

# 水に投じたドライアイスで生じる白煙の正体について

— 氷微粉末(固体)である一証明 —

東大寺学園中・高等学校 松川 利行

## 1. 緒言

ドライアイスは水に入れるだけで、モクモクと白煙が生じる面白さから、初等教育などの教育現場でいろいろ教材化されている<sup>1)</sup>。

「ドライアイス、白煙」あるいは「dryice water」をキーワードにインターネットで調べてみると、国内・国外とも多数検索される。しかし、多くはドライアイスが昇華する特性を生かした面白実験についてのもの、ドライアイスの白煙の正体について、それを究明する目的で実験したものは見当たらない。白煙についての一般的な認識は、CO<sub>2</sub>であるというのは論外で措くとしても、空気中の水蒸気が冷たいドライアイスで冷やされてできた霧(水滴)であるという素朴かつ直感的なものが多い<sup>2)</sup>。

この認識は、教育界においても同じである。たとえば、学習研究社のWEBサイト「学研サイエンスキッズ 科学のなぜなぜ110番」にも、「ドライアイスは温度が非常に低いために、まわりの水蒸気を白い霧にしてしまうのです。これが、ドライアイスを水に入れたときにでるあの白いけむりの正体です。」との解説がされている<sup>3)</sup>。

高校の教育現場にあっても、岩手化学サークルの佐藤琢夫氏は生徒への答として、「この白いもやもやが霧と同じもので、分散媒が二酸化炭素、分散質が水のエアゾールである」と説明している<sup>4)</sup>。

また、同じく佐藤氏が紹介しているが、昭和63年度島根大学の入学試験でも「固体のドライアイスを大量の水の中に入れると白い霧のようなものが発生し、下方へ流れ、水は冷える。“白い霧のようなもの”とは何がどのような状態になったために白いのか。また、“下方へ流れる”のはなぜか。」という問題が出題(3番の間8)されており、入試問題正解(旺文社)の解答には、「ドライアイスの昇華熱のために、空気中の水蒸気が凝縮して水滴となり白い霧のようになる。」となっている<sup>5)</sup>。

仮説実験グループの板倉聖宣氏は、「せっかく蒸発した水蒸気もその冷たいドライアイスのために冷やされて、また小さな水滴の集まりとなり、霧となっ

て目に見えるようになるのです。」と述べている<sup>6)</sup>。

同じく、仮説実験グループの小出雅之氏は、水に入れた場合は水中の泡の段階から白いが、ドライアイスをサラダ油に入れたときは白煙が生じないことから、白煙はCO<sub>2</sub>ではなく水であると述べているが、その状態については言及していない。また、白煙はそのうちに透明な泡になってしまうという現象を報告している。しかし、その理由についてはわからないと述べている<sup>7)</sup>。

日本分析化学専門学校ホームページではサラダ油やアルコールの場合、粘性や熱容量による違いで泡の出方がかわることに言及したのも見られる<sup>8)</sup>。

フリー百科事典ウィキペディア(日本語版)には「ドライアイスを空気中に置くと空気中の水分が凍り白煙が発生する。」と固体を匂わず説明が書かれているが、具体的な証明はない<sup>9)</sup>。その他、色々調べてみたが、ドライアイスを水に入れたとき、白煙がどのようにして生じるのか、またその正体について実証されたという学術文献は見当たらない。

ドライアイスを水に入れたとき発生する白煙を改めて観察してみると、緻密でフワフワとし、触ってみても意外にもサラッとしている。加湿器から生じた水滴(霧)と異なり、むしろ濃塩酸と濃アンモニア水の蒸気から生じる塩化アンモニウムの白煙(個体)に似ていることなどがヒントになり、この白煙の正体は、固体ではないかという仮説をたてその実証を試みた。その結果、間接証明であるが、水の微粉末固体であることがわかった。あわせて、白煙が時間の経過とともに透明になる現象や、溶媒の種類による泡の出方の違いの理由、溶媒の固体微粉末ができたメカニズムについて若干の考察も行なった。

