

「湯と水くらべ」のサイエンス

北海道大学名誉教授 前野紀一

1. 湯が水より早く凍る?!

湯が水より早く凍るという現象は西洋では 2000 年以上前から知られていたらしい。しかし、私がこれを初めて知ったのは 1977 年のことである。この年の 9 月に英国ケンブリッジで「氷の物理と化学国際シンポジウム」が開催されたが、そこでカナダの E. Whalley 博士と雑談した時の話題がそれであった。その年の春に出版されたアメリカの科学大衆誌『Scientific American』の中で J. Walker が紹介したこの現象について随分長い時間話し合った。しかし、そのことを私はその後すっかり忘れていた。また、日本の仲間たちとの会話でこれが話題になることもなかった。

ところが今年 5 月になって NHK の番組ディレクターから 7 月 9 日放映予定の「ためしてガッテン」で氷をテーマにしたいが、その中のトピックスの一つとしてこの現象を取り上げたいと相談を受けた。私は即座に反対した。湯が水より早く凍るという現象は意外性がある面白いけれど、信頼できる測定や科学研究がほとんど行われていないことを知っていたからである。

しかし、NHK スタッフが実際に実験してみると、確かに湯が水より早く凍り始めたり、早く凍り終わったりすることがあり、ふだんの生活の「なぜ?」「どうして?」についてユニークな実験でためしてみる、というこの番組の趣旨にピッタリとのこと。また、この番組は厳密な意味での科学番組ではないということなので、メカニズムについてはまだ精密な測定が行われていないと説明する、という条件で番組制作に協力することにした。

2. 欧米と日本でのこれまでの経緯

湯が水より早く凍ることを記した文献は幾つか

見付かっている。一番古いのは古代ギリシャの哲学者アリストテレスの『気象論』である。その中に次の記述がある。文献は入手しにくいので、ここに邦訳を転載する。「ところで、水があらかじめ熱せられていることも、凍結の速度をますのに役立っている。じっさい、そのばあい水はいっそう速く冷たくなるのである。それゆえ、多くの人々は水を速く冷やそうと思えば、それをまず太陽の下へおく。またポントス（黒海）のまわりに住む人々は、魚を獲るために氷の上にテントを張るとき一彼らは氷を割って魚を獲るのである一、支柱のまわりに熱湯を注ぐが、それによって水が速く固まるのである。つまり、彼らは水をはんだのように用いて、支柱が動かないようにする。また、暑い地方や暑い季節においては、（空気中で）凝結した水はすぐに熱くなる。（村治能就訳、『アリストテレス全集 5』、岩波書店、1969）」。

16 世紀の哲学者フランシス・ベーコンの『ノーヴム・オルガヌム（新機関）』には「物体が寒気を受け入れるために準備する方法もまた吾々は閑却してはならない。少しく温められた水は全く冷たい水よりも一層容易に氷結することを私はその例として特に挙げようと思ふ。（岡島亀次郎訳、『世界大思想全集 7』、春秋社、1927）」という記述がある。

ほぼ同時代の自然哲学者ルネ・デカルトの『気象学』にも次の記述がある。「またこれも実験でわかることであるが、火の上に長時間かけてあった水は、そうでない水より早く氷る。これは水の微小部分のうち、もっともたわみにくいものが、熱せられているあいだに蒸発するためである。（三宅徳嘉他訳、『デカルト著作集 1』、白水社、1973）」

湯が水より早く凍ることを記したこの種の文献はこの他にも、13 世紀のロジャー・ベーコンや

15 世紀のジョバンニ・マルリアーニ等の記述のようにまだまだあると考えられる。また欧米各地には、いろいろな言い伝えも残っている。例えば、カナダには、冬の洗車には、湯は早く凍ってしまうので水を使うべきという言い伝えがある (Kell, 1969)。しかし、総じてこの現象は 20 世紀まで人々の関心と呼ぶことはなかった。

この状況は 1969 年に出版された二つの論文によって一変した。一つは Mpemba and Osborne (1969) の論文であり、他の一つは Kell (1969) の論文である。前者は、タンザニアの少年エラスト・ムペンバがアイスクリームミックスを冷まさないで冷凍庫にいったところ冷ましたものより早く凍ることに気づき、それに興味を持った大学教授との共同論文である。後者は、湯が水より早く凍ることを簡単な実験と計算で示したものである。二つの論文はまったく独立に発表されたのであるが、湯が水より早く凍る現象のいわば「再発見」がまったく偶然に同じ年に発表されたのは驚くべきことである。

