

# 水に投じたドライアイスで生じる白煙について— 氷微粉末（固体）である証明

東大寺学園中・高等学校 松川利行

ドライアイスを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(固体)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るメカニズムについて若干の考察も行った。

キーワード：ドライアイス 二酸化炭素 昇華 白煙 固体 水 氷 水蒸気 昇華熱 凝縮熱

## 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が、ドライアイスが昇華する特性を生かした面白実験の内容が多い。しかし、ドライアイスの白煙が何なのかについては、それを究明する目的で実験したものは見当たらない。白煙についての認識は、空気中の水蒸気が冷やされてできた水滴であるという素朴かつ直感的な見解が一般的であるようである<sup>2)</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>3)</sup>。

また、同じく佐藤琢夫が紹介しているが、昭和 63 年度島根大学の入学試験で出題(3 番の問 8)されており、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>4)</sup>。

仮説実験グループの板倉聖宣は、「せっかくながら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、また小さな水滴のあつまりとなり、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>5)</sup>。

同じく、仮説実験グループの小出雅之は、水に入れた場合は水中の泡の段階から白いが、ドライアイスサラダ油を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>6)</sup>。

日本分析化学専門学校の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>7)</sup>。

ウキペディア百科事典には「ドライアイスを入れたときに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>8)</sup>。その他、色々調べてみたが、ドライアイスを入れたとき、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。

## 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。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。



図 1 昇華したCO<sub>2</sub>ガスを水に通す

## 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

水および下記試薬について行った。

グループ A: 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: 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: *p*-ジクロロベンゼン, ナフタレン

グループ D: 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。各種溶媒は適当量ビーカー, 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 °C)で行った。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, NIKON D200 にて撮影した。

## 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>ガスをビニール管を通じ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い。

### 3.2 水にドライアイスを入れた場合

ドライアイスを入水に入れると白煙が生じる。小出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



図2 水にドライアイスを入れた場合

観察される<sup>6)</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入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。

### 3.3 種々の溶媒にドライアイスを入れた場合

グループ A, グループ B の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 °C)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, 液中での泡には白煙は認められなかった。



図3 酢酸



図4 ベンゼン

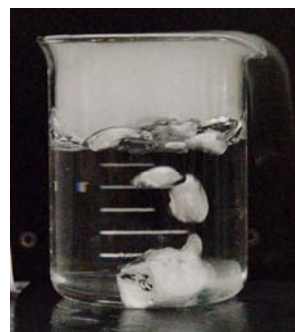


図5 シクロヘキサン



図6 *t*-ブチルアルコール

また, プロパノール, *t*-ブチルアルコール以外のプ

タノールの異性体では全くこの現象は観察されないの  
で、メタノール、エタノールのこの白煙は問題にしてい  
る白煙とは別のものであると考える。

### 3.4 p-ジクロロベンゼン、フェノールの融解溶液の場合

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床を漂う間に、床で再  
結晶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  
予想をした。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  
る溶媒があることを確認でき、白煙の発生には、溶媒

表 1 融点と白煙の出現

|   | 物質                 | 融点 <sup>9)</sup><br>(°C) | 沸点 <sup>9)</sup><br>(°C) | 白煙<br>出現 |
|---|--------------------|--------------------------|--------------------------|----------|
| 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<br>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~<br>-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                     | 97.15                    |          |
|   | 1-ブタノール            | -90                      | 117                      |          |
|   | 2-ブタノール            | -114.7                   | 99.5                     |          |
|   | 2-メチル-1-<br>プロパノール | -                        | 108                      |          |
|   | 2-メチル-2-<br>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 °C  
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。

そこで、p-ジクロロベンゼン(融点 53.5 °C、沸点  
174°C)、ナフタレン(融点 80.2 °C、沸点 218°C)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。予想通り同様の白煙が生じることが確認  
された。(図 7)(図 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る。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っ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として確認できることから、白煙の生成メカニズムは同様と考えられる水の場合も、溶媒の微粉末固体であると考え。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、空气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。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消滅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

小出雅之が観察したように<sup>6)</sup>、ドライアイスを入れたらと白煙が生じるが、やがて透明な泡になってしまう。これには温度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、泡の発生時間は短い再び白煙が生じる。このことから水温の低下が白煙が生じない本質の理由ではないことが分かる。