## 2. 実験

### 2.1 冷えたCO<sub>2</sub>ガスを水に通す

図1のようにドライアイスの小片を入れたポリエチレンの袋に細いビニールの管を差し込み、ドライアイスが昇華してできた冷たいCO<sub>2</sub>ガスを、ビニールの管を通じて水中に流した。



図1 昇華したCO<sub>2</sub>ガスを水に通す

CO<sub>2</sub>ガスの温度は測定していないが、昇華時からの温度上昇は極力無いように努めた。

### 2.2 各種溶媒にドライアイスの小片を入れ泡の発生の様子を観察

水および次の試薬について行った。

グループA(各種有機溶媒): 酢酸, 酢酸エチル, アセトン, ジエチルエーテル, ジクロロメタン, ベンゼン, トルエン, ヘキサン, シクロヘキサン。

グループB(アルコール類): メタノール, エタノール, 1-プロパノール, 1-ブタノール, 2-ブタノール, 2-メチル-1-プロパノール, 2-メチル-2-プロパノール(*t*-ブチルアルコール)。

グループC(融解液): *p*-ジクロロベンゼン, ナフタレン。

グループD(粘性溶媒): エチレングリコール, グリセリン, サラダ油, 流動パラフィン。

各試薬は市販のものをそのまま用いた。各種溶媒は適量のビーカー、あるいは試験管にとり、その中にドライアイスの小片を入れて泡の出方を観察した。

溶媒の温度は、普通は室温(約25℃)で行い、場合により加温・冷却した液を使用した。*p*-ジクロロベンゼン、ナフタレンは市販品を加熱し融解液として使用した。結果は、デジタルカメラ(NIKON D200)にて撮影記録した。

## 3. 結果

### 3.1 ドライアイスの昇華で生じた冷たいCO<sub>2</sub>ガスの効果

2.1の実験から、ドライアイスから昇華し発生した冷たいCO<sub>2</sub>ガスをビニール管から速やかに水中に通したが、水中での泡、および水面で白煙は見られなかった。

### 3.2 水にドライアイスを入れた場合

ドライアイスの小片を水に入れると白煙が生じた。小出氏が指摘したように水中にある泡の段階ですでに白いことが観察される<sup>7)</sup>(図2)。したがって、この白煙の発生する場所は水中に置かれたドライアイスの表面でCO<sub>2</sub>の泡が生じるのと同時であることがわかる。

また、容器からこぼれ落ちる白煙の中にもろうそくの炎を入れると消えることから、白煙の正体はCO<sub>2</sub>ガスとともに移動していることがわかる。

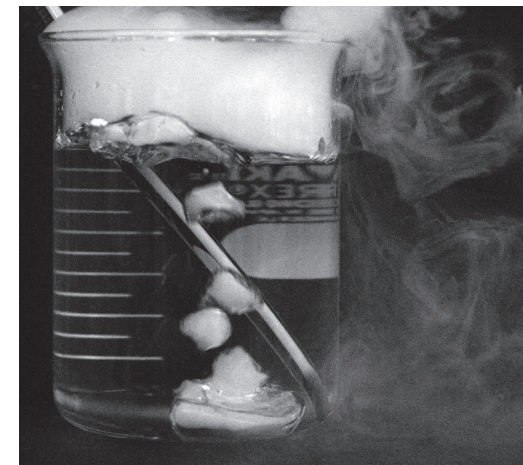


図2 水にドライアイスを入れた場合

### 3.3 種々の溶媒(グループA,B)にドライアイスを入れた場合

試薬溶媒をビーカーあるいは試験管に入れ、水と同様にドライアイスの小片を入れ昇華の様子を観察した。使用した溶媒の温度は酢酸(約40℃)以外は室温である。

結果は、グループAでは酢酸(図3)、ベンゼン(図4)とシクロヘキサン(図5)で白煙が認められたが、その他の溶媒では、泡の出方は非常に激しいが、白煙ではなく透明の泡を出して昇華した。

