓶に液体窒素を入れると銅パイプから雲の放出がみられる。銅パイプの吹き出し口から液体窒素の液滴が飛散することもあるので人に向けないことに注意する。

C3 1L~2L のプラスチック手桶に液体窒素を入れ、 $\phi 15-30$ mm のビニールパイプを底まで付け、手桶から 15-25 cm 程出すと、ビニールパイプの口から雲の放出がみられる。パイプの吹き出し口から液体窒素の液滴が飛散することもあるので人に向けないことに注意する。

D: 笛吹きケトル

笛吹きケトルに液体窒素を入れて蓋を閉めると、液体窒素が沸騰してケトルは発音するので多量の窒素が気化し、気体が発生、ケトル内の内圧が上がっていることがわかる。また、ケトルの口から白煙が上がり、空中の水が気化した低温の窒素蒸気と触れ、白煙（雲）となっていることがわかる。

2.2.8 二酸化炭素からドライアイス（昇華の実験）

二酸化炭素の状態図は図 10 のようになる。3 重点²⁾は、216.58 K (-56.6°C)、0.52 MPa、臨界点は 304.25 K (31.1°C)、7.374MPa であり、大気圧 (0.1MPa) で昇華点は 194.65 K (-78.5°C) である。

二酸化炭素の気体を透明な傘袋や PE チューブに入れて密閉する。この袋を液体窒素 (-196°C) 内に入れると昇華して、袋が収縮し、固体の二酸化炭素 (白い粉状の物：ドライアイス) が出来る。大気中で温まると固体が昇華、気体になり、傘袋やチューブが元の大きさに膨れる。何度か繰り返し、固体 - 気体の変化である昇華を確かめることができる。また、袋から固体の二酸化炭素である白い粉末を取り出し、軽く指で触れても気体になることから、固体 - 気体の変化を体感することができる。極低温であるので多量に長く皮膚などの触れないようにしないと低温火傷を負うことになる。また、ゴム風船は二酸化炭素が抜けるので使用には適さない。

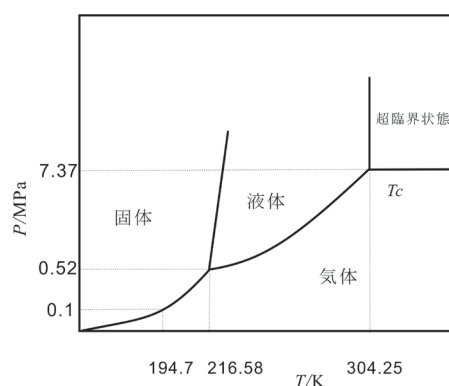


図 10: 二酸化炭素の状態図

追加実験：

厚手の透明なビニールチューブに二酸化炭素の粉 (ドライアイス) を充填、密閉する。二酸化炭素が昇華してチューブ内の内圧が上がり、ある圧力以上になると透明な液体の二酸化炭素を見ることが出来る。二酸化炭素の固体と液体が共存している固液共存状態を確認できる。但しビニールチューブが破裂することもあるので実験する際には安全に十分な環境を整え注意する必要がある。

2.2.9 サラダオイルやマシンオイル

試験管にサラダオイルやマシンオイルを入れて液体窒素に沈めると、白濁して固まる。温めれば元に戻り、凝固点融解の過程を繰り返し確認できる。

2.3 ミクロブラウン運動の凍結

2.3.1 ゴムボール

天然ゴムの主成分はイソプレンの重合体である。図 11 に示すようにイソプレン ($\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$) は 2 つの二重結合が 1 つの単結合を挟んだ構造を持つジエン化合物であり、この重合体が 1,4-ポリイソプレンで天然ゴムの主成分である。また、合成ゴムは、ナフサ分解で生じたエチレン、プロピレン、ブタジエンなどの分子量の小さい化合物（モノマー）を原料として、重合反応を行ない作られている。いずれも高分子化合物であり、いわゆるエラストマーで、高分子鎖が部分的に結合して 3 次元のネットワーク構造を形成した物質である。全体が連結しているので固体のようにふるまうが、ミクロブラウン運動（部分鎖のブラウン運動）は停止していない。ジエン構造を持つので部分鎖がいろいろなコンホメーションをとることから、配位エントロピーによる高分子特有のエントロピー弾性が顕著にあらわれる。しかし、極低温にするとミクロブラウン運動が停止し、弾性が消失する。これは、ゴム製のボールのみならずポリウレタンやビニール製と表記されている材料も同じことである。

