



KITA SANGYO

炭酸飲料における温度と内圧の関係（理論計算の一考察）

（付録） 500ml 缶ビールの温度と内圧

発泡清酒、ビール、シャンパンについて、その内圧は保管温度によりその内圧は大きく変化するが、どの程度となるのか、また、たとえば 3GV の製品を得たい(0°C、1atm 下の値) が充填環境は 10°C であり、この場合充填圧はどの程度であるべきか、ある温度での内圧値より製品の GV はいくらに設定されたものであったか等、理論計算で予測しておきたい。

温度変化した密閉容器内の圧力を予測したり、測定圧力値より設定 GV 値を予測する場合、ここでは温度による「液及びガスの体積変化」と「液の気化、液化(飽和蒸気圧)」、「液中への溶存ガス量変化」について下記 I ~ III の仮定のもとで算出する。なおここで用いる気体の法則等は以下のものを用い、容器の温度変化による容積変化は無視できるものとする。(各温度での特性値等は後述する。)

内容液の特性……	液の体膨張率 β_w, β_e 、ガス溶解度 $F(t)$ 、飽和蒸気圧 $P_v(t)$ (水 P_w 、エタノール P_e)
容器の設計値……	全容積 $V_o (=V_l+V_h)$ 、 $(V_l=V_w+V_e)$
充填液の設計値……	温度 0°C 時 3.5GV でアルコール度 7%、液量 330ml (など)
ボイルの法則……	$P \cdot V_h = P' \cdot V_h'$ (P, P' : 圧力 V_h, V_h' : 空隙容積)
シャルルの法則……	$V_g(t) = V_g(0) \cdot (1+t/273)$ $V_g(t)$: t°C 時ガスの体積
ヘンリーの法則……	ガスの溶解量 $F(t)$ は圧力に比例する $F(t) \propto P$ (酒、ビールへの N_2 、 O_2 、 CO_2 の各温度での溶解量 $F(t)$ 不明のためここでは水での溶解量 $F(t)$ のデータ(グラフ例参照)をもちいる。)
気体の状態方程式……	$P \cdot V_h = N_1 \cdot R \cdot T$ (N_1 : 空隙中のモル数 T : 絶対温度 °K R : 気体定 0.082atm·ℓ°K)

I. 容器中のガス成分は内容液の気化した蒸気成分(水とエタノールの蒸気成分とし、内容液の量は空隙の飽和蒸気圧以上に十分にある)・計算例は下記 II. 参照)、空気成分(N_2, O_2 のみで組成比 8:2)、付加ガス(ここでは CO_2)の 3 種とし液と化学反応等しないとする。(例えば O_2 の場合内容物を酸化したり、容器壁面等を透過して経時でなくなる可能性があるが、ここでは反応、透過等なしとする。)

II. 各ガス成分での環境温度 t と内圧 $P(t)$ の関係については内容液の蒸気成分を $P_v(t)$ (ここでは飽和蒸気圧を用いる) と空気成分 $P_a(t)$ と炭酸ガス成分 $P_{CO_2}(t)$ の和

$$P(t) = P_v(t) + P_a(t) + P_{CO_2}(t)$$

として表される。以下に各分圧を求めた。



KITA SANGYO

水とエタノールの蒸気成分の分圧 $P_v(t)$ ・・・水とエタノール混合物の各温度での飽和蒸気圧資料は見当たらないため、ここでは水とエタノールの各温度(表の①参照)での体膨張分を加算した量(④、⑧、⑫)を求めその割合(度数 C_e で ⑤、⑨、⑬参照)の算出を行い、混合物蒸気圧を $P_v = \{P_e \cdot C_e + P_w \cdot (100 - C_e)\} / 100$ とし P_v (⑦、⑪、⑮)を算出する。