図9 ドライアイスの表面を覆った氷の皮膜

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。

一例として図10に、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、2.1の実験の理想的な条件に相当する。白煙の泡が、やがて透明な泡に変わる理由は、ドライアイスの昇華が、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、ドライアイスの昇華が

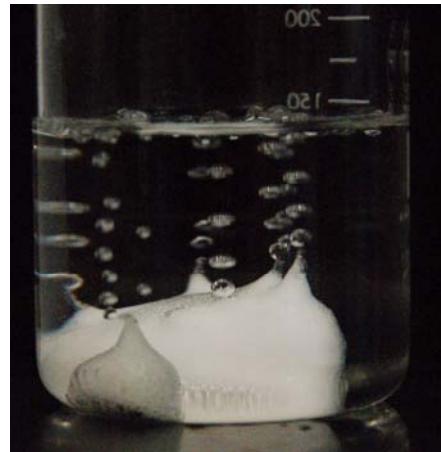


図10 透明の泡

生じる瞬間に、ドライアイスと溶媒との直接接触が必要であることがわかる。

#### 4.3 粘性のある液体では融点がドライアイ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℃、グリセリンの融点は18.07℃とドライアイスの昇華点より高いが、室温(25℃)でドライアイスの小片を入れてみても、白煙



図11 エチレングリコール



図12 グリセリン

ではなく透明な泡が出る。(図11, 図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)(図14)。これは、低温ではこれらの液体は粘性が高いため、CO<sub>2</sub>の泡がドライアイスの周りを取り囲み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、混合物のため結晶は生じないので、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。

このように粘性の高い溶媒での観察からも、ドライアイスと溶媒が直接接触することが白煙を生ずる条件で

あることが確認できる。



図 13 加温した  
エチレングリコール



図 14 加温したグリセリン

#### 4.4 白煙が生ず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 $-79\text{ }^\circ\text{C}$ と低い。ガスの熱容量は小さい。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>10)</sup> ( $40.66\text{ kJmol}^{-1}$ )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。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イスの昇華熱と競合する気化熱もいるので、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、ドライアイスが昇華する瞬間はドライアイ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。

ドライアイスの昇華熱<sup>10)</sup>は $25.23\text{ kJmol}^{-1}$ 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、融点がドライアイスの昇華点 $-79\text{ }^\circ\text{C}$ より高い場合は、凝固熱(水の場合は<sup>10)</sup>,  $6.01\text{ kJmol}^{-1}$ )も提供し自身は凝固する。凝固した物体は $\text{CO}_2$ の泡の中に碎け散る。これが白煙ができる理由であると考えている。ドライアイスの昇華に凝固熱を利用するには融点がドライアイ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イ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り、泡の出は少なく透明になると考えられる。

一方、融点がドライアイスの昇華点 $-79\text{ }^\circ\text{C}$ 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関係し、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、生じる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、ドライアイ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べつ付かないのは固体であるからであろう。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

白煙の正体は液体が凝固してできた固体粉末であると推定しているが、その根拠は、白煙が生じる溶媒は全て融点がドライアイスの昇華点以上であるということである。

以上の結果より、ドライアイスを入れたとき生じる白煙は微粉末固体であると考えられる。観察される白煙の実体に良く符合する。以上より、水に入れたドライアイスから生じる白煙は、氷の微粉末であると推定できる。

なお、この証明法はどこの学校現場にもある器具だけで簡単にできるもので、現象観察結果と文献データを組み合わせることにより、ミクロな現象を論理的に考えさせるモデル実験として高校化学で使えるのではないかと考えている。

## 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://oshietel.goo.ne.jp/qa646456.html>  
(2008年1月21日現在)
- 3) 佐藤琢夫, ドライアイスの化学  
<http://www8.plala.or.jp/grasia/co2chemi.htm>.  
(2008年1月21日現在)
- 4) 佐藤琢夫, 理科教室 1992, 446, 68.
- 5) 板倉聖宣, たのしい授業 1983, 5, 104.
- 6) 小出雅之, たのしい授業 1998, 200, 163.
- 7) <http://www.bunseki.ac.jp/naruhodo/jugyou25.html>.  
(2008年1月21日現在)
- 8) <http://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%89%E3%83%A9%E3%82%A4%E3%82%A2%E3%82%A4%E3%82%B9>.  
(2008年1月21日現在)
- 9) 化学辞典, 第1版, 東京化学同人, 1994.
- 10) 化学便覧(基礎編), 改訂3版, 日本化学会 編, 丸善, 1984.