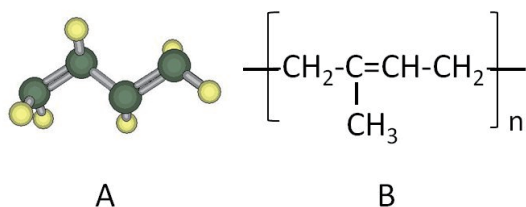


図 11: 分子構造：A, イソプレン；B, 1,4 - ポリイソプレン（天然ゴム）

A: ゴムボールの破碎

ゴムボール（ポリウレタンやビニール製でも可）を床ではねさせ、弾性があることを確認する。液体窒素の中にボールを入れ、液体窒素の沸騰が終わるまで沈めておく。ボール内の空気の収縮によりボールが凹むこともある。ミクロブラウン運動が停止し、硬くなったところで床などの落とすと破碎する。細かく破碎した小さな断片を素手で触ると、硬い柔軟性のないことが確認できる。

すぐに破碎断片の温度が上がり、ミクロブラウン運動が開始して急激に元の弾性が復活する。

B: 輪ゴムの固化

輪ゴムをピーカーばさみなどで広げたまま液体窒素内にいれる。液体窒素の沸騰が終わった後に液体窒素内から取り出す。ピーカーばさみを閉じて輪ゴムは広がったままでしばらく維持される。輪ゴムの温度が室温近くまで戻ると元の弾性が戻る。これも A のゴムボールの場合と同様に、ゴムのミクロブラウン運動の停止と開始による。

C: 消しゴムの爆発的破碎

市販のプラスチック消しゴム（非塩ビ合成ゴム）を一定時間（大きさによる）液体窒素の中に沈める。取り出した後に、安全のために金属製の目の細かい箆などをかぶせる。しばらくすると、消しゴムは大きな破碎音と共に細かく爆発的に破碎する。数回時間を追って破碎することもある。プラスチック消しゴムは熱伝導が悪く、液体窒素内に沈めると消しゴムの表層部分のミクロブラウン運動は早く停止するが深層部分は停止していない。室温にさらしてしばらくすると、表層と深層の温度差で膨張係数の違いにより破碎する。細かい硬い消しゴムの断片が飛び散るので、全体が十分に室温になるまで箆などを外さないようにする。

2.4 自由水の凍結

水の存在状態には色々の分ける基準がある。上平⁴⁾は、生態系では自由水、結合水、不凍水といわれる緩和時間が 10^{-12} 秒、 10^{-9} 秒、 10^{-7} 秒の 3 つに分けることができるとして解析している。これは乾燥野菜や果物などの食品工業に非常に重要な役割をしている。Nemethy-Sheraga⁵⁾ は純粋中でも 10^{-12} 秒の寿命で Iceberg（氷山構造）が存在すると報告している。これは、動植物中の液体の水（いわゆる自由水）を冷やすと、過冷却状態を経て凍結することを意味している。

2.4.1 バラ等の凍結

マスメディア（TV、YouTube）で良く見ることがあるバラの花弁を液体窒素の中に入れて、液体窒素の沸騰が治まった後に液体窒素から取出し、握るとまるでガラスのように破碎される。これは、バラの花弁中の自由水が凍結したことによるものである。細胞壁が薄い植物花弁であれば、自由水の凍結による水の結晶成長により細胞壁が破碎され、室温に戻すと原型をとどめないこともある。バラ以外には菊の花弁やカーネーションなども使えるが、バラは花弁の厚みや大きさ、その水分量で一番迫力がある。実験には皮手袋などを準備し、バラのとげや凍傷にならないように保護する。

2.4.2 バナナで釘打ち

2.4.1と同様に、マスメディア（TV、YouTube）で良く取り上げられている液体窒素で凍結したバナナによるくぎ打ちの実験では、バナナ果実の水分を凍結することによって、皮まで凍結し金属（釘）を叩いてもつぶれないようになる。

- (1) 皮手袋などで凍傷にならないように保護する。
- (2) バナナの内部まで完全に凍結すると割れてしまう。また、バナナを急に液体窒素内で冷やし凍結すると割れることがある。
- (3) 凍結したバナナの腹で釘を打つ。バナナのクラウンやネックなど持つとそこで割れる。
- (4) 成功体験を持っていただくには、緻密度の高いいわゆる硬い木材を使わないこと。
- (5) 一度凍結させたものを室温で解凍するとペースト状になる。細胞膜が水分の凍結により破碎されるためである。