この現象が 1977 年に出版された『Scientific American』に紹介されたことは上で述べたが、この年欧米では他にも幾つかの啓蒙科学誌がこの現象を紹介し、世界中（日本を除く）の人たちの話題にのぼった。以後いろいろな雑誌や新聞、ラジオ、テレビでも紹介された。そして 1980 年代後半からはインターネットの普及とともにこの現象に関するいろいろな情報が世界を駆け巡ることになった。

一方、日本では、湯が水より早く凍る現象に関心を示し研究を行う人は現れなかった。私自身 1977 年には知っていたのにそれを真面目に調べてみようとはしなかった。他にも私のような学者がいたのではないと思う。なぜ研究しようとしなかったのか、その理由をいま考えてみると、次の二つが思い当たる。1) この現象には、熱伝達のほとんど全てのメカニズムが関与しており、問題があまりに複雑で難解。2) たとえ研究課題として取り組んでも、すぐ役立つような成果は期待しづらく、またそのような課題では研究資金の獲得が困難。しかし、それから 30 年経った現在、状況はすっかり変わり、この現象をサイエンスとして調べる価値が認識されてきたように思う。

日本でこの現象を研究課題にする専門家は現れなかったが、現象そのものは紹介されていた。例えば、1999 年発行の『つかぬことをうかがいます… (ニューサイエンティスト編集部編・金子浩訳, 1999)』や 2003 年発行の『料理のわざを科学する (ピーター・バラム著・渡辺正・久村典子訳, 2003)』でも紹介されたが、関心を示す人はほとんどいなかった。

ところが、今年 7 月の NHK 番組「ためしてガッテン」によって事情が一変した。この番組に対する早とちりや勘違いや不用意な批判もあったが、それ以上に、湯が水より早く凍る現象に対する素直な感動や疑問が人々の心をとらえた。そして、この現象に、雪氷や熱の専門家だけでなく、素人や子どもたちも興味を持ち、自分で実験したり、メカニズムを考えたりする人たちも現れるようになった。またネット社会の議論も沸騰したらしく、そのような言い合いに興味のない私も新聞や週刊誌の取材を受ける羽目に陥った (朝日新聞 2008 年 7 月 31 日夕刊, 週間新潮 2008 年 8 月 28 日号)。それにしても、理科離れが懸念されている時期に、素人や子どもたちにサイエンスに対する関心を持たせる格好の題材となったのは事実である。

3. 「〇〇効果」の意味

湯が水より早く凍る現象を一部の人たちが「Mpemba effect (ムペンバ効果)」と呼ぶようになったのは、1990 年代になってからのようである。それまでは、どの報告も湯が水より早く凍ることを記述しているだけである。現象に名前を付けることに異存はないが、ムペンバ効果という名前は、その名前のために誤解や混乱が発生しているので注意を要する。

科学の分野で使う「〇〇効果」には明確な定義が与えられている。通常「ある物理過程が原因となってある結果（多くは役に立つ効果）が出現する」場合に使われる。『岩波理化学辞典第 5 版』には 220 個の「〇〇効果」が掲載されているが、そのうち約 120 個に発見者や発明者の名前が付いている。例えば、オージェ効果、コンプトン効果、ジュール・トムソン効果、ドップラー効果、ペルティエ効果、ホール効果、ラマン効果、等々。

これまでの説明で明らかなように、「ムペンバ

効果」には原因となる物理過程も結果（効果）としての物理過程も存在しないから、定義のしようがない。伝えたい内容は、湯と水を比較するという行動あるいは動作である。湯と水のどちらが早く凍るか、という問答である。強いて日本語にするなら、Mpemba effect は「ムペンバ現象」と訳す方が誤解を招かない。しかし、1969 年にこの現象の「再発見」を発表したのは、ムペンバだけでなく、ムペンバ、オズボーン、ケルの三人であるから、これにも問題がある。

私は、誤解の生じない呼び名として「湯と水くらべ」という表現がよいと思う。日本には万葉や平安の時代からいろいろな「歌くらべ」が行われてきたし、子どものころ誰でも「背くらべ」や「丈くらべ」の経験がある。また「力くらべ」「腕くらべ」等々、私たちの周りには多くの魅力的な「○○くらべ」がある。「湯と水くらべ」にはもう一つの利点がある。外国人と話すとき私はつい自慢してしまうのであるが、日本語には「湯」という素晴らしい言葉がある。湯と水に独立の言葉を与えているのはおそらく日本語だけだと思う。

