

シャンパン (10 点)

警告：過度の飲酒は健康を害し、法定年齢未満の飲酒は禁止されています。

シャンパンはフランスのスパークリング・ワインである。糖分の発酵により、瓶内で二酸化炭素 (CO_2) が発生する。液相の CO_2 モル濃度 c_ℓ と気相の分圧 P_{CO_2} は、ヘンリーの法則として知られる $c_\ell = k_H P_{\text{CO}_2}$ の関係にある。 k_H はヘンリー一定数と呼ばれる。

データ

- ・ シャンパンの表面張力 $\sigma = 47 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$
- ・ 液相の密度 $\rho_\ell = 1.0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
- ・ $T_0 = 20^\circ\text{C}$ におけるヘンリー一定数 $k_H(20^\circ\text{C}) = 3.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$
- ・ $T_0 = 6^\circ\text{C}$ におけるヘンリー一定数 $k_H(6^\circ\text{C}) = 5.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$
- ・ 大気圧 $P_0 = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$
- ・ 気体は断熱係数 $\gamma = 1.3$ を持つ理想的な気体である。



図 1. シャンパンで満たされたグラス

パート A：泡の核生成，成長，上昇

温度 $T_0 = 20^\circ\text{C}$ のシャンパンの瓶の栓を開けた直後、グラスに注ぐ。液体中の圧力は P_0 で、温度は T_0 のままであると仮定する。溶解したシャンパンの CO_2 濃度 c_ℓ は平衡濃度を超過しており、ここでは CO_2 気泡の核生成について調べよう。気泡の半径を a 、内圧を P_b と表す。

A.1 圧力 P_b を、 P_0 、 a 、および σ を使って表せ。

0.2pt

液体中では、溶存濃度 CO_2 は気泡までの距離に依存する。遠距離では c_ℓ の値となり、気泡表面の近傍での濃度は c_b とする。ヘンリーの法則によれば、 $c_b = k_H P_b$ である。以下のすべての問題においては、気泡は CO_2 のみを含むと仮定する。

$c_\ell \neq c_b$ ゆえ、 CO_2 分子は濃度の高い領域から低い領域へと拡散する。また、液相から気泡表面に到達した分子はすべて蒸気に移行すると仮定する。

A.2 気泡が成長すると予想される臨界半径 a_c を、 P_0 、 σ 、 c_ℓ 、および c_0 ($c_0 = k_H P_0$) で表せ。 $c_\ell = 4c_0$ について a_c の数値を計算せよ。

0.5pt

実際には、気泡は主に既存のガス空洞から成長する。そこで、初期半径 $a_0 \approx 40 \mu\text{m}$ を持つ静止状態の球状気泡を考える。単位面積と時間あたりにその気泡表面に移動する CO_2 のモル数を j と記す。 j には 2 つのモデルが考えられる。

- ・ モデル (1) $j = \frac{D}{a}(c_\ell - c_b)$ ここで、 D は液体中の CO_2 の拡散係数である。
- ・ モデル (2) $j = K(c_\ell - c_b)$ ここで、 K は定数である。

実験的に、気泡半径 $a(t)$ は図 2 に示すように時間に依存することがわかっている。ここで、 $c_\ell \approx 4c_0$ であり、気泡は目に見えるほど大きいので、表面張力による圧力は無視することができ、 $P_b \approx P_0$ である。

- A.3** 気泡内の CO_2 のモル数 n_c を, a, P_0, T_0 , および気体定数 R を用いて表せ。両方のモデルについて $a(t)$ を求めよ。どちらのモデルが **図 2** の実験結果をより良く説明するかを示せ。その答えに応じて, K または D を数値計算せよ。 1.2pt

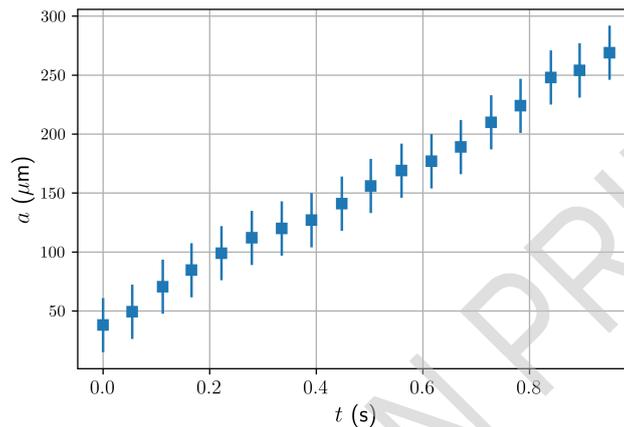


図 2. シャンパングラス内の CO_2 の気泡半径の時間変化 ([1] より引用)

