

研究ノート

ムペンバ現象の検証実験

前野 紀一^{1)*}, 高橋 修平²⁾, 佐藤 篤司³⁾,
小南 靖弘⁴⁾, 小西 啓之⁵⁾, 大宮 哲⁶⁾

要　旨

ムペンバ現象（湯と水凍結逆転現象）の検証実験が日本雪水学会会員によりそれぞれの大学、研究機関で独立に実施された。それぞれの検証実験において、ムペンバ現象は確かに起こることが観察された。しかし、同じ初期温度と環境で実験を繰り返しても完全な再現は難しかった。再現が困難なのは、湯と水の初期温度を固定しても、冷却に関与する熱伝導、蒸発、拡散、対流等の細かな物理メカニズムは、人為的にコントロールできないため、実験毎に異なる結果となるためと考えられる。なお、過冷却が起こると、ムペンバ現象が起きたようにみえることがあるが、過冷却は偶発的で規則性がない。

キーワード：ムペンバ現象、蒸発、熱伝導、凍結、過冷却

Key words: Mpemba effect, evaporation, heat conduction, freezing, supercooling

1. はじめに

「お湯が水より早く凍る？！」という常識ではちょっと信じにくい不思議な現象「Mpemba effect」が、2008年7月9日にNHKのテレビ番組「ためしてガッテン」で紹介された。放送直後からインターネット等を通して話題となり活発な意見が交わされた。Mpemba effectは番組では「ムペンバ効果」と紹介されたが、「ムペンバ効果」という言葉そのものに対する批判も多く見られ

た。たしかに、Mpemba effectは湯と水の冷え方を比べるだけで観察される現象であるから、通常の物理用語で用いられる「○○効果」のように、原因と結果が明確ではない。このことを踏まえるとMpemba effectの日本語としては「ムペンバ現象」がより適切であり（前野, 2008），また、少し長い言い回しとなるが「湯と水凍結逆転現象」も可能な表現の一つである。

ムペンバ現象は、1963年タンザニアの中学生エラスト・ムペンバ (Erasto Mpemba) がアイスクリームミックスを熱いまま凍らせたところ、冷ましてから凍らせたものよりも先に凍ることに気付いたことから始まった。その後、ダルエスサラーム大学のデニス・オズボーン博士はこの現象を検証し、ムペンバとともに1969年に研究結果を発表した (Mpemba and Osborne, 1969)。湯が水より早く凍る現象は、偶然ではあるが、同じ1969年にカナダのケル (Kell, 1969) によっても報告された。

ムペンバ現象は、NHKで紹介されてから日本の雪水研究者の間でも話題となり、日本雪水学会の雪水研究大会では2008年から3年にわたり毎年特

1) 北海道大学名誉教授
〒061-3207 北海道石狩市花川南7-2-133

* 連絡先

2) 北見工業大学
〒090-8507 北海道北見市公園町165

3) 防災科学技術研究所 雪水防災研究センター
〒940-0821 長岡市栖吉町187-16

4) 中央農業総合研究センター(北陸)
〒943-0193 新潟県上越市稻田1-2-1

5) 大阪教育大学
〒582-8582 大阪府柏原市旭ヶ丘4-698-1

6) 北海道大学大学院 環境科学院

〒060-0810 北海道札幌市北区北10条西5丁目

別セッションを開催した（ムベンバ現象研究会, 2008; 2009; 2010）。セッションには多数の会員が出席して討論を重ね、ムベンバ現象が科学現象として本当に起こるかどうかを検証する実験が有志によって行われることになった。その経緯と結果については高橋ら（2011）によって中間報告され、複数の研究者の実験によって、ムベンバ現象すなわち湯と水凍結逆転現象が起こりうることが確かめられた。本稿では、これらの特別セッションで発表された検証実験の結果をまとめて報告する。

なお、「どちらが早く凍るか？」を判定する基準はいろいろ考えられるが、次の 2通りが一般的であろう（前野, 2008）。

- 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 に達するか。
- 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 より低温になるか。

また、凍り始めあるいは凍り終わりを判定する時、水のどの部分で判定するかもいろいろ考えられる。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。前者の場合、判定基準 A なら最も冷えやすい部分、すなわち水面、判定基準 B なら最も冷えにくい部分、すなわち水の中心部や底部、をとるのが一般的であろう。また後者の場合、判定基準 A なら水の底部、判定基準 B なら水面や中心部をとることになる。いずれにしても、容器や冷却環境はそれぞれの実験で異なるから、凍結の判定もそれぞれ異なる。

以下、2~6 章では検証実験 I ~ V の概要と結果を報告し、最後に 7 章で全体をまとめ将来の研究を展望する。なお、検証実験 II, III, および V では、一対の異なる温度の水で実験が行われた。この場合、高温と低温の水をそれぞれ湯および水と呼ぶこととする。検証実験 I と IV では、温度の異なる 4 種の水で実験が行われた。この場合は、一対の湯と水冷却実験 6 回を一度の実験で行ったことになる。

2. 検証実験 I (佐藤篤司・大宮 哲)

温度範囲 14~76°C の水道水を使用し、自然対流式の低温室 (-20°C) 内において検証実験を行った。断熱性能の高いスタイロフォームに直径 60 mm、高さ 70 mm の穴を開け、ここに容量 100

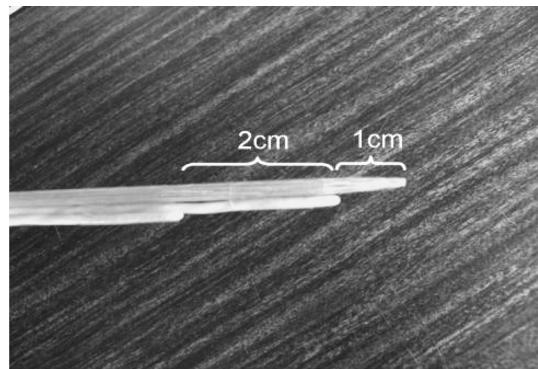


図 1 竹串へのセンサーの固定（検証実験 I）。

Fig. 1 Temperature sensors fixed to a bamboo spit (Verification Exp. I).