この話を北見工大の高橋修平さんとしているうちに、科学用語らしい響きの表現として「湯と水逆転現象」はどうかということになった。なるほど、これなら、湯が水より早く凍るという直感とは逆の現象を明確に示している。たとえば、「湯と水くらべ」を行ったとき、もしも湯が水より早く凍ったならば、「湯と水逆転現象」が起きたという具合である。

4. 湯と水くらべの過去の研究データ

「湯と水くらべ」を行ったという報告やインターネット情報は、上で述べたように膨大な数にのぼる。ある日のインターネット検索ではその数は 30 万件を超えたという。しかし、この中で科学論文とみなせるものは数少ない。それらを簡単に紹介する。

図 1 は Mpemba and Osborne (1969) の論文に出ているオリジナルの実験結果であり、湯と水くらべの実験結果を正しく記録した唯一の論文といっても過言ではない。使った容器は直径 4.5 cm、容量 100 ml のパイレックス・ビーカー、これに湯と水 70 ml を入れて家庭用冷蔵庫のアイスボッ

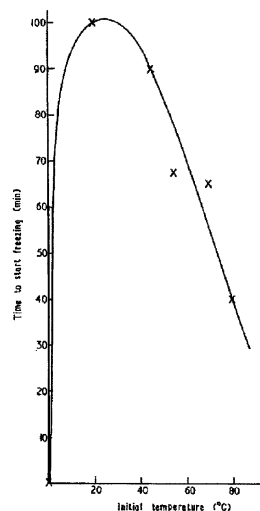


図 1 凍結開始までの時間と初期温度の関係。
Mpemba and Osborne (1969) の論文の図。

クスで実験。容器の下に断熱材（発泡ポリスチレン）を置いたり、蒸発を制御するために水面に油膜を置いたり、あるいは容器内の水の上面と底面の温度変化を調べたり、いろいろの試みを行っている。図 1 は凍るまでの時間を測定した結果である。実験データは 6 点しかないが、これにゼロ点を加えて勇敢に曲線を引き、30°C 付近で最大になることを示した。この結果によれば、およそ 30°C の水と比較するとそれより高温の湯は早く凍り、「湯と水逆転現象」が起きることになる。

この論文の後この種の測定は数多く試みられ報告されているが、十分に配慮された測定結果を載せた科学論文とみなせるものは、次に紹介する Walker (1977) のもののみといってよい。図 2 が Walker の結果である。Mpemba and Osborne の結果の検証という意味もあるため、実験はビーカーの容量 (50 ml, 100 ml) や冷凍庫の種類をいろいろかえて行われた。データは見にくいだが、結果は、湯が水より早く凍ることをはっきりと示すものではなく、そうなる場合もあるというものだった。

他の絶対多数の報告は残念ながら科学データとしては使うことができない。湯と水くらべの実験結果は、例えば Firth (1979), Freeman (1979), 他いくつか報告されており、いずれも貴重なものではあるが、測定方法が不明で、データ点が示さ