2.4.3 葉物野菜の凍結

レタスやキャベツなど葉物野菜で水分の多いものを液体窒素内に入れて凍結させると、葉の部分が凍結されて手で簡単に割れる。葉肉内の水分（いわゆる自由水）が凍結することによって固化する。解凍すると細胞膜などが破碎されているため、形が残らない柔らかいものになる。

2.4.4 ダイコンの凍結

ダイコンは94%から97%は水分である。⁶⁾ダイコンをスライサーで1mm程度の厚みにスライスする。これは柔らかく自由に折曲がる円盤状のものである。これを液体窒素内で凍結させるとまるでポテトチップスのような「パリパリ」感で破碎できる。これもダイコン中の水分（いわゆる自由水）の凍結によるものである。ダイコンをスライスするのは、使用するダイコン全体の量を減らし液体窒素の消費を抑えることと、凍結したダイコンが小さな力で簡単に割れるようにするためである。また、バラやバナナなどの野菜と比べて経費を最も抑えることができる。

2.4.5 生卵の凍結

鶏卵⁷⁾は、卵黄で44.6~49.3%、卵白で86.9~90.1%の水分含量であるので、鶏卵を液体窒素に浸けると鶏卵中の自由水が凍結し、体積が増え、鶏卵の卵の殻が割れる。適度な時間で取り出すと卵白のみが凍結し、卵黄は凍結していない粘度の高いものが出来る。一方、温泉卵と云われているものは、鶏卵中のたんぱく質の変性温度の違いを利用している。鶏卵は、卵黄が65~70℃、卵白が75~80℃で変性（凝固）するので、温度を70℃程度にして加熱すると卵黄のみが変性したものが取り出せ、これを温泉卵と呼んでいる。また、300MPa程度の高圧をかけるとタマゴ内のたんぱく質が変性して温泉卵状になる、

2.4.6 花や果物内の水分凍結の確認

2.4.1から2.4.5までは、先の述べたように花や野菜などに入っている自由水が液体窒素の中で凍結することによって生じる現象である。これを証明する実験として、ティッシュペーパーやペーパータオルを利用することができる。

一般的な用紙の水分率⁸⁾は、4~6%（未開封）で、吸湿時には約10%、乾燥時には約3%まで変化する。普通のティッシュペーパーの水分率は7%程度で、保湿ティッシュペーパーは14%程度である。更に、湿度環境下における紙の平衡水分値は、35%RHでは6%程度、50%RH

では7%、65%RHでは8.5%程度となることが示されている。これは紙には自由水が殆どないことを示している。そこで先ずティッシュペーパーやペーパータオルなどを液体窒素の中に入れ、硬くならないことを確認する。ついで霧吹きなどでティッシュペーパーやペーパータオルなどに水分を含ませるあるいは直接水の中に浸けたのち、余分な水を絞りとり、液体窒素の中に入れる。液体窒素の沸騰が終了後取り上げると硬くなり、2.4.1、2.4.3、2.4.4のように破碎することができる。このことから水（自由水）の存在によって花、果物や野菜が液体窒素で凍結した後に破碎される理由が実証できる。

2.4.7 シャボン玉の凍結

シャボン玉の歴史は古く、江戸時代にはシャボン玉屋なるものがあって大人気であったようである。石けんやいわゆる界面活性剤を水に溶かすと水の表面張力は弱くなり、水は丸く成らずに広がり易くなりシャボン玉が出来やすくなる。その表面は界面活性剤の分子がきれいに並び図12のような構造になる。光を当てると膜の表面で反射する光と内面で反射する光の間で干渉が起こり虹色に見える。しかし、長時間経つと重力の影響で膜内の水が玉の頂点から底に流れ落ち、時間とともに頂点付近の膜厚が薄くなり最後には穴が開き割れる。また、空気中の小さなホコリやシャボン液の水分の蒸発などで、膜に穴が開くこともある。

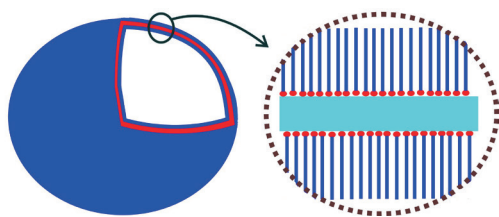


図 12: シャボン玉表面の構造

シャボン玉が凍っていくとき、どこかにエンブリオ（結晶の種）が発生し、水の結晶が生まれ、丸いシャボン玉の内部をフワフワと漂う。この現象は「マランゴニ対流」と呼ばれ、液体の表面張力に差ができたときに生じる流れである。これは、お味噌汁椀のなかで味噌汁が自然と動いているのと同じである。お味噌汁の液表面部分が冷やされるのに対して、内部は熱いままのため、表面張力