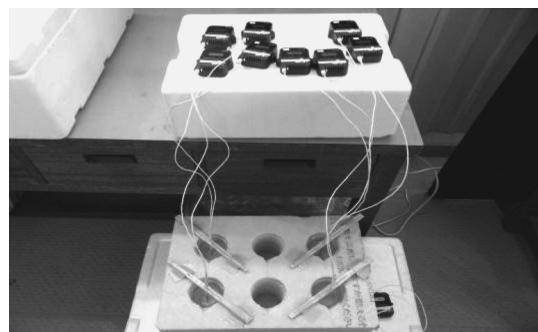


図 2 -20°C の自然対流式低温室における凍結実験の様子（検証実験 I）。

Fig. 2 Experiments in a cold room maintained at -20°C with natural convection (Verification Exp. I).

ml のビーカーに水を入れ、上部の水面より冷やした。ビーカー内の水深は約 5 cm となる。水は主として水面からの蒸発による潜熱と顕熱輸送によって冷やされた。温度センサーを図 1 に示すように竹串に固定し、水面より 2 cm 深、4 cm 深に固定した。水温測定には、“おんどとり”（T&D 社製）を用い、上記の深さ 2 点において、1 分間隔でデータをロガーに記録した。凍結実験は図 2 のように、同時に 4 種の水温の組み合わせについて行い水温変化記録を取った。

図 3 上に一例として水温 14°C, 40°C, 71°C の湯と水を同時に冷却したときの水面より 2 cm 深センサーの水温変化を示す。水の初期温度が低い方から順に 0°C に達し、0°C 近傍でしばらく経過後 0°C 以下に低下してゆく様子が見られる。ところ

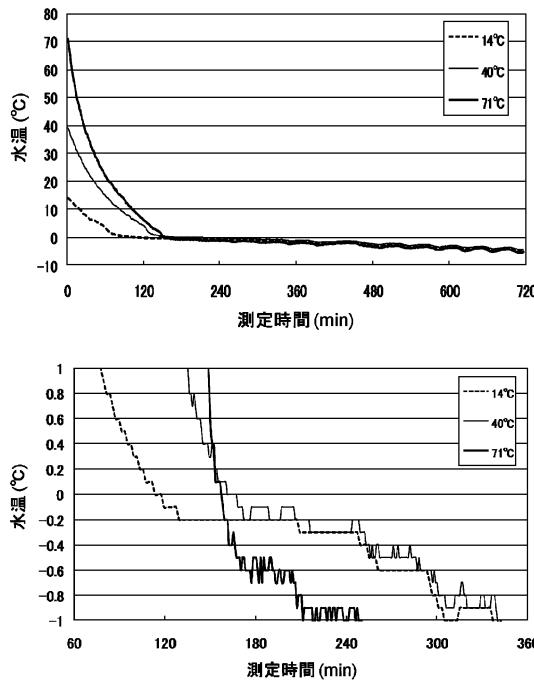


図 3 (上) 水温 14°C, 40°C, 71°C の 3 種類の水温の湯、水が冷却され、凍結に至る温度変化 (下) 上記のグラフの 0°C 付近での拡大図 (検証実験 I).

Fig. 3 (Upper) Temperature change of water with initial temperatures of 14, 40 and 71°C (Lower) Enlargement of the region around 0°C of the upper figure (Verification Exp. I).

で、この実験例の 0°C 付近を拡大して見ると（図 3 下）、開始温度 71°C の湯が 14°C, 40°C の水を抜いて温度が下がってゆく様子が見られる。

判定基準は前章の A としたが、本実験では使用温度計の測定誤差が $\pm 0.3^\circ\text{C}$ のため、 -0.3°C に達した場合を凍結開始とすることにする。そうすると初期温度 71°C の湯が最も速く凍結したことになる。このような逆転の見られた例は 12 例の組み合わせ実験中 4 例に見られた。

水の初期温度と凍結に至るまでの時間を、上下のセンサー位置毎に図 4 に示す。上部センサーのグループでは高温ほど凍結までの時間が短い例が見られ、特に 63°C から 71°C の間の例が逆転現象を起こした。一方、下部センサーの方では全体的に初期温度が低温ほど凍結時間が短くなる傾向であった。

今回の実験からはムペンバ現象が確実に起こる条件は特定できなかったが、上記の湯の温度のとき凍結が速く起こる逆転が起こったことを確認し

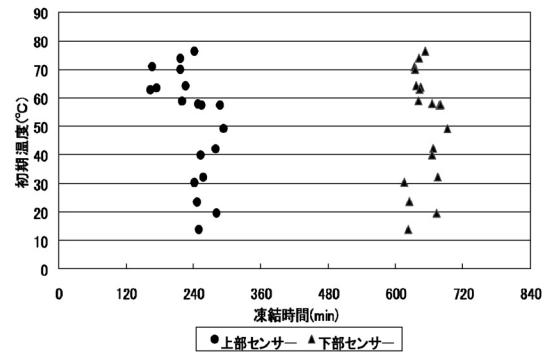


図 4 凍結温度 (-0.3°C としたとき) に至る時間 (検証実験 I).

Fig. 4 Time to reach the freezing temperature (-0.3°C) (Verification Exp. I).

た。次回の実験では、より精度の高い温度計の使用や、対流、蒸発の効果を考慮するなど実験条件の絞り込みが必要と考えられる。

3. 検証実験 II (小西啓之)

3.1 実験方法

数回行った予備実験では、湯が水より早く凍り始めるという逆転現象を再現することはできなかった。その理由ははっきりわからないが、湯と水が凍るまでの冷却時間が 2 時間程度と長すぎたこと、逆転現象が現れるためには湯をより速く冷やすことが必要であること、が考えられた。そこで本実験では、より速く冷やすために予備実験と以下の点を変更した。

まず、湯を入れる容器をガラス製の 100 ml ピーカーからアルミ製の容器（容量 90 ml, 開口部直径 55 mm, 底部直径 45 mm, 深さ 45 mm, 重量 10 g）に変えた。また、容器の側面と底面を断熱材で覆うのを止め、容器を直径 180 mm のアルミ製の鍋の中に入れ底部からも冷却しやすくした。その結果、断熱材で覆われ上部からののみの冷却であった前回の予備実験に比べ、底面や側面からも冷却できるようになり冷却時間は約 1 時間と短縮した。

また、湯と水の温度の組み合わせであるが、実験開始の温度差が大きすぎると、その差を逆転できそうにないことが予備実験からわかったので、最初の温度差を 30°C 以下になるように $40\sim55^\circ\text{C}$ の比較的低温の湯と $25\sim30^\circ\text{C}$ の比較的高温の水を使用した。

冷却するための低温室（フリーザー）の温度もこの現象を調べる上では重要であると考えられる。0°Cに近い温度で凍らせると時間がかかりすぎ、また、-20°C以下の低温では水が早々に凍るのではないかと考え、本実験では1°Cごとに温度設定ができるフリーザー（TWINBIRD_SC-DF25、内容積33×22×高さ30cm）を用い、-12°Cから-17°Cの範囲に庫内温度を設定し使用した。

3.2 実験結果

アルミ容器に、40~55°Cの湯と25~30°Cの水を65~85mlそれぞれ入れ、それらをフリーザーに入れて0°C以下に下がるまでの温度変化観察実験を湯と水の温度の組み合わせを変えて123回行った。その結果、0°C以下になる前に湯の温度が水の温度を追い越す逆転現象を7回観測することができた。しかし、再現性を確かめるため、逆転が見られた場合と同じ条件の実験（湯と水の温度、湯と水の量、フリーザーの温度を同じにする）を再度行っても、湯と水の温度変化の逆転現象を観測することはできず、再現できる条件を見つけるまでには至らなかった。