最終的に気泡はガラスの底から離脱し, 上昇しながら成長を続ける。**図 3** は気泡の列を示している。この気泡の列は, 同じ初期半径から, 周波数 $f_b = 20\text{Hz}$ の一定時間差で形成された気泡である。

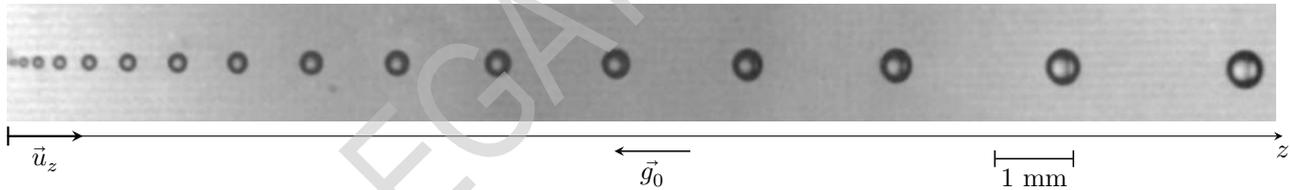


図 3. 泡の列。写真はページレイアウトのために, 90度回転させて, 水平に表示している ([1] からの引用)。

ここで調べた速度範囲では, 動粘性率 η の液体中を速度 v で移動する半径 a の気泡にかかる抗力 F は, ストークスの法則 $F = 6\pi\eta av$ で与えられる。測定によれば, どの瞬間においても, 気泡の上昇速度は, 終端速度であると仮定できる。

- A.4** 鉛直に上昇する気泡に作用する主な力の表式を示せ。 $v(a)$ の表式を求めよ。 ρ_ℓ, g_0 , および **図 3** から測れる量を用いて, η の数値を推定せよ。 0.8pt

気泡の準定常成長率 $q_a = \frac{da}{dt}$ は, 気泡の上昇中にも適用できるものとする。

- A.5** 自由表面に到達した気泡の半径 a_{H_ℓ} を, 移動した高さ H_ℓ と成長率 $q_a = \frac{da}{dt}$, および必要な定数で表せ。 $a_{H_\ell} \gg a_0$, および q_a 一定を仮定し, $H_\ell = 10\text{cm}$ と **図 2** に対応する q_a から, a_{H_ℓ} の数値を求めよ。 0.5pt

気泡の核生成サイトが N_b あるとする。気泡の核生成はシャンパングラスの底 (体積 V_ℓ に対して高さ H_ℓ) で一定の頻度 f_b で起こると仮定し, a_0 はまだ無視できるものとする。自由表面での CO_2 の拡散は無視する。

A.6 $c_\ell(t)$ の微分方程式を書け。この方程式から、液体中の溶存濃度 CO_2 の減衰の特性 1.1pt
 時間 τ を求めよ。

パート B. 気泡崩壊時の音の発生

小さな気泡は自由表面に到達するとほぼ球形になる。気泡と空気を隔てる液膜が十分に薄くなると、液膜に半径 r の円形の穴が形成され、表面張力によって非常に速く開く (図 4. 左)。実験によると、液膜の液体は穴の周囲に半径 R_m がほぼ一定の円筒形の縁に溜まる。 $r \gg R_m$ の場合を考える。穴は一定の速度 v_f で開く (図 4. 右)。縁の外側の液膜は、一定の厚さ h のまま静止しているとする。