に差が生じて、表面張力の小さい領域から大きい領域への液体の流れが生じているからである。

実際、シャボン玉の凍結過程は、Boreyko 等⁹⁾によって詳細に報告されている。アルミや銅の冷やしたトレーの上にPVAや糖などを加えて割れ難くしたシャボン玉を乗せると、シャボン玉内にエンブリオ（結晶の種）が発生し、氷の結晶が生まれ、丸いシャボン玉の内部をフワフワと漂う「マランゴニ対流」が観察できる。時間と共に水の結晶の数が増え、シャボン玉内の綺麗な水の結晶成長が観察できるとともにスノードームが生成する。シャボン玉が全て凍結後ゆっくり空気で温めると、解凍して「マランゴニ対流」と共に干渉の見えるシャボン玉になるが、頂点付近の膜厚が薄くなり破碎する。

2.5 サーモクロミズム

物質の温度の変化によって光の透過率、反射率、吸光度等の光学特性が変化する性質ことをサーモクロミズムといい、可逆な変化をするものを指す場合が多い。液晶またはロイコ染料（2種の化学種の間を変化できる染料）技術を使用^{10, 11)}している。一定の温度の変化によって、顔料や染料の結晶または分子構造が可逆的に変化し、低温時とは異なる波長の光を吸収・放出するなど光学的特性が変化する。サーモクロミック塗料は、高温になると色が変わりその危険度を示すために使われることが多い。サーモクロミック塗料が塗られたコーヒーのマグカップなどに熱いコーヒーが注がれると、その塗料が温度変化を感知して着色または透明化し、マグカップの外観が変わる。また、冷たいあるいは温かい飲み物を入れるとカップの中に絵柄が現れるものやムードリングの他、色の変化を正確に測定する必要がある際に使用される。部屋、冷蔵庫、水槽、医療用の温度計や、タンク内のプロパンレベルの指標にも利用されている。

2.5.1 トマトのサーモクロミズム¹²⁾

トマト中のリコピンのサーモクロミズムを利用する。リコピンは金時人参、スイカ、柿、あんず、パパイア、マンゴー、グァバなどの果物やジュースなどのも含まれている。しかし、加工用トマトがサーモクロミズムの実験に良く使われる。図13のように、加工用トマトを液

液体窒素内に入れると赤からオレンジに変色する。室温に戻すと元の赤色に戻る。急激に冷やすとトマトが割れることがあるが、断面を見ると変色している領域からリコピン含有量の多いところが観察できる。



図 13: トマトのサーモクロミズム

2.5.2 パイロットのフリクシオンペン¹³⁾

フリクシオンペン（パイロットコーポレーション）は、温度が 65 °C 以上になると発色が消え、-20°C 以下になると発色する。簡単に入手でき、温度変化に伴う発色の発現や消失が楽しめる。紙にフリクシオンペンで絵や字を書き、ドライヤーなどで 65 °C 以上に加熱すると色が消える。ついで、液体窒素で冷やすと発色する。発色は -20°C 以下なので液体窒素ではなくドライアイスや冷却スプレーなどでも体験できる。サーモクロミズムを示すヨウ化水銀などの無機材料や錯体など色々な例があるが入手が簡単ではない。

2.6 ライデンフロスト現象¹⁴⁾

ライデンフロスト効果（Leidenfrost effect）とは、液体とその液体の沸点よりも高温に熱した固体の間に起こる現象である。高温の固体の上のレンズ状液体の下部から蒸発したが固体と液体との間に相として存在し、液滴が固体面に間欠的にしか触れられず面上で飛び跳ねる状態である。液滴と蒸気膜に支えられて両者間の熱伝導を阻害する。発見は、Herman Boerhaave であるが Johann Gottlob Leidenfrost によって命名された。

ライデンフロスト温度の定義は次の 2 つがある

- (1) ライデンフロスト現象が最高となる温度
- (2) ライデンフロスト現象の始まる温度

一番良く見かける身近な現象は、熱したフライパンの上を水滴が走り回る現象である。

A: 液体窒素の少量を机など上にこぼすと、液体窒素の液滴が転げまわる。

フライパンの場合と同様の温度差で机と液体窒素の間に窒素の蒸気相が出来て、摩擦抵抗が少ない状態になり等速運動に近い現象となる。衣服などにかからないようにする。

B: 液体窒素中に手を入れる。

液体窒素と手（末端の体温なので体幹より少し低く 31°C 程度）との温度差は $31 - (-196) = 227^\circ\text{C}$ もあるので液体窒素が蒸発し、窒素の薄膜を作るため熱伝導が非常に小さく、手が直接液体窒素で冷やされることはない。しかし、手が湿っていたり、濡れている際や長時間の浸漬は大変危険である。