ここでは実際に温度逆転現象が見られた実験結果の例を示す。図5は湯と水の温度の時間変化の一例である。湯と水の温度はサーミスター温度計の感部先端を竹ひごに細い針金で巻いて固定し、その竹ひごをアルミ容器中央に立つように固定し、下から10mm（下部）と25mm（上部）の2か所を30秒ごとに測定した。図5では湯45°C水29°Cの組み合わせで実験を開始し、35~40分後の6°C付近で湯と水の温度が逆転したことがわかる。また実線が下部、破線が上部の温度をそれぞれ示しているが、水の最大密度となる4°Cになるまでは下部が上部に比べ0.3~1.3°C温度が低く、4°C以下になれば逆に下部が上部に比べ温度が高いことがわかる。したがって容器内の水は、時間とともに密度成層を維持しながら鉛直方向に対流して冷えていることが分かる。

次に湯と水の温度の逆転現象が生じる温度を調べるために、湯と水の温度逆転が測定された7観測例について、各時刻の湯と水の温度を対比させ温度変化ダイヤグラムに表した（図6）。補助線として湯と水の温度が等しくなる右上がり45度の直線も示したが、7観測例は、いずれもこの右上がり45度の直

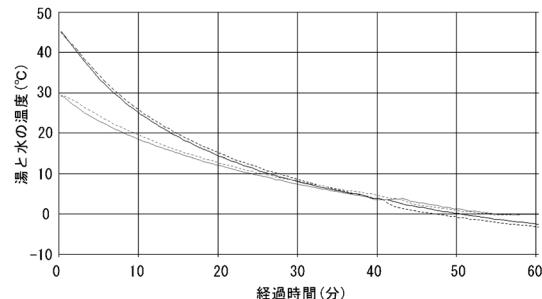


図5 ムペンバ現象の一例（湯と水の温度の時間変化、検証実験II）。濃色：湯の温度変化、淡色：水の温度変化。実線：下から10mm（下部）、破線：下から25mm（上部）。

Fig. 5 Time variation of temperatures showing the occurrence of Mpemba effect (Verification Exp. II). Hot water(dark line) and cool water(light line). Sensors at 10 mm from the bottom (solid line) and 25 mm (dotted line).

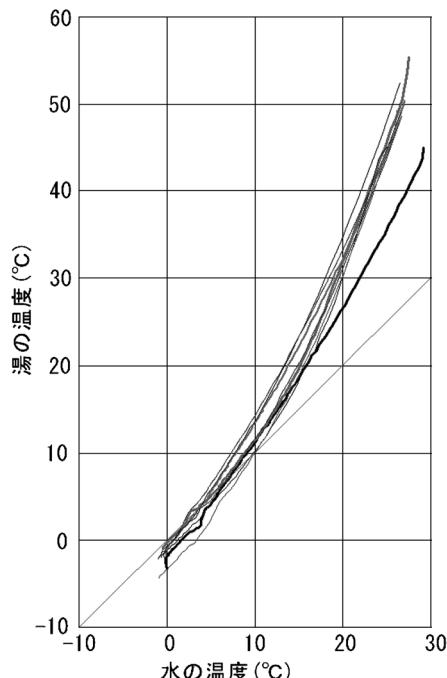


図6 ムペンバ現象が見られた7例の湯と水の温度変化ダイヤグラム（検証実験II）。

Fig. 6 Diagram to show 7 examples of pair temperatures of hot and cool waters (Verification Exp. II).

For these seven experiments, Mpemba effect occurred.

線と 10°C 以下の温度で交わり、湯と水の温度逆転が生じたことが分かる。図 6 を拡大して湯と水の温度変化の逆転が生じた温度を調べると、最も高い場合は 10°C、低い場合は 2°C で、特定の温度で逆転が生じやすいということは見られなかった。

また図中の曲線の傾きを比較すると、実験開始直後の湯の温度が高いときには、その傾きが大きいが 0°C に近づくにつれて、傾きが小さくなっていることが分かる。したがって湯が高温のときは水に比べて温度低下速度が大きく、0°C に近づくにつれて湯と水の温度低下速度の差が小さくなることが分かる。しかし曲線の傾きは常に 45 度よりも大きいので、この例では水に比べ湯の温度低下速度は常に大きいことがわかる。湯の温度が水の温度と逆転するには、この関係が温度逆転するまで続くことが必要である。

湯の温度が下がる要因としては、湯の蒸発による潜熱も大きく影響すると考えられる。蒸発熱を見積もるために実験毎に実験前後の湯と水の質量を測定したところ、実験中に湯は 1.0 g、水は 0.5 g 程度蒸発していることがわかった。0°C の水の蒸発熱は 597 cal g^{-1} であるから、蒸発熱がすべてアルミ容器内の 65~85 ml の湯や水の温度低下に使われたと考えると湯と水は 7~9°C、3.5~4.5°C 程度それぞれ蒸発によって温度低下したことになる。湯と水の蒸発熱による温度低下の差は、初期の湯と水の温度差より小さいのでこの蒸発熱の差が直ちに湯と水の温度逆転を生じさせる原因とはならないが、蒸発熱で効率的に冷えることも湯と水の温度逆転のために必要であろう。

4. 検証実験 III (小南靖弘)

4.1 はじめに

いわゆるムペンバ現象に関する議論においてよく聞かれる否定論として「湯が氷になる前に水になるのだから、湯が水よりも早く凍るわけがない」というものがある。たしかに出発点の水温が何度であれ、底層の水温が 4°C になればいったん対流が停止するから、その後は同様の経過をたどるようにも思われる。しかし、筆者がこれまでにおこなったいくつかの実験では、水面近傍の数 cm の水温勾配は対流が停止してもなお湯と水では様相が異なる結果が得られており、必ずし

も、「水がたどった道を湯が追いかけるだけ」というわけではないことが示唆されている。この違いは、放射や蒸発を含めた水から外界への熱輸送と、水の中での熱輸送とのどちらが律速となっているかに依存すると考えられるが、このような細かい系で熱フラックスを測定するのは容易ではない。そこで、一定時間ごとに試料の熱量を測定し、その変化を検討することにした。

4.2 実験方法

容器は 90 ml 用の紙コップ（高さ 65 mm）で、側方および下方への熱伝導を抑えるため、2 重にして使用した。また、コップの内側には、氷を容易に排出できるよう、シリコングリスを塗布した。家庭用冷蔵庫のフリーザに厚さ 12 mm の木製板を設置し、その上に湯および水を入れたコップを 6 個づつ互い違いに並べた（図 7）。奥の 2 つは水温測定用に熱電対を入れており、熱量の測定は手前の 10 試料より湯・水のコップを 1 対づつ取り出しておこなった。熱電対は設置時におけるコップの水面より 5 mm（表層）、30 mm（中層）、60 mm（底層）となるように固定した。ただし、湯に設置した底層の熱電対に不具合が生じたので、今回の解析には底層の水温は用いていない。水温の測定間隔は 1 分である。

熱量の測定は、0 分（実験開始時）、27 分、46 分、65 分、85 分、104 分におこなった。測定は 2 個の熱量計（遠藤式含水率計）を用い、あらかじめ熱量計容器内に約 50°C、100 g 程度の湯を入れて温度・重量を測定した後、試料を投入して混合し、試料に氷が含まれる場合は完全に融解させ



図 7 実験風景（検証実験III）。

Fig. 7 Experimental setup (Verification Exp. III).