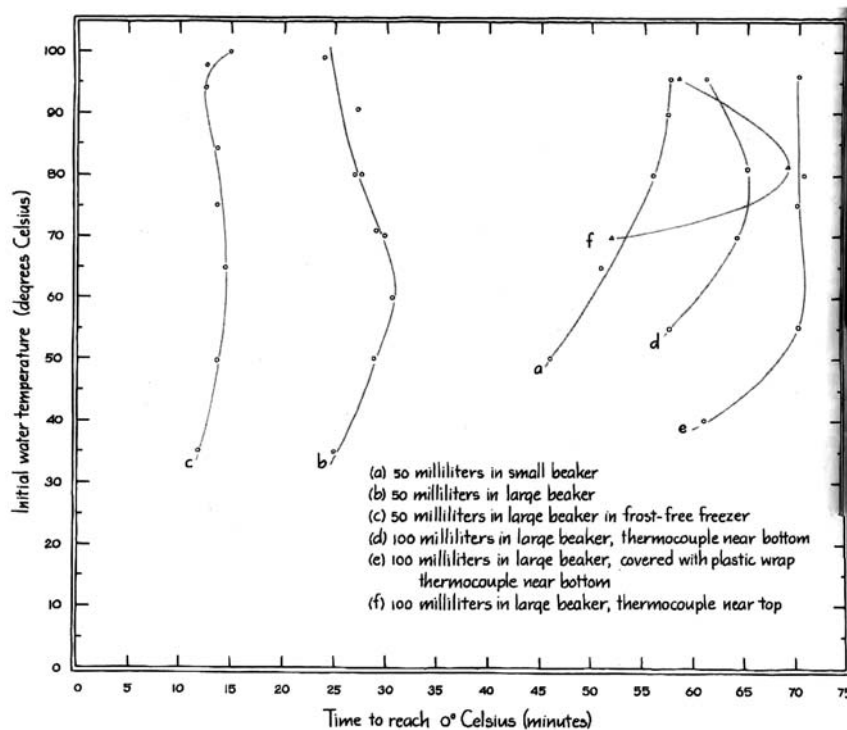


図 2 0°Cに達するまでの時間と初期温度の関係. Walker (1977) の論文の図. a) 小ビーカーに 50 ml 水, b) 大ビーカーに 50 ml 水, c) 大ビーカーに 50 ml 水, 霜取り冷凍庫, d) 大ビーカーに 100 ml 水, 熱電対は底, e) 大ビーカーに 100 ml 水, プラスチックで蓋, 熱電対は底, f) 大ビーカーに 100 ml 水, 熱電対は上部

れていないため, 科学データとして利用することができない.

「湯と水くらべ」の本質は「どちらが早く凍るか?」であるが, どちらが早いかを判定する基準を明確にしておく必要がある. それには次の 2 通りがある.

A) どちらが早く凍り始めるか, すなわち, どちらが早く 0°C になるか.

B) どちらが早く凍り終わるか, すなわち, どちらが早く 0°C 以下になるか.

また, 凍り始めあるいは凍り終わりを比較する時その判定をどの部分ですか明確にしておく必要がある. 水の入った容器を寒気にさらした時のように水面から冷える場合もあるし, 容器を直冷の金属板上に置いた時のように底面から冷える場合もあるからである.

湯と水くらべの結果を分かりやすく示すために「湯と水くらべダイアグラム」をつくってみた(図3). 縦軸は湯の温度, 横軸は水の温度で, この座標平

面の一点は一對の湯温と水温に対応している. 右上がりの対角線は湯と水の等温線であるから, ある点から湯と水くらべを始めると, 時間の経過とともに通常は対角線の左領域内を 0°C に向かって進む. しかし, 湯が水より早く冷える場合は対角線の右領域に突入し, 湯と水逆転現象が起こる. 右領域内で湯温が 0°C に達すれば湯が水より早く凍った場合であり, 更に右領域内で湯温が水温より早く 0°C 以下になれば湯が水より早く凍り終わったことを示している.

図3には私が行った実験結果の例を二つ入れている. この湯と水くらべ実験は, 図4に示した, 縦 90 mm, 横 200 mm, 高さ 48 mm の断熱材(スタイロフォーム)表面にあけた直径 50 mm, 深さ 10 mm の 2 個の円形の穴にそれぞれ湯と水を入れ, -20°C のディープフリーザー (TWINBIRD SCDF25, -40°C まで温度可変) 内で行われた. 温度は直径 0.3 mm のクロメル・アルメル熱電対をそれぞれ水面から 3 mm, 5 mm, 10 mm に吊る

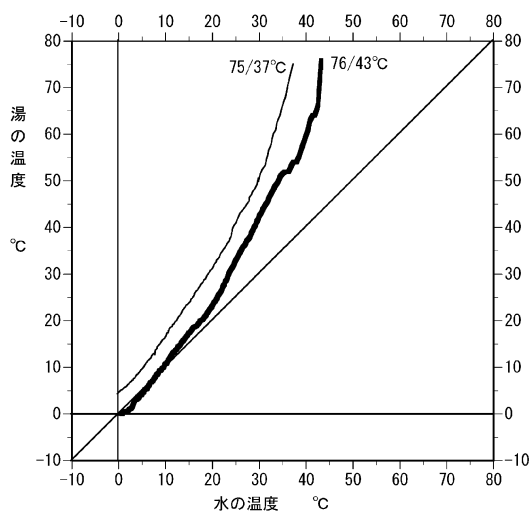


図 3 湯と水くらべダイアグラム. 細線は水が湯より早く凍った場合, 太線は湯が水より早く凍り, 湯と水逆転現象が起きた場合.

