



Title	過冷却醋酸にみられる結晶成長速度の不連続について
Author(s)	大野, 武敏; ONO, Taketoshi
Citation	低温科学. 物理篇, 15, 193-195
Issue Date	1956-11-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/17922
Type	departmental bulletin paper
File Information	15_p193-195.pdf



Taketoshi ÔNO 1956 Discontinuity of Crystal-Growth Velocity in Supercooled Acetic Acid. *Low Temperature Science, Ser. A, 15.*

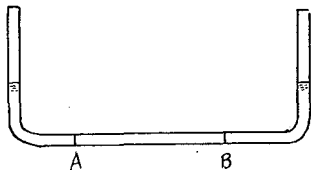
過冷却醋酸にみられる結晶成長速度の不連続について*

大野 武 敏

(低温科学研究所 純正物理学部門)

(昭和31年7月受理)

醋酸 (融点 16.7°C) はよく過冷却する。第1図のようなガラス製の U 字管 (内径 3.5 mm) に醋酸をいれ、恒温槽を用いて融点以下ほぼ 0°C 迄のあいだの任意の温度に保持する。この過冷却醋酸の一端から inoculate すると直ちに白い結晶が成長しはじめ、その front はほぼ平面状で進行し、数十秒ないし数分で他端へ到達する。この front が U 字管に施した目印 A, B 間 (約 10 cm) を通過するに要する時間を測定して、その成長速度を計算する。測定は二度ないし



第 1 図

三度行ないその平均値を用いて、温度と成長速度の関係を示したのが第2図である。これによると明かに 6°C 近傍を境にして2本の直線に分れていることが分る。融点に近づくにつれて成長速度は漸次遅くなり、結晶の色も白色よりはむしろ透明に近くなるために、液相と固相の contrast が悪くなって、front が明瞭に観察出来なくなるので実測は 10°C 迄しか

出来なかつた。然し成長速度は融点では原理的に零になるはずであるから、高温側に extrapolate した直線は 16.7°C で横軸と交わるはずである。事実破線で示したように成長速度は 16.7°C で零に tend している。又 1°C より低い温度では spontaneous freezing がおこりやすくなるために測定が出来なかつた。

この不連続の原因は 6°C 近傍で latent heat が急激に変わるためと考えるのが最も妥当であろう。一般に融点以下の任意の温度 T における latent heat は

$$L(T) = L_0 + (C_s - C_l) \Delta t \quad (1)$$

で表わされる。ここで

* 北海道大学低温科学研究所業績 第 337 号

L_0 は融点における latent heat

C_s は固体の比熱

C_l は液体の比熱

Δt は過冷却温度である。

醋酸については、

L_0 ; 46.68 cal/gram

C_s ; 0.351 cal/gram at 1.7°C

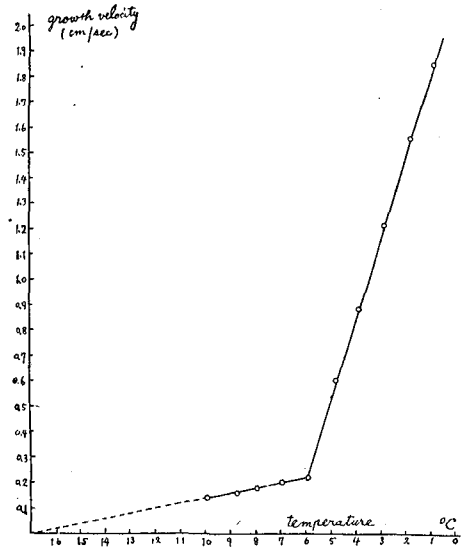
C_l ; 0.488 cal/gram at 19°C

の程度であり室温以下 0°C 迄の範囲でも $C_l > C_s$ と思われる。(1)式から明かなように、もし latent heat に急激な変化があるとすれば、それはとりもなおさず C_s , C_l の何れか或は両者が突然大きく変化していることになる。

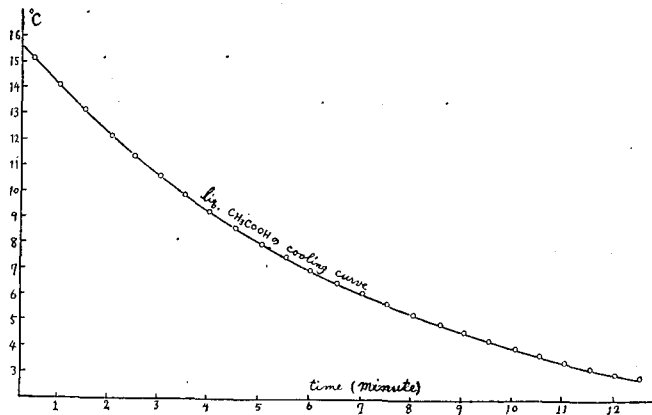
そこで簡便に比熱の温度変化を知るために

醋酸の冷却曲線を調べてみた。すなわち試験管に容れられた試料を、ほぼ -5°C に維持された Dewar-Vessel 中に挿入して、その温度変化を直接温度計或は銅—コンスタントンの熱電対を用いて測定した。液体醋酸 (すなわち過冷却醋酸) では第 3 図に示したように単調に温度が下がり異常な変化は見られない。これに反して固体醋酸では第 4 図に示したようにおよそ 7.8°C 近傍で急激な変化のあることが分る。右側の直線は温度較正のためにガルバのフレと温度の関係を示す。

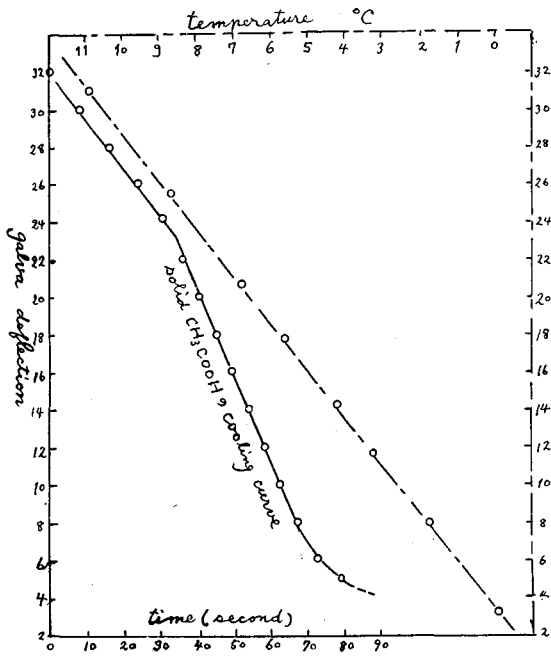
結局融点から温度が Δt °C 下がると、 $C_l > C_s$ であるから latent heat は $\Delta L = (C_s - C_l) \Delta t$ だけ L_0 より小さくなる。ところが C_l は単調に減少するのに対して C_s は 7.8°C 以下になると急に小さくなる。従つてそれに応じて ΔL も 7.8°C を境にして大きな変化をすることになる。すな



第 2 図



第 3 図



第 4 図

わち 7.8°C 以下の温度の latent heat はその温度以上の latent heat に比べて相当量小さいことになる。

この融点下 9°C 近傍に現われる C_s の急激な変化は醋酸の分子内部回転の自由度の獲得又は喪失によるものと思われる。一般に分子内部回転は unique な温度で始まる (或は消える) ものではなく、ある温度範囲を持つものであることを考えれば、 6°C (成長速度), 7.8°C (C_s) 程度の不一致は了解出来ると思う。