気化による内容液減量例・・・ビール 500ml 缶 80°C 空際 $V_h(80) = 5.13\text{ml}$ 時(⑨)の水蒸気圧 P_w (⑪)は 0.443atm ($0.468 \times (100 - 5.26) / 100$)、エタノールの蒸気圧 P_e (⑫)は 0.057atm これに対応する空隙中のそれぞれの重量は

$$P \cdot V_h = N_1 \cdot R \cdot T = (w/W) \cdot R \cdot T \quad W = 18(\text{水}), 50(\text{エタノール})\text{より}$$

$$\text{水では} \quad 0.443 \cdot 0.00513 = (w/18) \cdot 0.082 \cdot (273 + 80) \quad w = 1.41\text{mg}$$

$$\text{エタノールでは} \quad 0.057 \cdot 0.00513 = (w/50) \cdot 0.082 \cdot (273 + 80) \quad w = 0.51\text{mg}$$

ビール 500ml 中(約 500g)の水量 V_w を 475g、エタノール量 V_e を 25g とすると上記

気化量(1.41mg, 0.51mg)は液の減量としては無視できる。

CO₂成分の分圧 $P_{CO_2}(t)$ ・・・充填時付加された CO₂ のモル数は環境温度が変化しても変わらないこととヘンリーの法則を適用して環境温度に対する分圧を求める。

分圧 P_{CO_2} は N_1 を空間のモル数、 N_2 を 1kg(≒ 1ℓ)当たりの水に溶解するモル数として

$$P_{CO_2} \cdot V_h(t) = N_1 \cdot R \cdot T \quad (R: 1(\text{気圧}) \times 22.4(\text{ℓ}) / 273(\text{°K}))$$

$$P_{CO_2} \cdot F(t) = N_2$$

GV 値としては $t = 0^\circ\text{C}$ 時での 1リットル(1kg)中のガス量であり $22.4 \cdot P_{CO_2} \cdot F(0)$ で表される。

今全モル数 N は $N = N_1 + N_2 \cdot V_l = \text{一定}$ ($t = 0 \sim 80^\circ\text{C}$ この時の V_l は重量表示)

より

$$P_{CO_2}(0) \cdot F(0) = (N - N_1) / V_l(0)$$

$$P_{CO_2}(t) \cdot V_h(t) = \{N - P_{CO_2}(t) \cdot F(t) \cdot V_l(t)\} \cdot R \cdot T \quad (\text{重量表示では } V_l(t) \text{ は一定})$$

$$P_{CO_2}(t) \cdot \{V_h(t) + F(t) \cdot V_l(t)\} \cdot R \cdot T = N \cdot R \cdot T$$

$$P_{CO_2}(t) = N \cdot R \cdot T / \{V_h(t) + F(t) \cdot V_l(t)\} \cdot R \cdot T$$

となる。

空気成分 $P_a(t)$ ・・・ P_a は容器内全エア量(エアマスターで測定)を $HA(0^\circ\text{C}, 1\text{atm 下})$ とすると

$$P_a(t) = HA(1 + t/273) / V_h(t)$$

で与えられる。成分 N_2, O_2 についての水への溶解度は CO_2 に比べ表の②に示すごとく大幅に小さい、また、充填、密封時 N_2, O_2 を CO_2 と置換する場合その分圧(空気分圧 P_a)は非常に小さく、その結果初期溶解空気量も非常に小さく N_2, O_2 の全量は無視でき、昇温による圧力 UP は下記参考例のごとく無視出来る。(CO₂ 置換がなく、大気圧下で充填される初期 $P_a(10^\circ\text{C}) = 1\text{atm}$ のような場合は昇温による圧力アップは無視できないが、またこのような場合の正確な圧力計算は上記 P_{CO_2} を求める場合と同様な手法で P_{N_2}, P_{O_2} を求める。)

空気成分の参考例……空隙 21ml 中とビール 500ml 中のエア量の合計が HA として測定され 0°C 1atm 時 1ml であった場合、ビール中に幾分かの HA が溶けているから空隙の空気分圧 P_a は $1/21=0.0476\text{atm}$ 以下である。