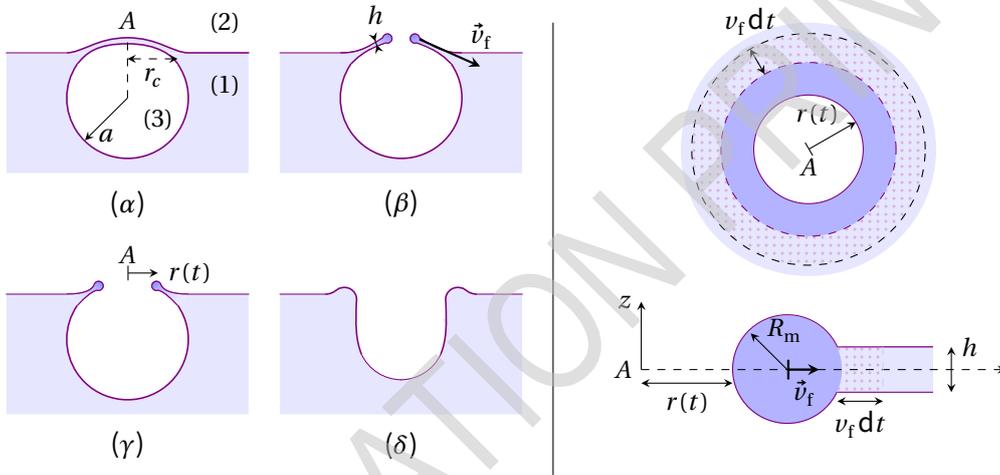


図 4 (左) (α) 表面での気泡：(1) 液体、(2) 圧力 P_0 の空気、(3) 圧力 P_0 の CO_2 、(β) および (γ) 液膜の収縮、ここで縁は紺色、(δ) 気泡の崩壊。(右) 時刻 t における液膜の収縮。上：穴が空いた液膜を上方から見た図。下：収縮中の液膜と縁の断面図。dt の間に縁に液体が溜まる (点線)。

散逸過程により、時刻 t と $t + dt$ の間の縁の表面エネルギーの差異の半分だけが縁と液膜液体の運動エネルギーに変換される。縁の表面の変化は、液膜の変化に比べれば、無視できるものとする。

B.1 v_f を、 ρ_ℓ, σ , および h で表せ。 1.1pt

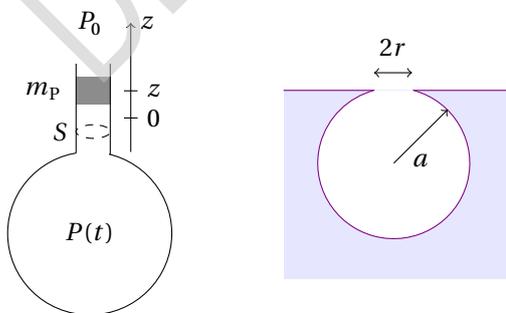


図 5 (左) ヘルムホルツ共鳴器。(右) 振動子としての気泡

薄膜が破裂すると、内部圧力が解放され、音が発生する。この音響放射を、面積 S (図 5 左) の開口部を通して圧力 P_0 の大気開放された空洞であるヘルムホルツ共鳴器でモデル化する。開口部では、 m_p の質量が、気体が断熱的に膨張または圧縮する際に受ける圧力による力によって、小振幅の振動をすることになる。重力は圧力に比べれば無視できるほど小さいものとする。 V_0 を質量 m_p の気体の $z=0$ における $P=P_0$ での体積とする。

B.2 m_p の振動の周波数 f_0 を表せ。ヒント： $\varepsilon \ll 1$ においては $(1+\varepsilon)^\alpha \approx 1+\alpha\varepsilon$ 。 1.1pt

ヘルムホルツ・モデルは、半径 a の気泡に適用できる。 V_0 を閉鎖気泡の体積とする。文献から、等価のピス

トンの質量は $m_p = 8\rho_g r^3/3$ である。ここに r は円形開口部の半径、気体の密度は $\rho_g = 1.8\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ である (図 5. 右)。破裂する過程で、 r は、0 から $r_c = \frac{2}{\sqrt{3}} a^2 \sqrt{\frac{\rho_l g}{\sigma}}$ で与えられる r_c になる。同時に、放出音の周波数最高値は 40kHz まで増加し、破裂時間は $t_b = 3 \times 10^{-2}\text{ms}$ とする。

B.3 気泡と大気を隔てるシャンパン薄膜の半径 a と厚さ h を求めよ。

1.1pt

パート C. シャンパンを開ける

瓶内では、 CO_2 の総量は $n_T = 0.2\text{mol}$ であり、体積 $V_L = 750\text{mL}$ の液体シャンパンに溶解しているか、コルクの下で体積 $V_G = 25\text{mL}$ の気体として存在する (図 6. 左)。 V_G は CO_2 のみを含む。 CO_2 両相の間の平衡はヘンリーの法則に従う。開栓時の CO_2 気体の高速膨張は断熱的で可逆的であると仮定する。周囲の温度 T_0 と圧力 $P_0 = 1\text{bar}$ は一定である。