て、その混合物の温度と重量を測定することにより試料の熱量を求めた。したがって、ここで得られた熱量は平均水温が 0°C の液体水が持つ熱量を 0 cal とする相対値であり、マイナスの熱量は、その試料を平均水温 0°C の液体水にするために必要な熱量を表している。これは、過冷却が生じずに水と氷との混合物になった場合には、その氷が生成されるために放出した潜熱とほぼ等価である。なお、熱量は試料の重量で除して、試料 1 gあたりの値としている。

実験開始時の水温は湯が 35.2°C、水が 9.0°C である。水および湯はほぼコップの満量となるように入れ、重量のばらつきは 91.9g～87.1g の範囲であった。

4.3 実験結果

図 8 に測定結果を示す。表層水温が 0°C まで低下したのは、水が 51 分、湯が 58 分であった。また、中層水温が 0°C に達したのは、水が 58 分、湯が 64 分である。今回の実験では水、湯とも過冷却は生じず、上記の時間で 0°C に達してからは 120 分後の実験終了までほぼ 0°C～−0.2°C で推移した。したがって少なくとも表層および中層については湯と水との逆転現象は生じていないと思われる。熱量は湯・水とともに指数関数的に減少した。

図 9 は、表層水温がおよそ 10°C から 0°C まで変化する間の表層水温と熱量との関係を示したものである。湯と水どちらについても 3 つの点はほぼ直線上に乗っている。また、線形回帰式の y 切片はどちらも負であり、表層水が 0 度に達した時点ですでに、側方あるいは下方より凍結が進んでいたと思われる。また、回帰線の勾配は水 > 湯であった。なお、これらの傾向は中層水温と熱量との間でも同様である。

水の方が回帰線の勾配が大きいということは、表層水温が 10°C 低下する間にコップから放出された熱量は水の方が大きいということである。この原因は、y 切片の大小関係からあきらかかなように、この間の凝結潜熱放出量は水の方が大きかったことによると推測される。逆に言えばこの間の湯の表層水温の低下速度は、外界に放出した熱量の割には速く、表層水温が 0°C に達した時点での熱量減少量（凍結量）は水よりも少ない。これは図 8 において、40 分～50 分頃の湯の表層水温の低下速度の増加にも現れている。

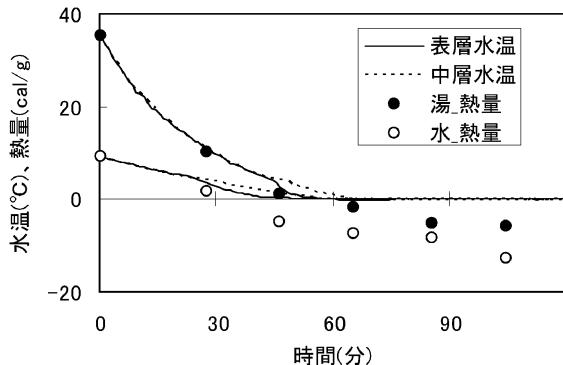


図 8 湯・水それぞれの熱量と表層および中層水温の推移（検証実験Ⅲ）。

熱量は試料 1 gあたりの値で、すべて液相の場合は平均水温を表わしている。

Fig. 8 Time variations of temperature and thermal quantity of hot and cool waters (Verification Exp. III).

The thermal quantity is measured per 1 g sample and corresponds to a mean temperature in case the whole sample is liquid.

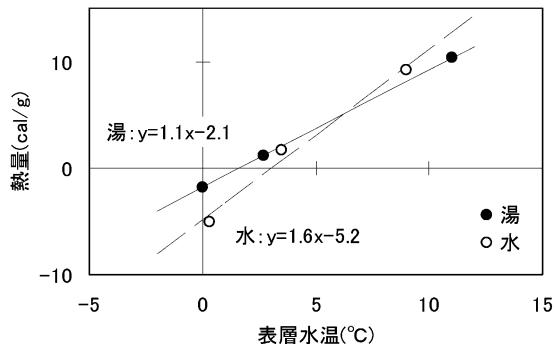


図 9 湯・水それぞれの表層水温と熱量との比較（検証実験Ⅲ）。

湯については 27 分、46 分、65 分、水については 0 分、27 分、46 分のプロット。

Fig. 9 Surface temperature versus thermal quantity of hot and cold waters (Verification Exp. III).

Measured at 27, 46 and 65 minutes for hot water, and 0, 27 and 46 minutes for cold water.

以上の結果は「湯が水よりも早く凍る」という現象を直ちに支持するものではないが、しかし同時に、「水がたどった道を湯が追いかける」というような単純な現象でもないことも示している。なお、今回の実験では側方および下層の断熱が不十分

分だったが、熱輸送の方向を上向きだけに限定した系では、また違った結果になると思われる。

5. 検証実験IV（高橋修平）

5.1 実験装置

低温実験室（平均室温：約-21°C）の中で、4つの100mlビーカーに入れた100gの水を凍らせる実験を行った。水温測定は熱電対を使用し、各ビーカー中心部の上中下の高さで測定した。水試料のビーカーは、スタイロフォームの箱の中で5cm厚のスポンジで仕切りを作った空間に置いた。

冷却方法の違いとしては、上から冷却する「上面冷却」と下から冷却する「下面冷却」の2通りが行われた。下面冷却ではビーカーの底は金属パットに接触して冷却された（図10）。また、実験条件の違いとして水の種類（純水、蒸留水、市販水）、実験前水試料の攪拌と静止の違いが調べられた。

5.2 凍結時間

実験は25回行われた。実験のそれぞれはRun 1, Run 2などと呼ぶことにする。図11に下面冷却のRun 18の実験例を示す。0°Cまでの特徴的

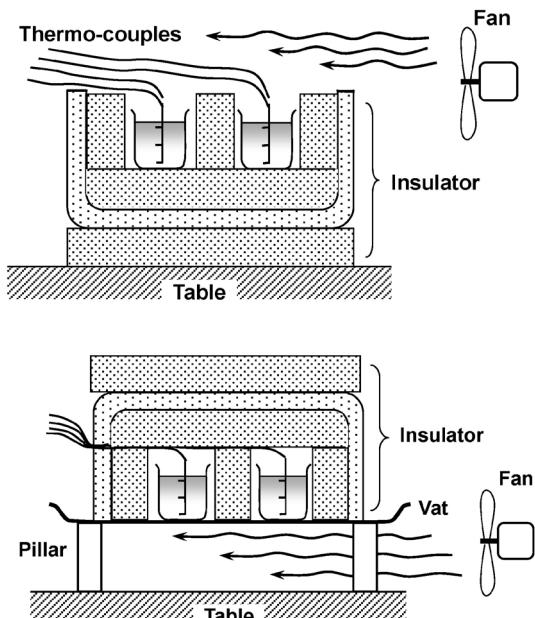


図 10 上面冷却（上）と下面冷却（下）の概要図（検証実験IV）。

Fig. 10 Diagrams showing two ways of cooling: upper-cooling (upper) and lower-cooling (lower) (Verification Exp. IV).