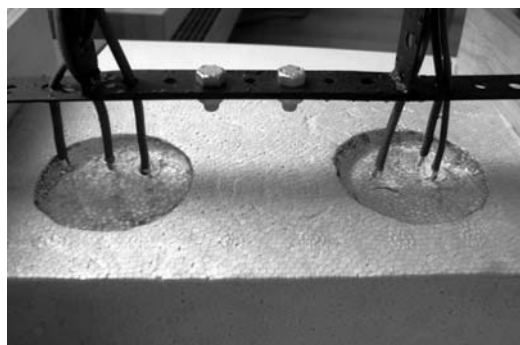


図 4 湯と水くらべ実験の容器.

し 10 秒毎の測定結果を AD 変換機 (テクノセブン E830) を介してパソコンに記録した. この場合水面からの冷却が最も激しく, 最低温部は表面なので, 図には水面から 3 mm の熱電対の温度が示してある.

細線は湯温 75°C 水温 37°C の組み合わせで開始した時の結果, 太線は湯温 76°C 水温 43°C の組み合わせで開始した時の結果である. 細線の実験では, 水が 0°C に達したとき湯の温度はまだ +4.7°C であった. しかし, 太線の実験では湯温が +7.8°C で水温を追い越し, 対角線の右領域に入った. そして, 湯が 0°C になったとき水の温度はまだ +0.8°C であった. すなわち, 湯が水より早く凍り, 湯と水

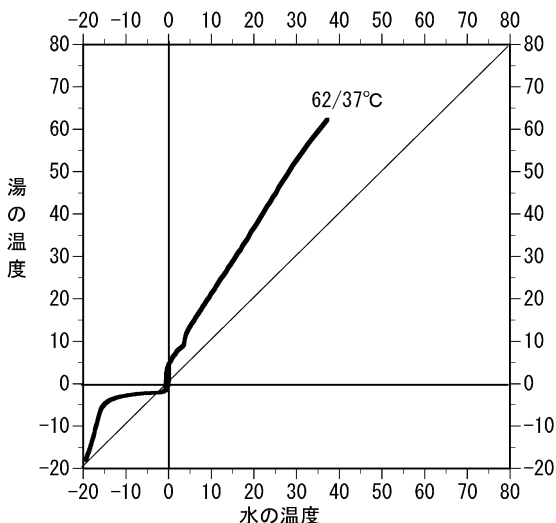


図 5 湯と水くらべダイアグラム (製氷皿). 水が湯より早く凍り始め, かつ早く凍り終わった場合.

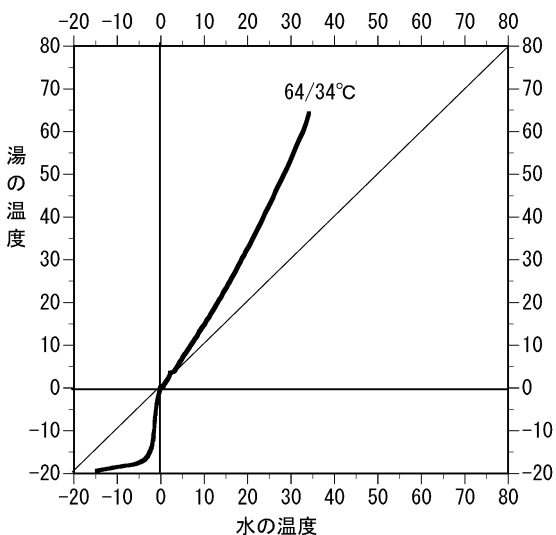


図 6 湯と水くらべダイアグラム (製氷皿). 湯と水がほぼ一緒に凍り始め, 湯が水より早く凍り終わり, 湯と水逆転現象が起きた場合.

逆転現象が起きた.