80°C になった場合でエアがすべて空隙中にある(溶存エアなし)とした場合、ボイル・シャルルの法則よりの計算例としては

$$0^\circ\text{C時 } P_a \text{ は } HA \div V_h(0) = 1/21 = 0.0476\text{atm}$$

$$80^\circ\text{Cエア容積 } V_g(80) = 1 + 80/273 = 1.293\text{ml} \quad \text{空隙は } 5.13\text{ml}$$

$$80^\circ\text{C時の } P_a \text{ は } 0.0476 \cdot 1.293 \cdot 21/5.13 = 0.252\text{atm}$$

でありこのような場合の P_a は小さすぎ無視できる。

Ⅲ. アルコール飲料の液量は水とエタノールの混合物とし、混合物液量は各単体液量の和とする。(実際には混合すると単体の和より少なくなるようである。)

水、エタノールの各液量は

$$V_w(t) = V_w(20) \cdot \{1 + 0.21 \cdot 10^{-3} \cdot (t-20)\}$$

→この式を使用せずここでは理科年表に記載の温度と密度の数値を利用する。

$$V_e(t) = V_e(20) \cdot \{1 + 1.08 \cdot 10^{-3} \cdot (t-20)\}$$

上記Ⅰ～Ⅲの仮定に従い、下記の3種の炭酸飲料(0°C、1atm 下の値)について、

発泡清酒	3.5GV	AL.7%	330ml	満量 349ml
ビール	3 GV	AL.5%	500ml	満量 521ml
シャンパン	5.5GV	AL.13%	750ml	満量 777ml

0°C、10°C、20°C……70°C、80°Cの各温度について計算した結果を別表に示した。

以上

(11.12.24. きた産業 企画開発 G. 山本利夫)

炭酸飲料における・・・付属表

11.09.17.