グループBでは、2-メチル-2-プロパノール(*t*-ブ



チルアルコール)で白煙の発生が認められた(図6)。いずれも液中で泡の発生と同時に白煙となり、外見も水の場合とほぼ同様であった。

メタノール、エタノールはドライアイス投入直後、透明の泡と共にドライアイスが表面に上昇し、激しく昇華した。水面に飛び散ってできたと思われるアルコールの霧が少し白く観察されたが、液中での泡には透明で白煙は認められなかった。

また、プロパノール、*t*-ブチルアルコール以外のブタノールの異性体では全くこの現象は観察されなかった。

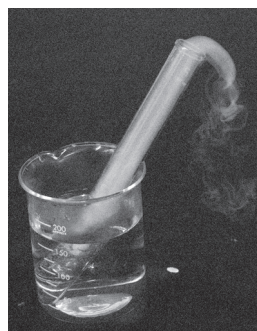


図3 酢酸

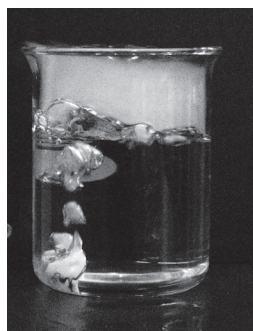


図4 ベンゼン



図5 シクロヘキサン



図6 2-メチル-2-プロパノール

### 3.4 *p*-ジクロロベンゼン、フェノールの融解溶液(グループC)にドライアイスを入れた場合

*p*-ジクロロベンゼン(図7)、ナフタレン(図8)の融解液について行ったところ、外見上は水の場合と同様で濃い白煙が観察できた。ただし、この場合は、生じた白煙がビーカーからこぼれ出て漂う間に、机上で結晶が成長する様子が観察できた。

図7 *p*-ジクロロベンゼン

図8 ナフタレン

## 4. 考察

### 4.1 白煙の正体は溶媒固体であること

実験2.1で示したように、ドライアイスの昇華によって生じる冷たいCO<sub>2</sub>ガスでは、水中、および水面では白煙は生じない。これにより、空気中の水蒸気が冷やされて霧になり白煙ができるという説は否定される。一方、図2で観察されるように、水中でドライアイスの昇華によって生じるCO<sub>2</sub>の気体の泡が出来る瞬間にすでに白煙は生じているということから、白煙の生成はドライアイスの昇華過程に関係していることが示唆される。当初は、水中で白煙が生じるのは、水は強い水素結合を有する特異な物性を持つ溶媒であるので、昇華時にCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oの間に特異な反応が生じるためではないかとも予想した。

しかし、色々な溶媒で試した実験2.2の結果、表1に示したように、水以外でも同様の白煙が生じる溶媒があることが確認でき、白煙の発生には、溶媒

表1 融点と白煙の出現

	物質	融点(°C) <sup>10)</sup>	沸点(°C) <sup>10)</sup>	白煙
A	酢酸	16.7	118	○
	酢酸エチル	-83.6	77.1	
	アセトン	-94	56.5	
	ジエチルエーテル	-116.3	34.6	
	ジクロロメタン	-95	39.75	
	ベンゼン	5.5	80.1	○
	トルエン	-95	110.6	
	ヘキサン	-95 ~ -100	69	
	シクロヘキサン	-6.47	80.7	○
	B	メタノール	-96	64.65
エタノール		-114.5	78.3	
1-プロパノール		-127	87.15	
1-ブタノール		-90	117	
2-ブタノール		-114.7	99.5	
2-メチル-1-プロパノール		-107.89	108	
	2-メチル-2-プロパノール	25.66	82.45	○