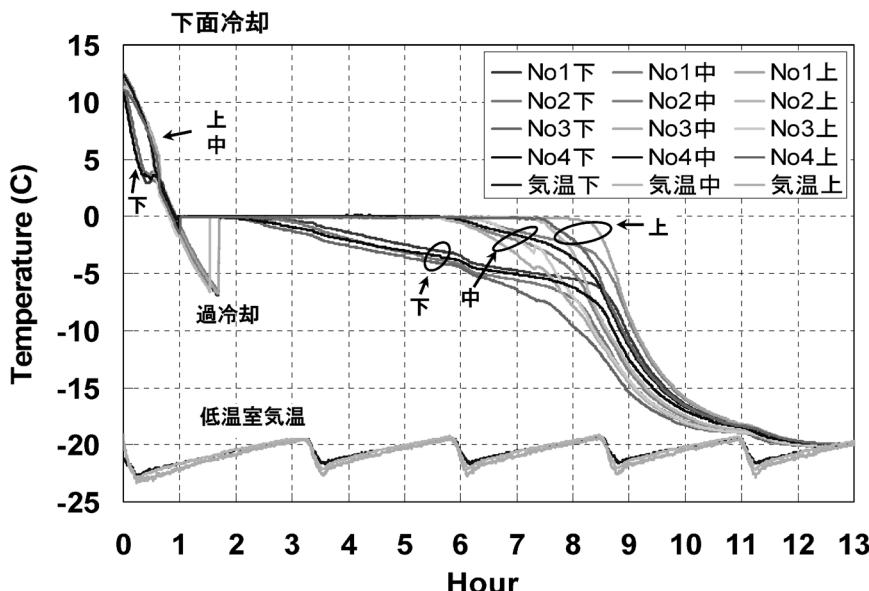


図 11 下面冷却の水温観測例 (Run 18. 検証実験IV)。

初期温度は4つとも等しい。4°Cまでは下部温度の冷却が先行し、4°C以下では上中下の温度がそろって変化した。試料No.1とNo.2が6°C前後の過冷却現象を起こした。

Fig. 11 An example of upper-cooling experiment (Run18, Verification Exp. IV).

Initial temperatures were the same for the 4 samples. In the cooling process, temperatures at the lower part went down more rapidly until 4°C, and the all temperatures from the lower to upper changed almost similarly. Samples No.1 and No. 2 supercooled by roughly 6 degrees.

なことは、 4°C までは下部温度の冷却が先行し、 4°C 以下では上中下温度が等しくなって低下したことである。これは下面冷却の場合、水の密度が最高となる 4°C までは成層して、 4°C 以下では対流をすると説明できる。上面冷却では逆であり、 4°C までは上中下の温度が一致して、 4°C 以下で上部が低い成層構造となった。

0°C になった後、下面冷却では一旦、過冷却状態となることが多い、その後、水温は再び 0°C に戻り、水と氷の共存状態が続いた後、再び下がり出す。約 -5°C 以下から低温室气温に漸近する指數関数型変化となり、この時点では容器全体が凍結していると考えられる、のことから凍結時間を次のように定義する(図 12)。ただし、温度は中央部温度である。

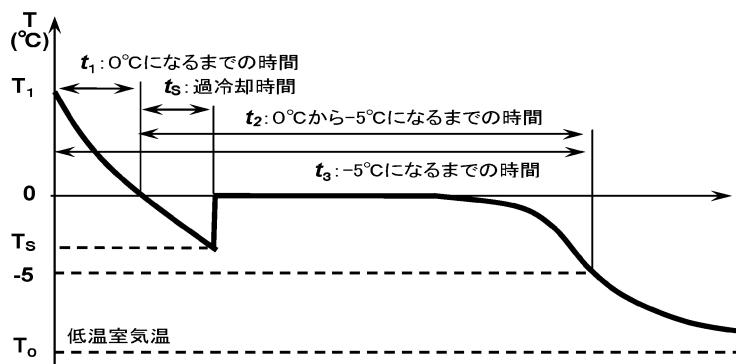


図 12 凍結時間等の定義(検証実験IV)。

Fig. 12 Definition of freezing time and other times (Verification Exp. IV).

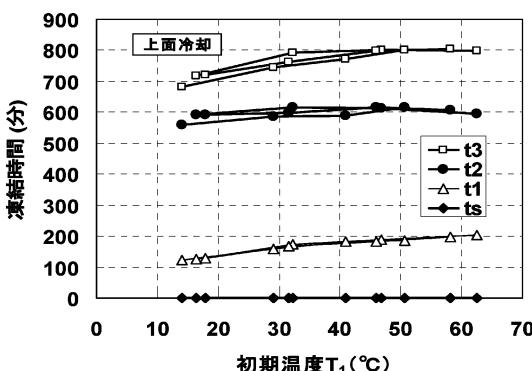


図 13 上面冷却実験の初期温度と凍結時間(検証実験IV)。

Fig. 13 Relation between initial temperature and freezing time for the upper-cooling experiment (Verification Exp. IV).

- t_1 : 実験開始から 0°C になるまでの時間
- t_s : 過冷却になっている時間
- t_2 : 初めに 0°C になってから -5°C になるまでの時間
- t_3 : 実験開始から -5°C になるまでの時間
($t_3 = t_1 + t_2$)

5.3 実験結果

図 13 に、上面冷却の実験結果(Run 13, 14, 15)の凍結時間と初期温度の関係を示す。過冷却はほとんどなく、 t_s は 0 である。 t_1 は初期温度 T_1 が高いほど長い。 t_2 は、 T_1 に依存せず、ほぼ一定である。その結果、 t_3 は T_1 が高いほど長く(順当凍結)、凍結逆転は起きていない。

図 14 に、下面冷却の実験結果(Run 9, 10, 16 および他の常温付近水温実験)を示す。 t_1 は上面冷

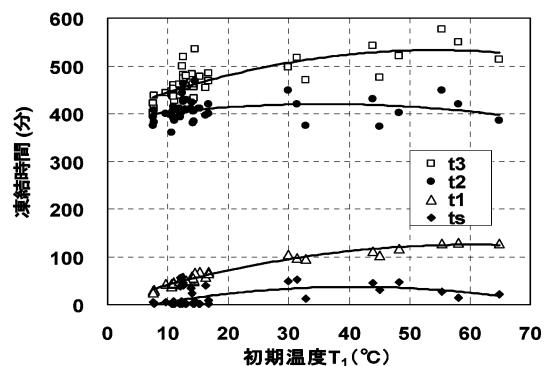


図 14 下面冷却実験の初期温度と凍結時間(検証実験IV)。

Fig. 14 Relation between initial temperature and freezing time for the lower-cooling experiment (Verification Exp. IV).