①	温度 t (°C)	0	10	20	30	40	50	60	70	80		
②	溶解度 F CO ₂ (×10 ⁻² mol/kg)	0.07680	0.05290	0.03900	0.02970	0.02400	0.02000	0.01700	0.01470	0.01300	資料1	
②'	O ₂	0.00219		0.00138		0.00103		0.00085		0.00080	資料1	
②''	N ₂	0.00107		0.00071		0.00054		0.00045		0.00043	資料1	
③	飽和蒸気圧 水 P _w (atm)	0.006	0.012	0.023	0.042	0.073	0.122	0.197	0.308	0.468	理科年表 水の蒸気圧	単位 Pa
③'	エタノール P _e (atm)	0.017	0.032	0.058	0.103	0.176	0.289	0.461	0.712	1.068	理科年表 化合物の蒸気圧	mmHg
④	(発泡清酒) V _w 水 (ml)	306.9	306.94	307.40	308.19	309.26	310.57	312.09	313.83	315.76	理科年表 水の密度 330*0.97*0°C水密度/t°C水密度	
④'	(容積V _I =330ml C _e =7%品) V _e エタノール (ml)	23.1	23.35	23.60	23.85	24.10	24.35	24.60	24.85	25.10	理科年表 20°C体膨張率 β=1.08*10 ⁻³ *t	
④''	(容器V _O =349ml) 総量V _I (ml)	330	330.29	331.00	332.04	333.35	334.91	336.69	338.67	340.85	f(x)=V _w +V _e	
⑤	度数C _e (%)	7	7.08	7.13	7.18	7.23	7.27	7.31	7.34	7.36	f(x)=V _e /V _I *100	
⑥	空隙V _h (ml)	19	18.71	18.00	16.96	15.65	14.09	12.31	10.33	8.15	f(x)=349-V _I	
⑦	飽和蒸気圧P _v 度数分和	0.00677	0.01342	0.02550	0.04638	0.08045	0.13414	0.21630	0.33765	0.51216	f(x)=[C _e *P _e +(100-C _e)*P _w]/100	
⑧	(ビール) V _w 水 (ml)	475	475.07	475.78	477.00	478.65	480.67	483.04	485.72	488.71		
⑧'	(容積 5%500ml) V _e エタノール (ml)	25	25.27	25.54	25.81	26.08	26.35	26.62	26.89	27.16		
⑧''	(容器521ml) 総量V _I (ml)	500	500.34	501.32	502.81	504.73	507.02	509.66	512.61	515.87		
⑨	度数C _e (%)	5	5.05	5.09	5.13	5.17	5.20	5.22	5.25	5.26		
⑩	空隙V _h (ml)	21	20.66	19.68	18.19	16.27	13.98	11.34	8.39	5.13		
⑪	飽和蒸気圧P _v 度数分和									0.49956		
⑫	(シャンパン) V _w 水 (ml)	652.5	652.59	653.57	655.25	657.51	660.29	663.54	667.23	671.33		
⑫'	(容積 13%750ml) V _e エタノール (ml)	97.5	98.55	99.61	100.66	101.71	102.77	103.82	104.87	105.92		
⑫''	(容器777ml) 総量V _I (ml)	750	751.14	753.18	755.90	759.22	763.06	767.36	772.10	777.25		
⑬	度数C _e (%)	13	13.12	13.23	13.32	13.40	13.47	13.53	13.58	13.63		
⑭	空隙V _h (ml)	27	25.86	23.82	21.10	17.78	13.94	9.64	4.90	-0.25		
⑮	飽和蒸気圧P _v 度数分和									0.54978		
⑯	空気圧 Pa 発泡清酒 HA=1ml品 =3ml	0.0526 0.1579	0.0554 0.1662	0.0596 0.1789	0.0654 0.1963	0.0733 0.2198	0.0840 0.2519	0.0991 0.2973	0.1216 0.3649	0.1587 0.4760	Pa=HA(1+t/273)/V _h (t)	#NAME?
⑰	空気圧 Pa ビール HA=1ml HA=3ml	0.0476 0.1429	0.0502 0.1505	0.0545 0.1636	0.0614 0.1841	0.0705 0.2114	0.0846 0.2539	0.1076 0.3227	0.1498 0.4493	0.2521 0.7562		
⑰'	空気圧 Pa シャンパン 1ml 3ml	0.0370 0.1111	0.0401 0.1203	0.0451 0.1352	0.0526 0.1578	0.0645 0.1935	0.0849 0.2546	0.1265 0.3796	0.2564 0.7692	- -		
⑱	炭酸ガス分圧 P _{co2}										N=P _{co2} (0)*{V _h (0)+F(0)*V _I (0)*R*T}/(R*T)	
	発泡清酒 3.5GV 全N数 0.0530 mol	2.025	3.892		6.214		8.745		11.593		P _{co2} (t)=N*R*T/{V _h (t)+F(t)*V _I (0)*R*T}	
	ビール 3.0GV 0.0686	1.744	3.376		5.43		7.695		10.273			
	シャンパン 5.5GV 0.1880	3.197	6.217		10.057		14.348		-			



KITA SANGYO

(付録) 500ml 缶ビールの温度と内圧

以下に予測値算出の一例を示す。

内容液の特性・・・ビール、酒等混合物の各温度での特性値としては、水とエタノールの体膨張率、蒸気圧を利用し値はそれぞれの割り合い比の合計とする。

混合物の体積はそれぞれの体積の和より少なくなるようであるがこも単純和に近似する。混合物蒸気圧は各 100%値の面積比の和とする。

ガス溶解度については水についての値を用いる。この時溶液とガスの化学変化はないものとする。

体膨張率・・・水 0.21×10^{-3} エタノール 1.08×10^{-3}

ガス溶解度・・・別表 1 気圧時の各温度での溶解量 $F(t)$ (モル/kg)