の分子量、極性、官能基等との構造的な関連性は認められないことが判明した。そして、これらの、溶媒に共通する性質を考えたところ、融点がドライアイスの昇華点以上にある物質であることを見出した。白煙が起こる条件がドライアイスの昇華温度-79℃以上というだけならば、常温で固体の物質でも加熱して液体にすれば同じ現象が見られるはずであると予想した。

そこで、*p*-ジクロロベンゼン(融点53.5℃、沸点174℃)、ナフタレン(融点80.2℃、沸点218℃)を、それぞれ加熱して融解した液体にドライアイスの小片を入れてみた。そうすると予想通り同様の白煙が生じることが確認された(図7, 8)。

図7にあるように、ビーカーを置いた机上には煙からできた綺麗な結晶が確認できた。融点が常温より高いので、空気中に漂う場合も融解することはないので固体のまま机上に積もり結晶が成長してできたものと考えられる。

以上のように、白煙が生じる溶媒は全て融点がドライアイスの昇華点より高いものであること、さらに、*p*-ジクロロベンゼンのように融点が常温よりも高いものは白煙は融けずにそのまま固体結晶として確認できることから、同様の発生メカニズムと考えられる水の場合も、白煙の正体は溶媒の微粉末固体であると推定できる。ただし、水は融点が0℃と常温より低いので、発生時は固体であっても、空気中を漂う間に融解して霧になるか否かについては、現

時点での実証はできない将来の課題である。しかし、家庭用の加湿器から生じる水滴(霧)と比較して、白煙の様子および感触から、極めて微小な固体粒子であると推測している。塩化アンモニウムの白煙程度の極めて微粉末状態と考えられるので、ほぼ昇華のような状態で気化していくものと予想している。

### 4.2 白煙の泡はやがて透明な泡に変わる理由

小出氏が観察したように<sup>7)</sup>、ドライアイスを入れたら白煙が生じるが、やがて透明な泡になってしまう。直感的には水温の低下が関係すると思われる。

しかし透明な泡を出すようになった水に、別の新しいドライアイスの小片を入れると、その小片からは、再び白煙が生じる。このことから水温の低下は白煙が生じなくなる本質の理由ではないことが分かる。

白い泡が出なくなったドライアイスをよく観察してみると、ドライアイスの表面に氷の皮膜ができています。図9は取り出したドライアイスである。上辺に見えるのは割れた氷の殻の破片である。

この現象については、ベンゼン、シクロヘキサン、2-メチル-2-プロパノールなど白煙が生じる全ての物質で共通に観察できる現象であることが確認できた。一例として図10に、



図9 ドライアイスの表面を覆った氷の皮膜

充分時間の経過した後の2-メチル-2-プロパノールの場合を示す。凍った2-メチル-2-プロパノールの殻で覆われ煙突のように成長した穴からCO<sub>2</sub>ガスの透明な泡が吹き出ているのが観察できる。これは、溶媒が冷えて凝固した殻で覆われてしまったからである。

実は、この状態は、冷たいCO<sub>2</sub>ガスの効果を調べるといって、2.1の実験の理想的な条件に相当する。昇華時に等しい温度でもCO<sub>2</sub>ガスでは白煙は起こらないことを示している。