C: 口から煙をはく。

C1 マシュマロを液体窒素内に入れ、口に入れると冷やされたマシュマロはアイスクリームのような食感で、口から白煙を噴き出しながら食べることができる。マシュマロは分散質が気体の固体コロイドで、内部に空気を多く含んでいて熱伝導率が低いため、マシュマロの表面は凍り付いても内部は常温のままなので、凍傷を起こさず安全に食べることができる。

C2 ポップコーンもマシュマロと同様に組織に空洞が多く、凍って硬くなった状態で壊れやすく粉々になり易い。また、温度が戻りやすく凍傷の恐れも少ないから液体窒素で冷やして食べることができる。

C3 僅かな液体窒素を口に含むと、温度差により沸騰蒸発して白煙を生じる。霧を吐く様に出す。絶対に飲み込まないこと。長く口に含まないこと。長いこと含んだり、液体窒素の量が多いと低温火傷になる。

2.7 燃える3要素

燃える3要素は、燃える材料、酸素と温度である。

A: 温度をコントロールするのに液体窒素をつかう。

石油の入った容器にアルコールランプの芯を入れ、拡散燃焼させる。図14のように、液体窒素が気化して酸素を断つのを防ぐため石油の入った容器のみを冷やすようにすると、炎が消えて、温度が下がることにより燃焼が止まることがわかる。

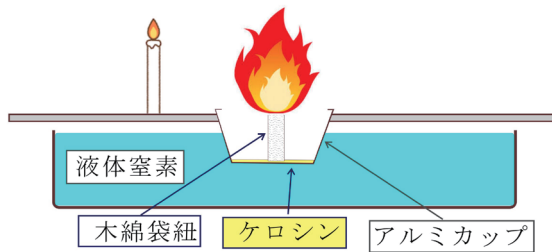


図14: 燃える3要素の実験

B: 参考

火種のついた線香をピーカなどの入れ、2.2.5 (2) でできた酸素の液体を線香にかからないようにピーカに注ぎ、酸素の液体を気化させると、火種のついた線香は激しく燃える。しかし、ステンレス容器などの周りにできた滴などの液体酸素を直接線香の火種に注ぐと、液体酸素の低温のため火は消えてしまう。このことから、燃える3要素の中に温度の要素が入っていることが理解できる。

2.8 シャーペンの芯のアーク

シャーペンの芯の両端をワニ口クリップで止めて12V程度の電圧をかけると、瞬時にシャーペンの芯が燃え尽きる。しかし、両端をワニ口クリップで止めたシャーペンの芯を液体窒素の中に入れて電圧をかけると、強い発光が発生する。液体窒素で冷やされたシャーペンの芯は抵抗が少なく大きな電流が流れて発光と発熱を生じるが、液体窒素で冷やされることによって焼き切れなく長時間の発光が観測できる。

2.9 金属の電気抵抗

金属は温度が下がると電気抵抗が減少することを確認する。

A: ホマル線（約5m以上）のコイルに豆電球を直列接続し、乾電池で電流を流す。豆電球の光は弱く、これはホマル線と豆電球の直列接続による電気抵抗の為である。ついで、このホマル線のコイルを液体窒素に入れるとどんどん温度が下がり、豆電球の発光が強くなる。このことから、ホマル線のコイルの電気抵抗が下がったことが確認できる。

B: マブチモーターなどの小型のモーターの電池を接続し、回っているモーターを液体窒素内に入れると回転速度が上がる。モーターの電線の電気抵抗が下がることによって多くの電流が流れ、磁力が強まるためである。

C: ちなみに、電池を接続し、回っているモーターの電池を液体窒素の中に入れるとモーターの回転速度は遅くなる。電池は化学反応（イオンの移動）により電流を発生しているため、液体窒素で冷却することによって化学反応は遅くなり、電流の流れが少なくなることによる。電池の温度を元に戻すと、モーターは再び回り始める。