蒸気圧・・・別表 液は十分にあり蒸気圧は空隙量変化でも一定。温度で決まる。

CO₂ 付加量・・・充填時付加、密封された CO₂ 量 (モル量) は温度変化しても一定。

以上の仮定で内圧 P は

$$P = P_a + P_v + P_{CO_2} \quad (P_a: \text{空気分圧} \quad P_v: \text{充填液蒸気分圧} \quad P_{CO_2}: \text{炭酸ガス分圧})$$

$$P_{CO_2} = n \cdot R \cdot T \quad (n: \text{空間の CO}_2 \text{ モル数} \quad R: 1 \text{ (気圧)} \times 22.4(l)/273(^{\circ} K)$$

設計時 CO₂ モル数

20℃水 1k g に溶ける CO₂ 量は別表より $F(20) = 0.039$ モル/kg である。



KITA SANGYO

ガスとした場合の体積は $0.039 \times 22.4 \cdot (1 + 20/273) = 0.9376$ ℓ となる。水 1 kg (約 1ℓ) に対して約 0.9376 ℓゆえ 3GV の為には分圧 P_{CO_2} は

$$P_{CO_2} = 3 / 0.9376 = 3.2 \text{ atm}$$

必要である。液中に存在するモル数は $3.2 \times 0.039 = 0.1248$ モル/kg となる。

空間に存在する CO₂ のモル数は $P \cdot V_H = n \cdot R \cdot T$ より

$$3.2 \times V_H(20) = n \times 0.082 \times 293 \rightarrow n = 0.1332 \cdot V_H(20) \text{ モル となる。}$$

よって設計時 CO₂ の全モル数は $0.1248 \cdot V_L(20) + 0.1332 \cdot V_H(20)$ となる。

次に各液温 $t^\circ\text{C}$ 時の分圧 P_{CO_2} は

$$P_{CO_2} \cdot V_H = n \cdot R \cdot T \quad n = \text{CO}_2 \text{ 全モル数} - P_{CO_2} \cdot F(t) \cdot V_L \quad V_L: \text{液量}$$

であたえられる。

以下にビール 500ml 缶の各温度に対する特性値を下表に示し、内圧 $P(t)$ を算出する。(ビール 500ml は水 0.5kg と同等とする。)

水、エタノールの 体膨張と 20°C でのモル数は

$$VW(t) = VW(0) \cdot (1 + 0.21 \cdot 10^{-3} t) \quad VE(t) = VE(0) \cdot (1 + 1.08 \cdot 10^{-3} t)$$

$$VH(t) = VO(t) - \{VE(t) + VW(t)\}$$

$$20^\circ\text{C 時設計値} \quad \{VE(20) + VW(20)\} = 0.5 \text{ (ℓ)} \quad VE(20) / \{VE(20) + VW(20)\} = 0.05$$

$$VO(0 \sim 80) = 0.521 \text{ (ℓ)} \rightarrow VH(20) = 0.021 \text{ (ℓ)} \quad 3GV(20)$$

$$\text{とすると } VW(20) = 0.5 \times 95/100 = 0.475 \quad VE(20) = 0.5 \times 5/100 = 0.025 \text{ (ℓ)}$$

$$\text{CO}_2 \text{ モル数は液中 3GV より } \rightarrow 1.5 \text{ (ℓ)} \quad 1.5 / \{22.4 \cdot (1 + 20/273)\} = 0.0624 \text{ モル}$$