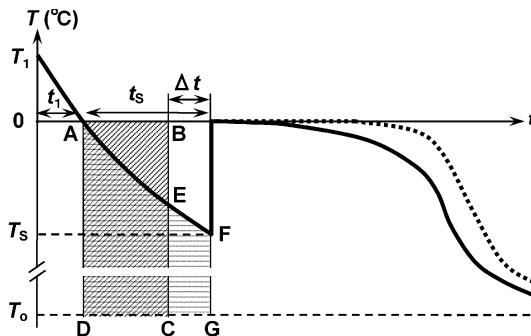


図 15 過冷却時の熱流量概念（検証実験IV）。

Fig. 15 Heats and temperatures in supercooled water (Verification Exp. IV).

却の場合と同じく、初期温度とともに増加したが、 t_2 , t_3 の値はばらついている。同じ実験の中でも、3例の内、1例は初期温度が高いほど t_3 が長くなる順当凍結であったが、2例では一部に凍結時間の逆転が生じた。

初期温度 T_1 が 30~50°C の時に t_s が長い傾向があり、それに応じて t_2 も長くなる傾向があった。その理由としては、過冷却状態では周辺気温と差が小さく、交換熱量が小さくなるため全面凍結に必要な時間が長くなると説明できる。

過冷却時の熱交換について考察すると、冷却時の熱流量は、物体温度 T と周辺気温 T_0 の温度差 ($T - T_0$) の時間積分に比例するため、第1近似として熱量の大小を検討するには、温度変化グラフにおいて ($T - T_0$) の時間積分面積で比較すればよい。図 15において、過冷却になった場合、0°C 以降の過冷却期間の熱量は台形 AFGD で表される。過冷却がない場合は、台形と同じ面積の四角形 ABCD となり、このとき冷却期間は Δt だけ短くなることになる。

過冷却時は水温が変化率で直線的に変化すると ($T_s = a \cdot t_s$)、三角形 ABE と台形 EFGC が等しいことから

$$\left(T_0 - \frac{T_s}{2} \right) \cdot t_s = T_0 \cdot (t_s - \Delta t) \quad (1)$$

$$\Delta t = \frac{T_s}{2T_0} \cdot t_s = \frac{a}{2T_0} \cdot t_s^2 \quad (2)$$

となる。今回の実験例を当てはめて $t_s = 50$ 分、 $T_s = -8^\circ\text{C}$ 、 $T_0 = -21^\circ\text{C}$ とすると、 Δt は約 10 分となる。 t_3 のばらつきは t_2 の変化を反映しており、 t_2 が過冷却によってばらつく分、 t_3 もばらつき、1回の凍結実験の中で凍結時間が逆転することがある。ただし過冷却の発生は偶発的であり、それに伴う凍結逆転も偶発的である。

5.4まとめ

1) 上面冷却では凍結逆転は起きず、初期温度が高いほど凍結時間は長かった。

2) 下面冷却では部分的に凍結逆転が起きたことがあった。その際、過冷却時間が長い時に凍結が遅れる傾向があり、凍結時間にはばらつきが生じた。このばらつきの中で同一実験における部分的凍結逆転が起こった。

3) 過冷却時間は初期水温が 30~50°C のときに長い傾向があった。

4) 水の種類（純水、蒸留水、市販水）については有意な差は見られなかった。凍結前の水試料を1日静止状態においていたものと実験直前に攪拌したものでは差がなかった。

この実験は、平成 21 年度北見工業大学社会環境工学科 4 年椋本太郎氏の卒業研究の一環として行われた。

6. 検証実験 V (前野紀一)

冷却が蒸発による場合の検証実験を行った。凍結の判定は1章の判定基準 A で行った。実験は、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（容積約 20 ml）にそれぞれ湯と水を入れ、-10°C~ -20°C に冷やしたディープフリーザー（TWINBIRD SCDF25, -40°C まで温度可変）の中で行った。実験の様子は前野（2008）の図 4 を参照されたい。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 に吊るし 10 秒毎の測定データを AD 変換機（テクノセブン E830）を介してパソコンに記録した。水は水面からの蒸発によって急速に冷却し、側面と底面からの熱伝導による冷却はほぼ無視できる。なお、使用したスタイロフォームは硬く圧密されており透水性はない。

湯の温度と水の温度の組合せは無限にある。すべての組合せで実験するのは不可能であるから、次のような方法をとった。まず、95°C/35°Cの対で実験し、次に90°C/35°C, 85°C/35°C, 80°C/35°C, …というように湯の温度を5°Cずつ変えた対で実験を行った。次に、水の温度を40°Cとし、前と同様に、95°C/40°C, 90°C/40°C, 85°C/40°C, …の対の実験を行った。実際の実験では、一对の湯温と水温を計画通りの温度にして実験開始するのは技術的には不可能にちかい。例えば、95°C/35°Cの実験を計画して行っても、実際は例えば93°C/32°Cとなってしまう。しかし、この要領で湯温と水温を約5°Cずつかえた対で実験を繰りかえすことにより、水より湯が早く0°Cに達する場合があることが観察された。

図16aは湯温75°C水温37°Cの対で行った結果である(周囲の温度-10°C)。混雑して見にくくなるので、図には湯温も水温も水面直下3mmの温度だけを示した。湯温も水温も時間とともに0°Cに単調に近づき、通常の冷却の様子を示している。

しかし、湯温と水温と周囲温度をいろいろ変えて実験を繰り返すと、図16bに示したような湯と水凍結逆転現象を観察することができる。この図の場合、周囲の温度は-13°C、湯温と水温は78°C/45°Cである。冷却開始後1180秒で湯温と水温は12°Cに達し、その後湯温は水温を超えてより低温となっている。1900秒では、湯温が0.8°C、水温が2.5°C、そして、2150秒で湯温が0°Cに達した時、水温は0.7°Cであった。温度測定の精度は0.1°Cであり、かつ温度センサーの位置は水面直下およそ3mmとしか分からないので、これ以上の細かな解析や議論はできないが、湯温が水温を超えた事実に疑いはない。

図17は、図16aと図16bの結果を「湯と水くらべダイアグラム(前野, 2008)」に書きかえたものである。縦軸は湯温、横軸は水温で、この座標平面の点は各瞬間の一対の湯温と水温を示している。この図では、湯温と水温が0°Cに近づいた時の様子を見やすくするために、温度は対数で目盛ってある。冷却の進行とともに、湯温は下方へ、水温は左方へ移動し、次第に0°Cに近づくが、通

a)