白煙の泡が、やがて透明な泡に変わる理由は、ド



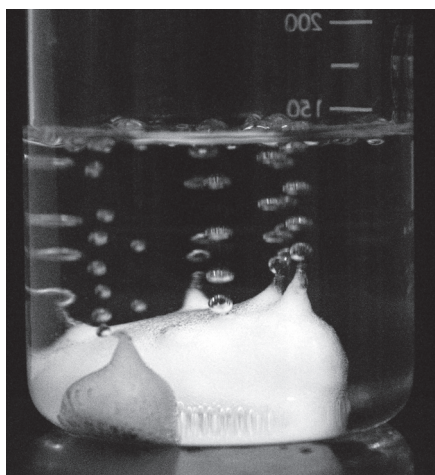


図 10 透明の泡

ライアスの昇華が、殻で覆われ溶媒と直接接しない状態で起るようになるからであると考えられる。

以上より、白煙が生じるには、ドライアスの昇華が生じる瞬間に、ドライアスと溶媒との直接接触が必要であることがわかる。

#### 4.3 粘性のある液体(グループ D)では融点がドライアスの昇華点より高いが、白煙を生じない理由

エチレングリコールの融点は $-12.6^{\circ}\text{C}$ 、グリセリンの融点は $18.07^{\circ}\text{C}$ とドライアスの昇華点より高いが、室温( $25^{\circ}\text{C}$ )でドライアスの小片を入れてみても、白煙ではなく透明な泡が出る(図 11, 12)。しかし、これらの物質も加熱して粘性を落とすと、白煙を生じるようになる(図 13, 14)。

これらの液体は低温では粘性が高いため、 $\text{CO}_2$ の泡がドライアスの周りを取り囲みドライアスが溶媒と直接接触できないからであると考えられる。

同様に、サラダ油や流動パラフィンも粘性が高いため、エチレングリコールなどと同様、透明な泡がゆっくり生じる現象が見られる。しかし、この場合は、温度を上げ粘性を落とした状態にしても、白煙は生じないことを確認した(図 15)。理由は、混合物のためもともと結晶は生じない物質(融点がない)だからだと考える。

このように粘性の高い溶媒での泡の発生の観察からも、ドライアスと溶媒が直接接触することが白煙を生ずる条件であることが追認できる。



図 11 エチレングリコール

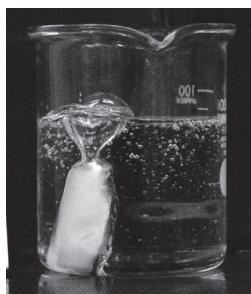


図 12 グリセリン

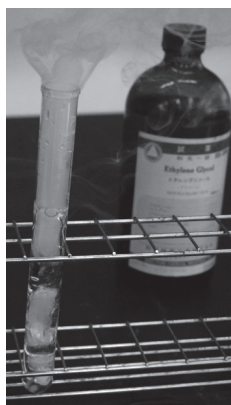


図 13 加熱したエチレングリコール

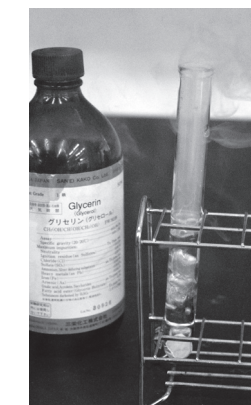


図 14 加熱したグリセリン



図 15 流動パラフィン

#### 4.4 白煙が生じるメカニズムについて

溶媒中の泡の成分は昇華した $\text{CO}_2$ のガスである。ガスの温度は $-79^{\circ}\text{C}$ と低いが、気体の熱容量は小さい。したがって、泡の表面の気体に接している場所で冷やされ水滴ができるという可能性は、水蒸気の凝縮熱<sup>11)</sup>( $40.66\text{ kJ/mol}$ )を考えれば無理がある。しかも、白煙は液中にある泡ですでにできている。生じる泡の成分は $\text{CO}_2$ ガスである。もし、水滴説をとるならば、まず、この $\text{CO}_2$ ガスの泡の中に水

蒸気が存在しなければならない。水が蒸発するにはドライアスの昇華熱と競合する気化熱もあるので、瞬時に如何ほどの水蒸気が泡の中に発生するのだろうか。モクモクと生じるあの白煙ができる量があるとはとても考えにくい。