表 1. ビール 500ml 缶の各温度に対する特性値

温度 $t^\circ\text{C}$ ($^\circ\text{K}$)	0 (273)	20 (293)	40 (313)	60 (333)	80 (353)
水量 VW (ℓ)	0.473	0.475	0.477	0.479	0.481
エタノール量 VE (ℓ)	0.024	0.025	0.026	0.026	0.027
空隙量 VH (ℓ)	0.024	0.021	0.018	0.016	0.013
アルコール度 C (%)	4.8	5.0	5.2	5.2	5.3
エタノール蒸気圧 Pe (atm)	0.017	0.058	0.176	0.461	1.068
水蒸気圧 Pw (atm)	0.006	0.023	0.073	0.197	0.468
エタノール蒸気圧比 $C \cdot Pe$	0.0008	0.0029	0.004	0.024	0.057
水蒸気圧比	0.0057	0.0219	0.069	0.187	0.443
溶解度 $F(\text{CO}_2)$ (mol/kg)	0.0768	0.039	0.024	0.017	0.013
F(O ₂)	0.0022	0.0014	0.0010	0.0008	0.0008
F(N ₂)	0.0011	0.0007	0.0005	0.0004	0.0004

次に CO₂ の全モル数については 500 ml 液中では記述の 0.0624 モル であり
 空隙中では $P_{CO_2} \cdot V_H(20) = n \cdot R \cdot T$ で $3.2 \cdot 0.021 = n \cdot 0.082 \cdot (273 + 20)$ より
 0.0028 モル よって 缶内 CO₂ 全モル数は 0.0624 + 0.0028 = 0.0652 モル となる。
 これより液中には空隙中の 2 2 倍(=0.0624/0.0028)の CO₂ が存在すると言える。

$P_{CO_2}(t)$ 値については 全温度域でモル数が一定で
 液中 CO₂ 量 + 空隙中 CO₂ 量 = $0.5 \times P_{CO_2}(t) \times F(t) + P_{CO_2}(t) \times V_H(t) / R \cdot T = 0.0652$ モル
 より
$$P_{CO_2}(t) = 0.0652 \cdot R \cdot T / \{0.5 \cdot F(t) \cdot R \cdot T + V_H(t)\}$$
 となる。

次に $P_a(t)$ については 液充填時の量としてエアータスターでの測定値を利用する。
 缶内総量として常温下で 1 ml 以下が望ましいとされている。成分 O₂, N₂ につい
 てみると 0.2 ml と 0.8 ml である。上記表の特性値より P_{CO_2} を求めた既述の方
 法と同様に $P_a(t)$ を O₂ と N₂ の分圧値の和として求めるがここでは概算値として
 0 °C 1atm 下で 空隙中 1ml、各温度で液には溶け込まない(幾分か溶け込むとそ
 の分内圧は下がるが) として以下の式より求める。

$P \cdot V_H(t) = n \cdot R \cdot T$ $n = 0.001/22.4$
 より結果は下表となる。

表 2. 各温度での各成分の分圧と全圧

温度 t °C (T ° K)	0 (273)	20 (293)	40 (313)	60 (333)	80 (353)
$P_v(t)$ (atm)	0.0065	0.0248	0.073	0.211	0.500
$P_a(t)$ (atm)	0.0416	0.0511	0.0637	0.0762	0.0994
$P_{CO_2}(t)$ (atm)	1.65	3.20	5.13	7.18	9.38
全圧 P(= $P_a + P_v + P_{CO_2}$)	1.66	3.28	5.26	7.47	10.07
参考) ゲージ圧 P_{CO_2} (kg/cm ²)	0.67	2.27	4.27	6.38	8.66
ゲージ圧 P (kg/cm ²)	0.68	2.36	4.40	6.68	9.37

(ゲージ圧 P(kg/cm²) は (Patm-1) × 1.033 で得る)

上記表より

- ・ 温度に対して 液→蒸気 となる P_v の昇圧割合が最も大きい
 (アルコール度が高い程、また温度が高い程割合は大きい)
 - ・ CO₂ に対しては昇温で 液中よりガスの供給 となり昇圧は中程度
 - ・ 液へのガスの出入りがなかった P_a の昇圧割合が最も小さい
- となる。

以 上