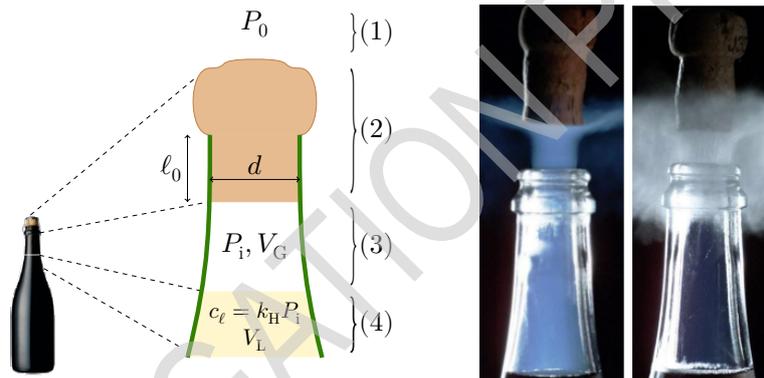


図 6. 左：伝統的なボトルネック (1) 周囲の空気、(2) コルク栓、(3) ヘッドスペース、(4) 液体のシャンパン。右：2つの異なる温度で開栓中に観察された2つの現象 ([2] より引用)。

C.1 瓶内の CO_2 気体の圧力 P_1 の値を、 $T_0 = 6^\circ\text{C}$ の場合と $T_0 = 20^\circ\text{C}$ の場合について示せ。

0.4pt

シャンパン製造のもう1つのステップ (ここでは説明しない) により、次の質問に使用する P_1 の値は以下のようになる。 $T_0 = 6^\circ\text{C}$ で $P_1 = 4.69\text{bar}$ 、 $T_0 = 20^\circ\text{C}$ で $P_1 = 7.45\text{bar}$ である。

開栓時には、 T_0 (図 6. 右) により、2つの異なる現象が観察され得る。

- CO_2 の結晶が形成され、青い霧が発生する (ただし、水の凝縮は抑制される)；
- あるいは、開口部周辺の空気中の水蒸気が凝縮して灰白色の霧が発生する。この場合には、 CO_2 の固体結晶は形成されない。

CO_2 の固相/気相の相変化が起きる飽和蒸気圧 $P_{\text{sat}}^{\text{CO}_2}$ は以下の通り： $\log_{10} \left(\frac{P_{\text{sat}}^{\text{CO}_2}}{P_0} \right) = A - \frac{B}{T+C}$

ここで、 T は K の単位で表した温度、 $A = 6.81$ 、 $B = 1.30 \times 10^3\text{K}$ 、 $C = -3.49\text{K}$ とする。

- C.2** $T_0 = 6^\circ\text{C}$ の場合と $T_0 = 20^\circ\text{C}$ の場合について、相転移が起こらなかった場合の、開栓後に膨張が終了した時の CO_2 気体の温度 T_f を求め、以下の記述の中で正しいものを選び (複数の記述が可能) : 0.7pt
1. $T_0 = 6^\circ\text{C}$ 開栓時に灰白色の霧が出る。
 2. $T_0 = 6^\circ\text{C}$ 開栓時に青い霧が発生する。
 3. $T_0 = 20^\circ\text{C}$ 開栓時に灰白色の霧が出る。
 4. $T_0 = 20^\circ\text{C}$ 開栓時に青い霧が発生する。

開栓時には、コルク栓が飛び出す。ここで、コルク栓が到達する最大高さ H_c を求める。コルク栓にかかるボトルネックによる摩擦力 F は $F = \alpha A$ であると仮定する。 A は接触面積、 α は定数である。最初は、圧力がわずかに摩擦力に勝っている。コルクの質量は $m = 10\text{g}$ 、直径は $d = 1.8\text{cm}$ 、最初にボトルネックにはまった円筒部分の長さは $\ell_0 = 2.5\text{cm}$ である。一旦コルク栓が飛び出せば、圧力による力は無視して良い。

- C.3** 外気温が $T_0 = 6^\circ\text{C}$ の場合、 H_c の数値を求めよ。 1.3pt

[1] Liger-Belair et al, Am.J. Enol.50 巻 3 号 (1999 年)。

[2] Liger-Belair ら、Sc.Reports 7, 10938 (2017).