今回、白煙が生じる必要条件として、ドライアスが昇華する瞬間はドライアス表面に直に溶媒が接触していなければならないことを確認した。

ドライアスの昇華熱<sup>11)</sup>は $25.23\text{ kJ/mol}$ と大きい。このエネルギーは周りの溶媒からしか提供できない。溶媒は熱を奪われ温度が下がるが、融点がドライアスの昇華点 $-79^{\circ}\text{C}$ より高い場合は、凝固熱(水の場合は<sup>11)</sup>、 $6.01\text{ kJ/mol}$ )も提供し自身は凝固する。凝固した物体は $\text{CO}_2$ の泡の中に砕け散る。これが白煙ができるメカニズムであると考えている。ドライアスの昇華に凝固熱を利用するには融点がドライアスの昇華点より高い温度の溶媒と直接接触していなければならないのである。凝固熱も提供するので、白煙が生じる時のドライアスの昇華速度は速い。泡の中に飛び散った固体の大きさは、白煙の様子から判断して、アンモニアと塩化水素が反応してできた塩化アンモニウムの白煙に匹敵する大きさだろうと推測する。

液温の低下とともに溶媒の凝固物の殻ができ、溶媒との接触が妨げられるようになると、昇華熱を供給する能力が少なくなると考えると、泡の出は少なく透明になる現象と合致する。

一方、融点がドライアスの昇華点 $-79^{\circ}\text{C}$ より低い溶媒の場合には、昇華熱の対価として溶媒が単に冷やされるだけなので、泡の出方は、溶媒の対流と熱容量だけに係り、ほぼ $\text{CO}_2$ ガスだけの透明な泡になる。

白煙が生じる場合、白煙の量から推測される溶媒凝固物の量は、通常の蒸発から生じると考えられる量をはるかに超えている。これは、ドライアスの昇華熱を供給するために大量の水が凝固させられるからであると考えられる。また、生じた白煙が霧のようにベトつかないのは固体であると考えられる。この固体は極めて小さいものと考えられるので、質量に対する表面積の大きさから考えると、消えるときには液体を経ずば昇華に近い状態で水蒸気と化すのではないかと推定している。

## 5. 結論

水だけでなく融点がドライアスの昇華点以上の溶媒全てで白煙が生じることから、ドライアスを水に入れた時に生じる白煙の正体も溶媒の水が凝固してできた固体粉末であると推定している。

また、推測される発生メカニズムからも凝固固体であるとする白煙の発生実体に良く符合する。

この証明法は、学校現場にもある器具・薬品だけで簡単にできるものである。文献データと現象観察結果を組み合わせることにより、目に見えないマイクロな世界の現象を論理的に考えさせる良いモデル実験として高校化学で教材化できるのではないかと考えている。

なお、本内容は奈良県高等学校理化学会会報に発表したものである<sup>12)</sup>。

#### 参考文献

- 1) 板倉聖宣, 藤沢千之, ドライアイスであそぼう, 国土社, 1990.
- 2) <http://oshiete1.goo.ne.jp/qa646456.html> (2008年9月1日現在)
- 3) 学研サイエンスキッズ, 科学なぜなぜ 110 番 <http://kids.gakken.co.jp/kagaku/110ban/text/1480.html> (2008年9月1日現在)
- 4) 佐藤琢夫, ドライアスの化学 <http://www8.plala.or.jp/grasia/co2chemi.htm>. (2008年9月1日現在)
- 5) 佐藤琢夫, 理科教室 1992, 446, 68.
- 6) 板倉聖宣, たのしい授業 1983, 5, 104.
- 7) 小出雅之, たのしい授業 1998, 200, 163.
- 8) <http://www.bunseki.ac.jp/naruhodo/jugyou25.html> (2008年9月1日現在)
- 9) <http://ja.wikipedia.org/wiki/ドライアイス> (2008年9月1日現在)
- 10) 化学辞典, 第1版, 東京化学同人, 1994.
- 11) 化学便覧(基礎編), 改訂3版, 日本化学会編, 丸善.
- 12) 松川利行 奈良県高等学校理化学会会報 2008, 47, pp. 13-17.