2.10 超伝導実験

超伝導体は、臨界温度 T_C 以下の超伝導状態に於いて、ゼロ抵抗、マイスナー効果、ジョセフソン効果などを示し、超伝導ケーブルなどのエネルギー電力分野、超伝導リニアモーターカーなどの産業・輸送分野、MRIの診断などの医療分野に、NMRの分子構造分析等、多くの分野に使われている。

A: 電気抵抗の減少

2.9の電気抵抗の所でも述べたように、金属は温度が下がると電気抵抗が減少する。超伝導物質は臨界温度 T_C を超えると電気抵抗がゼロとなる。高温超伝導体と云われる窒素温度で超伝導を示す材料に図15のような4導線法で電気抵抗を計ると、電気抵抗の温度変化が図16のようになり、超伝導¹⁵⁾を確認することができる。

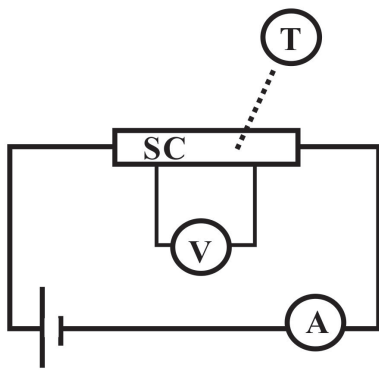


図 15: 4 導線法 (電気抵抗の測定)

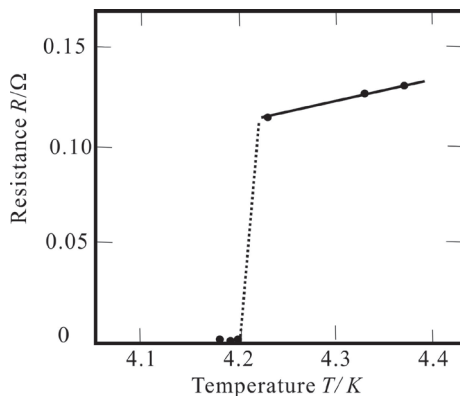


図 16: 超伝導

B: マイスナー効果

発泡スチロールなどの容器に超伝導体を置き、液体窒素を少しずつに入れていく。超伝導体の周りの液体窒素の沸騰がとまれば、液体窒素温度 (77K) になったことが確認できる。竹やプラスチック製のピンセットでゆっくりとネオジム磁石を超伝導体の上に置くと浮き上がり、マイスナー効果を確認できる。これは、磁石から出ている磁場は通常物質をすり抜けてしまうが、超伝導体の場合にはこの磁場を通さず弾いてしまう性質 (完全反磁性) を示し、このことをマイスナー効果という。

C: ピン止め効果 (クリップ効果)

マイスナー効果を発生しているネオジム磁石を竹やプラスチック製のピンセットで左右に少し動かしても元の位置に戻ることが確認できる。これをピン止め効果という。これは、超伝導体のマイスナー効果 (反磁性) のためである。

2.11 液体窒素を使った料理

料理のパフォーマンスとして、煙 (雲) の出る演出や対象物を凍らせてその異なる食感を味わうものがある。また、液体窒素で急冷することで氷の結晶成長を抑えることになり、食材を傷めないため高級魚などの鮮度保存などにも活用されている。

A: スイカバーの作製

スイカを 2 cm 角で約 10 cm 程度棒に切り出し、液体窒素内に入れて凍結させる。低温にしすぎると口の中で舌などの水分が凍結して低温火傷になるので、少し室温近くまで戻してから試すとよい。あるいは、かき氷機でスライスにするとよい。凍結した水分が融解し、シャーベット状になりその後シロップ状になる。

B: シャーベットの作製

果物や野菜のジュースのみ、あるいはそのジュースの中に色々な固形の食材を浮かべて風船の中に入れ、液体窒素内で凍結、シャーベット状にしたものを提供する料理もある。楽しむためには、凍結した料理の温度管理が非常に重要になる。

C: アイスクリームの作製

通常は氷と食塩で冷やした寒剤で作る。手順は同じで液体窒素で冷やすことのみが異なる。

- (1) 砂糖、卵黄、塩少々をボールに入れよく混ぜたのち、牛乳を入れてよく攪拌する。
- (2) 更に生クリームを入れ、バニラエッセンスなどを加えて攪拌する。
- (3) 通常は、これらの材料を金属容器に入れて、氷と食塩などの寒剤を入れた容器で冷やしてアイスクリームをつくる。液体窒素を使う際は、これらの材料を容器内で攪拌しながら直接液体窒素を注ぐことでアイスクリームが出来る。ただし、液体窒素 1L は約 1m³ の体積になるので換気に注意しなければならない。