図 5 と図 6 は家庭用冷凍冷蔵庫で使う製氷皿 (縦 3 穴横 8 穴) の実験結果である. 製氷皿はポリエチレン製で穴のサイズは断面積 3.2 cm² × 3.2 cm², 深さ 2.3 cm である. 平均的な温度を知るために, 温度は穴の中心部に吊るした 1 個の熱電対で測定された. 温度の測定間隔は 15 秒である. 互いに離

れた 4 個の穴に湯と水を入れ -23°C のディープフリーザーで実験を開始した。図 5 の湯温 62°C 水温 37°C の組み合わせでは、水が先に 0°C に達したあと湯も 0°C に達したが、湯の凍結が完了する前に水の凍結は終了し温度が降下した。そして約 -15°C になったとき、湯の凍結が終わり湯の温度低下が始まった。

図 6 の湯温 64°C 水温 34°C の組み合わせでは、湯と水はほぼ同時に 0°C に到達した。しかし、湯の凍結が先に完了して対角線右領域に入り温度が低下した。つまり、湯と水逆転現象が起きた。そして約 -18°C になったとき、水の凍結が凍結完了し温度低下が始まった。

ここに示した実験例は、一連の計画的測定の結果である。家庭用冷凍庫で闇雲に無計画な湯と水くらべ実験を行っても、湯と水逆転現象を観察することはできない。次節で述べるように、冷却には多数の物理メカニズムが関与しているから、湯と水逆転現象をみるためには、まずメカニズムを自分がコントロール可能なものに絞った一定の実験環境が必要である。そして、その環境で湯温と水温の組み合わせを系統的に変化させる実験を繰り返せばよい。私の湯と水くらべ実験で容器を断熱材にしたのは、水面からの冷却メカニズムだけが卓越する実験系を選んだためである。このとき対流の寄与を評価したいならば、レイリー数を検討して穴の深さをかえればよい。また、この容器に断熱材の蓋をし底を金属にかえれば、下からの熱伝導が卓越した湯と水くらべ実験となる。この場合も湯温と水温を系統論的にかえて実験すれば、必ず湯と水逆転現象が観察されるはずである。

家庭の冷凍冷蔵庫がそのまま湯と水逆転現象観察の場となると考えるのは早計である。しかし、それにもかかわらず、家庭で誰でも湯と水くらべの実験に挑戦できるところがこのテーマの魅力である。

5. 湯と水くらべのサイエンス

湯が水より早く凍るという現象は、最初は誰でも直感的に認めにくい、落ち着いて考えればそんなことが起こるかもしれないと認める人も多い。湯と水を同時に寒気にさらしたとき、湯が水の温度になった後は水の冷却と同じ経路をたど

る、という単純な考えが間違いだと気付くからである。温度勾配が原因で内部エネルギーが移動し、それを熱の流れと理解するのは熱力学の基本である。

しかし、それではなぜ湯が水より早く凍ることがあるのか？これに答えるのは相当に困難である。それは、湯と水の冷却・凍結プロセスに関与する物理過程があまりに多いからである。物理過程としては、熱伝導、蒸発、乱流拡散、対流、等が考えられるが、これらを単独でなく複合現象として扱う必要があるからである。といっても、研究は、前節で触れたように、コントロールできるメカニズムを選択しそれをパラメーターとして進め、最終的に結果を複合すべきであろう。図 3 と図 4 に示した私の湯と水くらべ実験では、底面と側面を断熱することによって、冷却が水面からのみ進行するように単純化した。その結果、湯と水くらべ逆転現象が起きる湯温と水温の組み合わせは容易に見付けることができた。

また、湯と水といっても、容器に入っているかどうかで違う。空中で水滴が凍結する現象は雲物理学の主要テーマの一つであるが、雨水の生成時間の検討は湯と水くらべの研究そのものである。また、隕石の中に発見されるコンドリユールの生成過程も湯と水くらべと本質的に同じ研究課題を含んでいる。また、容器といっても、材質、サイズ、形、によっても関与する物理メカニズムとその度合いが違う。水面の大きさは蒸発、乱流拡散の度合いを、そして深さは対流の度合いを決めるし、材質、特に熱伝導度の違いは本質的な問題である。

湯と水くらべのサイエンスはこれらの多様な難問に対する挑戦である。湯と水の中の温度分布や流速分布は時々刻々変化するから、その測定は従来の方法だけでは十分でないかもしれない。私が用いたような熱電対はもっと小さいものに改良することは出来るが、測定領域の温度・流れの場に影響を与えることは避けられない。その点で Tankin and Farhadieh (1988) が行ったマッハ・ツェンダー干渉法による温度測定は測定領域に影響を与えないので試みる価値がある。湯と水くらべのように、蒸発や流れのある系での熱伝達の問題は、非平衡物理の問題としてもいろいろな

難問が残されている (小貫, 2008). 湯と水くらべは, この分野にも新しい研究テーマを提供しているのかもしれない.