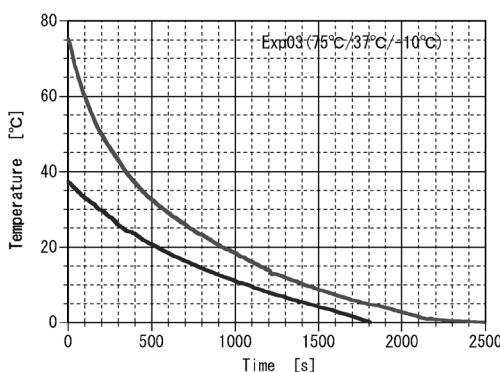


図 16 湯温と水温の時間変化(検証実験V)。

温度は水面直下3mmに吊るした熱電対で測定した10秒毎のデータである。

a) 通常の冷却の場合。初期湯温75°C、初期水温37°C、周囲-10°C。

b) ムペンバ現象が起きた場合。初期湯温78°C、初期水温45°C、周囲-13°C。

b)

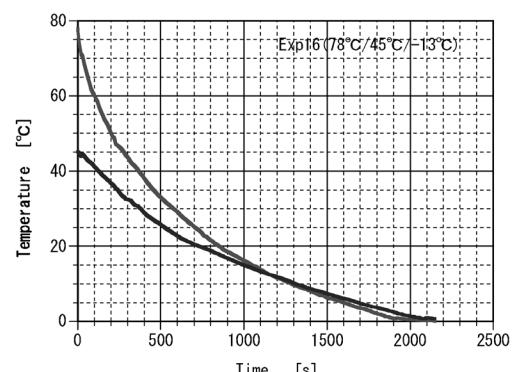


Fig. 16 Time variation of temperatures of hot and cool waters (Verification Exp. V).

Temperatures were measured every 10 seconds with thermocouples set at 3mm below the water surface.

a) Normal cooling. Initial temperatures are 75 and 37°C, and surrounding air temperature -10°C.

b) Cooling when Mpemba effect occurred. Initial temperatures are 78 and 45°C, and surrounding air temperature -13°C.

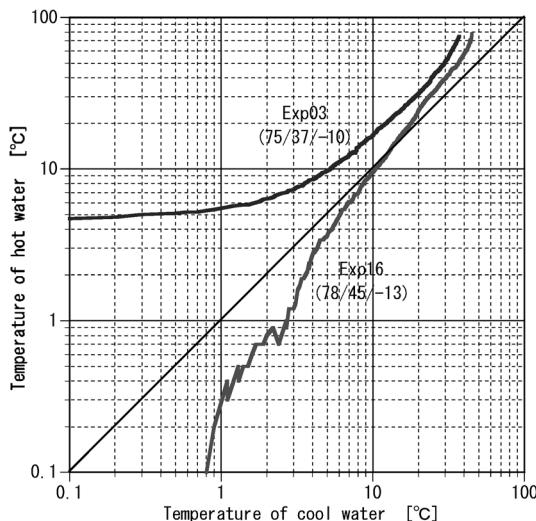


図 17 湯と水くらべダイアグラム（対数目盛り、検証実験V）。

データは図 16a と図 16b の 10 秒毎の湯温と水温。通常の冷却は対角線の左領域で移動するが、ムベンバ現象が起こると対角線の右領域に入る。

Fig. 17 Yu-to-Mizu-Kurabe diagram (logarithmic scale, Verification Exp. V).

Each point in the diagram gives a pair of temperatures of hot and cool waters in Figs. 16a and 16b. Normal cooling proceeds only in the left domain of the diagonal line, but enters into the right domain when Mpemba effect occurs.

常の冷却の場合、各瞬間の点は対角線の左領域のみで移動する。しかし、湯と水凍結逆転現象が起こる場合、点の軌跡は対角線の右領域に突入する。この図の場合、右領域への突入は 12°C 付近で起きており、湯と水凍結逆転現象、すなわちムベンバ現象の発生したことが明白である。

7. まとめと展望

複数の学会員によるムベンバ現象検証実験が行われた。実験装置、手法、解析方法の異なる 5 研究機関による検証実験で得られた結果は次の 4 項にまとめられる。

- 1) ムベンバ現象、すなわち湯が水より早く 0°C に達することのあることが実験的に確かめられた。
- 2) ムベンバ現象が起こる場合、湯温は 0°C~12°C の範囲で水温を追い越すことが観察された。

3) ムベンバ現象が起こっても、同じ湯温と水温の組合せで再びムベンバ現象が起こることはかぎらない。すなわち、ムベンバ現象発生実験の再現は非常に難しい。

4) 過冷却が起こる場合、ムベンバ現象が起きたように見えることがある。しかし、過冷却の生成と破壊は偶発的に起こるので規則性はない。

ムベンバ現象が確かに起こるということが実験的に証明されたことで、今回の検証実験の所期の目的は達成された。しかし、同じ初期温度から始めて、ムベンバ現象は、起こることもある、起こらないこともある、という一見頼りない結果は何を意味しているのであろうか？そもそも、ムベンバ現象はどんな物理条件で起こるのであろうか？ムベンバ現象発生条件を解明する将来の研究を展望する。

今回の検証実験で明らかになったように、実験は簡易な装置でも気軽に開始できるが、科学的に意味ある結果を得るのはきわめて難しい。慎重に精密実験を行っても、ムベンバ現象は、起こることもあるが、起こらないことも多く、また、たとえ同じ湯温と水温を試みても、ムベンバ現象が必ず再現するとは限らない。その原因は、湯と水の冷却・凍結プロセスには多くの物理メカニズムが関与しており、またその多くが人間の力ではコントロールできないためと考えられる。外気温および湯温と水温の初期値を決めて実験を始めたとしても、冷却に関与する熱伝導、蒸発、拡散、対流等の物理メカニズムは微妙で自然の成り行きに任せざるを得ない。

筆者の 1人は、この事情を表現するために、日本を除く世界中で 1970 年代から実施された多数のムベンバ現象の実験を「湯と水くらべ」と呼んだ（前野, 2008）。湯と水くらべは、ムベンバ現象が起こるか起こらないか、の検証実験としては意味がある。しかし、湯と水くらべを何万回繰り返したとしても、質的に新しい結果、例えばムベンバ現象発生の物理条件の決め手となる情報は得られないであろう。ムベンバ現象の発生条件を実験的に明らかにするためには、これまでの湯と水くらべ的な手法を越えた、系統的かつ画期的な手法が適用される必要がある。

一方、ムベンバ現象の理論的取り扱いは、冷却

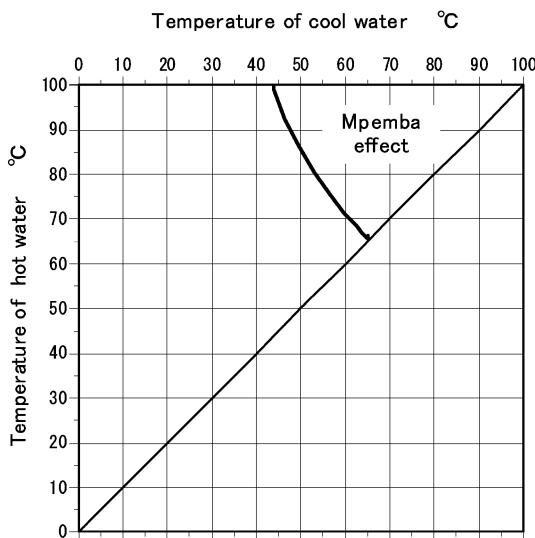


図 18 ムペンバ現象が発生する温度領域(理論計算)。ムペンバ現象は Mpemba effect と記した三角領域の湯と水の組合せで起きる。Vynnycky and Mitchel (2010) の Fig. 6 の曲線 a と Vynnycky *et al.* (2011) の Fig. 1 を用いて作成した。表面からの蒸発熱が水全体を一様に冷却するととき水温が 0°C に達するまでの時間が計算され、その結果から湯と水凍結逆転現象が起こる温度の組合せが求められた。

Fig. 18 Temperature pairs to cause Mpemba effect (Theoretical computation).