D: エスプーマの凍結

食材をムース状にする調理テクニック (エスプーマ) で作ったものを液体窒素に噴射し、急冷してできたパウダースノーのようなものを提供しているところもある。

3 児童・生徒などへの体験実験結果

「極低温の世界」とのタイトルで、児童・生徒へ液体窒素を使った色々な実験を実施した。教科書との関連は物質の変化の単元になる。気体－液体－固体の3態変化の全ての過程について、液体窒素を使って1時限単位で完結するプログラムと3時間かけたプログラムを実施した。1時間のプログラムでは、融解－蒸発－凝縮－結晶化と昇華と物質の3態変化を中心に、3時間のプログラムでは、自由水やゴムのマイクロブラウン運動の凍結、作成した液体酸素による酸化力やその性質の実験などその周りの関連する実験を加え、1つずつ体験するものとした。

2006年から2023年度までの参加していただきました9950名の5択の5項目アンケートのデータ纏めを以下に記す。

Q1: 「今回のような体験講座を受けるのは、何回目ですか？」に対する結果は表2であった。参加者の82%であるほとんどが初めての体験実験への参加であり、2006年からこの17年間あまり変動は少なく、このような活動の必要性が確認できる。

Q2: 「今回受講して、理科についてどのように思うようになりましたか？」に対する結果は表3であった。

解答1: 受ける前も好きだったが、受けた後はもっと好きになった

解答2: 受ける前も好きだったし、受けた後もあまり変わらない

解答3: 受ける前は好きではなかったが、受けた後は好きになった

解答4: 受ける前も好きではなかったし、受けた後もあまり変わらない

解答5: その他(1-4以外の自由記述)

Q1の集計にもあるように、82%が初めての体験実験への参加であり30%が体験実験受講後、理科好きになったとの解答であった。さらに最大値は61%であった。座学や2次元の学習に比べて、5感を使った体験が効果的であることが明らかになった。その他の解答5の自由記述では、実験対象のことについての記載があった。

Q3: 「面白かったですか？」に対する結果は表4であった。

解答1: 面白かった。

解答2: どちらかといえば面白かった。

解答3: どちらともいえない。

解答4: どちらかといえば面白くなかった。

解答5: 面白くなかった。

参加者全員が面白かったとの解答もあったが、面白くなかったとの解答はなかったので個人差はあるものの楽しんで頂けたと考える。但し、解答3のどちらでもないとのアンケート者でも理科が好きと答え、次回があれば参加したいとの解答がほとんどであった。

Q4: 「自分なりに理解できましたか？」に対する結果は表5であった。

解答1: 理解できた。

解答2: どちらかといえば理解できた。

解答3: どちらともいえない。

解答4: どちらかといえば理解できなかった。

解答5: 理解できなかった。

この解答は受講者の学習年齢に依存し、理解の内容の程度は違う。また、実験項目についての内容の難易度もある。さらに、受講者が理解したと解答するレベルも異なる。しかし、解答3および4の2%の受講者は、現象がおもしろかったとする解答であった。

Q5: 「今後、今回のような体験講座があったら、また参加したいと思いますか？」に対する結果は表6であった。

解答1: 参加したい。

解答2: どちらかといえば参加したい。

解答3: どちらともいえない。

解答4: どちらかといえば参加したくない。

解答5: 参加したくない。

体験実験の参加が楽しく、(参加したい) + (どちらかといえば参加したい) を合わせると99.7%であった。理解の程度などは異なるものの、実験により理科(科学)に興味を持ったものと考えられる。

4 まとめ

液体窒素を使って物質の状態の変化である

- (1) 物質の三態（固体、液体、気体の融点、沸点、凝縮温度、凝固温度、臨界点、3重点など）
- (2) シャルルの法則（気体の体積と温度の関係）
- (3) 金属の電気抵抗の温度変化、さらに化学反応の温度変化

などを短時間で観察することができる。液体窒素の -196°C という通常ではない極低温の世界で、最も身近にある水、特に生体内の水の状態（自由水と結合水）などを観察できる。テレビや YouTube など、科学実験を紹介するところは数多く増えてきた。しかし、5感を使った体験ではその感動の大きさが違い、低年齢でも高い感動と現象の理解度を含めて非常に高い興味を示し、多くの受講者が理科（科学）に興味をもつ機会となったことが数値として表れた。また、身の回りの現象を理科の題材として取り組む姿勢が生まれ、休憩中の話題などでもこの体験型学習の内容が話されており、理科へのモチベーション向上の様子が見られた。特に、保護者様からのアンケートあるいは後日連絡では、「ゲーム以外で3時間も1つのことに興味を持って取り組んでいたのは初めてである。」「帰ってきて体験実験の内容を詳しく話してくれた。」など、普段とは違う受講生の様子を伺った。少人数による体験型個別指導で、関心を高める効果と共に個別指導により自らの学習意欲を育てることができたと考えている。