湯が水より早く凍ることを説明する文献やインターネット情報の中には, 水の中の溶存物, 特に気体の存在や, 水の分子構造の変化, 等々が原因であるとする推論を紹介するものがあるが, いずれも科学的な実験裏付けに乏しいので取り扱いに注意を要する.

なお, 湯と水くらべに過冷却現象を考慮すると混乱に陥りやすいので注意しておく. 過冷却は, 確率的・統計的現象である. Auerbach (1995) が -12°C のアルコール槽に水の入ったピーカー (100 ml) を浸す実験を行ったところ, 90°C の湯は -2°C から -10°C の範囲で過冷却が破れ, 18°C の水は -4°C から -5°C の範囲で過冷却が破れた. 従って, 例えば, 偶然 -3°C で過冷却が破れた湯と -5°C で過冷却が破れた水を比較した場合, 湯が水より早く凍ったことになる. 湯と水を比べる場合, どの温度で過冷却が破れるかによって, 湯が水より早く凍る場合もあるし, 水が湯より早く凍る場合もあると述べている. これは当然のことで, 過冷却の詳細研究が行われた雲物理学の分野では数十年も前から分かっていることである (菊地ら, 1995).

確率現象の過冷却を重要視する立場では, 湯と水くらべのサイエンスの本質を見逃してしまう危険性がある. サイエンスとしての課題は, 0°C になるまでの冷却メカニズムの解明, および 0°C になった後たとえ過冷却になったとしてもそれが破れ凍結が進行し全体の凍結が終了するまでのメカニズムの解明である. 前者は, 前に述べた, 凍る判定基準の A) に対応し, 後者は B) に対応する. 湯が水より早く凍る現象の報告は多数あるが, サイエンスとしての研究はまだ始まったばかりの状態である. これまでの多数の報告を超えて質的に新しい研究となるためには, 研究計画は, 網羅的, 系統的, かつ厳密でなければならない. そのような研

究プロジェクトが組織されることを期待したい.

追 記

この原稿を書いたあと雪氷研究東京大会 (東大工学部) が開催され, 会期中の 2008 年 9 月 25 日に特別研究集会「ムペンバ効果のサイエンス」がもたれた. 急で慌しい申込みにもかかわらず, 会場と時間を融通して下さった研究大会実行委員会に世話人を代表して厚く感謝申し上げる. 研究集会は 90 名定員の会場に 30 名以上も立ち見 (立ち聴き?) での参加があり, 関心の高さが伺われた. その中で今後この現象の研究に直接参加希望の A 会員と, 研究状況等の情報を受信希望の B 会員の呼びかけがあった. このことについてはまとめ役の高橋修平北見工大教授からなんらかの方法で連絡があるはずである.

文 献

- Auerbach, D., 1995: Supercooling and the Mpemba effect: When hot water freezes quickly than cold. *Am. J. Phys.*, **63** (10), 882-885.
- ピーター・バラム著・渡辺正・久村典子訳, 2003: 料理のわざを科学する. 丸善, 44.
- Firth, I., 1979: Cooler. *Physics Education*, **6**, 32-41.
- Freeman, M., 1979: Cooler still-an answer? *Physics Education*, **14**, 417-421.
- Kell, G.S., 1969: The freezing of hot and cool water. *Journal of Physics*, **37** (5), 564-565.
- 菊地勝弘・大畑哲夫・東浦将夫, 1995: 降雪現象と積雪現象 (基礎雪氷学講座 II). 古今書院, 15-17.
- Mpemba, E.B. and Osborne, D.G., 1969: Cool? *Physics Education*, **4**, 172-175.
- ニューサイエンティスト編集部編・金子浩訳, 1999: つかぬことをうかがいますが… 早川書房, 128-135.
- 小貫 明, 2008: 非平衡相転移現象: 熱流による非線形効果. *日本物理学会誌*, **63**, 779-785.
- Tankin, R.S. and Farhadieh, R., 1988: Effects of thermal convection currents on formation of ice. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **14**, 953-961.
- Walker, J., 1977: The amateur scientist. *Scientific American*, **237** (3), 246-257.

(2008 年 9 月 28 日受付)