Mpemba effect occurs at a pair of initial temperatures in the triangular domain. The diagram was drawn based on the results given in Fig. 6 of Vynnycky and Mitchel (2010) and Fig. 1 of Vynnycky *et al.* (2011). The temperature pairs of Mpemba effect occurrence were obtained by numerical computation of the time taken for a lumped mass of water to reach 0°C assuming that it cools only by evaporation and temperature is uniform in the mass.

に関与する物理メカニズムを予め与えることができるので、実験的研究より相当に有利と考えられるが、不思議なことに、最初の Kell(1969)の研究以後まったく行われなかった。最近 Vynnycky and Mitchell (2010) は、Kell のモデルを精密化して再計算し、ムペンバ現象が発生しうる湯温と水温の組み合わせを求めた。モデルは、容器の水が表面の蒸発で冷却し、水の温度は全体が一様で、内部で熱伝導や対流は起こらないと仮定する。彼

らは周囲の水蒸気圧をいろいろかえて計算し、容器の水が凍結を開始する時間と凍結を終了する時間、すなわち、1章で定義した判定基準 A と B の時間を求めた。図 18 は判定基準 A の場合の結果で、周囲が真空の時の計算結果を分かりやすく描き直したものである。三角形の領域が、ムペンバ現象の起りうる湯温と水温の組み合わせを示している。この図によればかなり広い領域でムペンバ現象が観察されることになる。ただし、計算で求められた、湯温と水温が 0°C に達するまでの時間差は微小であるから、それを実験で検出するには相当の測定精度が必要と予想される。

しかし、このモデルは水温を一様と仮定した、いわば 0 次元モデルである。このモデルで計算された温度は水全体の平均温度とみなすことができるが、このような温度は現実的意味がない。したがって、厳密には 1 章で述べた判定基準 A も B も適用することができない。この研究ノートを執筆している時点では、より現実的な 1 次元モデルが開発されつつある (Vynnycky and Maeno, 2012)。新しいモデルでは、水中の熱伝導だけでなく、水中と水面上の対流、熱放射、および空気と水の熱容量、密度、熱伝導度、潜熱、等の温度依存性をも考慮している。

このような研究によってムペンバ現象の本質が完全に解明されるかどうかはまだ分からぬ。しかし、アリストテレスの『気象論』にも記載された「湯と水凍結逆転現象(ムペンバ現象)」が、今日までの約 2300 年にわたり、いわゆる「近代科学」の外に置かれてきたことの意味も含め(前野, 2008), より深遠で巧妙な研究が企画され実施されることを期待する。

文 献

- Kell, G.S., 1969: The freezing of hot and cool water, Journal of Physics: **37**, 564–565.
 前野紀一, 2008: 「湯と水くらべ」のサイエンス. 雪水, **70**, 593–599.
 Mpemba, E.B. and Osborne, D.G., 1969: Cool ? Physics Education, **4**, 172–175.
 ムペンバ現象研究会, 2008: ムペンバ効果のサイエンス. 雪氷研究大会(2008・東京)講演要旨集, p. 7.
 ムペンバ現象研究会, 2009: ムペンバ現象(湯と水凍結逆転現象)のサイエンス. 雪氷研究大会(2009・札幌)

- 講演要旨集, p. 25.
 ムペンバ現象研究会, 2010: ムペンバ現象（湯と水凍結逆転現象）のサイエンス. 雪水研究大会 (2010・仙台) 講演要旨集, p. 23.
 高橋修平・前野紀一・佐藤篤司・小西啓之・小南靖弘, 2011: 企画セッション「ムペンバ現象（湯と水凍結逆転現象）のサイエンス 2010」報告. 雪水, 73, 46–47.
 Vynnycky, M. and Mitchell, S.L., 2010: Evaporative cooling and the Mpemba effect. Heat Mass Transfer, 46, 881–890.
 Vynnycky, M. and Maeno, N., 2012: Axisymmetric natural convection-driven evaporation of hot water and Mpemba effect, in preparation.
 Vynnycky, M., Mitchell, S.L. and Maeno, N., 2011: Erratum to: Evaporative cooling and the Mpemba effect. Heat Mass Transfer, 47, 863

Verification experiments of Mpemba effect

Norikazu MAENO^{1)*}, Shuhei TAKAHASHI²⁾, Atsushi SATO³⁾,
 Yasuhiro KOMINAMI⁴⁾, Hiroyuki KONISHI⁵⁾ and Satoshi OMIYA⁶⁾

1) Professor Emeritus of Hokkaido University,
Hanakawa Minami 7-2-133, Ishikari, Hokkaido 061-3207

* Corresponding author

2) Kitami Institute of Technology,

Koen-cho 165, Kitami, Hokkaido 090-8507

3) Snow and Ice Research Center, National Research Institute
 for Earth Science and Disaster Prevention,
Suyoshi 187-16, Nagaoka, Niigata 940-0821

4) National Agricultural Research Center Hokuriku Research Center,
Inada 1-2-1, Joetsu, Niigata 943-0193

5) Osaka Kyoiku University,

Asahigaoka 4-698-1, Kashiwara, Osaka 582-8582

6) Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University,
Kita-10, Nishi-5, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-0810

Abstract: Independent verification experiments of Mpemba effect were conducted by members of JSSI at five different universities and research institutes. Their results showed that the Mpemba effect could be observed but it was almost impossible to observe repeatedly even if the same initial temperatures of hot and cool waters and the surrounding environment were set. The difficulty of reproducibility was attributed to the fact that the delicate physical mechanisms directly related to the cooling of water such as heat conduction, evaporation, diffusion, convection, etc. are different in each experimental run because we cannot control them artificially. In case water supercools it appears as if Mpemba effect occurred, but supercooling is accidental and follows no regular physical rules.

(2011 年 8 月 30 日受付, 2011 年 10 月 19 日改稿受付, 2011 年 12 月 3 日受理,
 討論期限 2012 年 7 月 15 日)