謝辞

多くの参加者との少人数型体験実験の運営には、近畿大学理工学部同窓会、理工会学生部会、化学研究会の学生さんの協力をいただいた。学生の皆さんには、最新の教育論の下、どのようにすれば参加者に理科を身近に感じ、楽しんで理解していただけるか、関心を持ち続けていただけるか等のいわゆるファシリテーションに徹することに重点を置くことを目標にして活動していただいた。協力に感謝するとともに、この経験が今後彼らのアクティブな社会活動に役立つことを確信しております。

効果的な原理説明や現象を表現できる治具の開発は、発案・設計から始まり、装置材料の選択、目的の達成ま

で、試作－試用－改良の繰り返しを必要とする。装置開発の間、熟練した技術を提供いただき、最新の工作機器やアドバンスなど多くの惜しみないサポートを頂きました協力者に恵心より感謝致します。

参考文献

- 1) Tilden, William Augustus (2009). BiblioBazaar, LLC.p. 249. ISBN 978-1-103-Archi35842-7. Archived from the original on 2013-12-31. Retrieved 2016-02-28.
- 2) B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O'Connell, The properties of Gasand Liquids, 5th ED. McGrawHill (2001)
- 3) Y. Henderson, H. W. Haggard, J. Biol.Chem., 33, 3-430 (1920) (一財) 中小建設業特別教育協会
- 4) 上平恒, 水の分子工学, 講談社サイエンティフィク (1998)
- 5) G. Nemethy, H. A. Scheraga, J. Chem. Phys., 36, 3401-3417 (1962)
- 6) 日本食品標準成分表 (八訂) 増補 2023 年
- 7) 山中良忠, 古川徳, 日本禽学会誌, 12, 114-119 (1975)
- 8) 堀井光實, パルプ紙工業雑誌, 7, 14-28 (1953)
- 9) S. F. Ahmadi, S. Nath, C. M. Kingett, P. Yue, J. B. Boreyko, Nature communications, 10, 2531 (2019)
- 10) 曾根興三, 分光研究, 25, 123-133 (1976)
- 11) 福田豊, 宮本恵子, 色材, 77, 456-461 (2004)
- 12) M.Takehara, M. Nishimura, T. Kuwa, Y. Inoue, C. Kitamura, T. Kumagai, and M. Honda, J. Agric. Food Chem., 62, 264-269 (2014)
- 13) <https://www.pilot.co.jp/media/knowledge/002.html>
- 14) 高島武雄, 飯田喜宏, 蒸気爆発の科学, 裳華房 (1998)
- 15) H. K. Onnes, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden, 122 and 124 (1911)

表 2: Q1 : 今回のような体験講座を受けるのは、何回目ですか？

参加回数	平均 %	標準偏差	最大値
1 回目	82.2	7.8	93.9
2 回目	13.7	6.2	23.3
3 回目	1.8	2.3	6.2
4 回目	0.3	0.5	1.8
5 回以上	1.3	1.2	3.3

表 3: Q2 : 理科についてどのように思うようになりましたか？

	平均 %	標準偏差	最大値
解答 1	57.1	18.3	81.3
解答 2	9.3	7.0	22.2
解答 3	30.0	11.3	60.7
解答 4	2.8	4.0	12.8
解答 5	0.2	0.4	1.3

表 4: Q3 : 面白かったですか？

	平均 %	標準偏差	最大値
解答 1	94.4	4.5	100
解答 2	5.4	4.1	12.3
解答 3	0.5	0.7	2.0
解答 4	0	0	0
解答 5	0	0	0

表 5: Q4 : 理解できましたか？

	平均 %	標準偏差	最大値
解答 1	82.0	15.5	98.2
解答 2	15.9	12.8	37.0
解答 3	1.8	3.1	10.3
解答 4	0.2	0.3	1.0
解答 5	0	0	0

表 6: Q5 : また参加したいと思いますか？

	平均 %	標準偏差	最大値
解答 1	94.9	3.9	99.6
解答 2	4.8	3.9	11.8
解答 3	0.3	0.3	0.8
解答 4	0	0	0
解答 5	0	0	0