oboro/eccm の定式化マニュアル

杉山耕一郎

2004/11/19

目次

1	湿潤断熱減率の計算	2
1.1	乾燥断熱温度減率	2
1.2	湿潤断熱温度減率	3
2	仮温度減率の計算	5
3	静的安定度の計算	7
4	近似の成立する条件	8
4.1	水の凝縮	8
4.2	アンモニアの凝縮	9
4.3	メタンの凝縮	9
5	モル比と相変化のエンタルピーの与え方	10
6	参考文献	10

1 湿潤断熱減率の計算

Weidenschilling and Lewis (1973), Atreya and Romani (1985) に従って湿潤断熱減率を定式化する. 熱力学の第 1 法則は,

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta Z, \quad (1)$$

である. ここで dU は内部エネルギー, δQ は系に加えられる熱量, δW は系に加える仕事, δZ は化学エネルギーである. 考えている系において気体は理想気体として取り扱うことができ, その変化は断熱的にであるとすると, (3) 式の各項は以下のように書ける.

$$dU = \bar{c}_v dT. \quad (2)$$

$$\delta Q = 0. \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \delta W &= -pdV, \\ &= -d(pV) + Vdp, \\ &= -RdT + Vdp, \\ &= -RdT + V \left(\frac{-\bar{M}pg}{RT} \right) dz, \quad (\text{静水圧平衡の式}) \\ &= -RdT - \bar{M}gdz. \end{aligned} \quad (4)$$

$$\delta Z = -\sum \lambda_k dX_k. \quad (5)$$

ここで $\bar{c}_v$ は大気 of 定積モル比熱の平均値, T は温度, p は圧力, V は気体分子の 1 モル当たりの体積, R は気体定数, $\bar{M}$ は平均分子量, g は重力加速度, λ_k は k 番目の凝縮成分気体のモル当たりの凝縮のエンタルピー, dX_k は気体 k のモル比の変化である. (1) 式に (2) - (5) 式を代入することで,

$$\begin{aligned} \bar{c}_v dT + RdT + \bar{M}gdz + \sum \lambda_k dX_k &= 0, \\ \bar{c}_p dT + \bar{M}gdz + \sum \lambda_k dX_k &= 0, \end{aligned} \quad (6)$$

となる. 但し $\bar{c}_p$ は大気 of 定圧モル比熱の平均値で, 理想気体の場合 $\bar{c}_p = \bar{c}_v + R$ である.

1.1 乾燥断熱温度減率

(6) 式の潜熱による項を無視することで乾燥断熱温度減率が求まる. 乾燥成分の比熱を c_p , 乾燥成分の分子量を M_d とすると,

$$\begin{aligned} c_p dT + M_d g dz &= 0, \\ \frac{dT}{dz} &= -\frac{M_d g}{c_p}. \end{aligned} \quad (7)$$

また、温度の圧力微分は以下のように書ける。

$$\frac{dT}{dp} = \frac{RT}{c_p p}. \quad (8)$$

1.2 湿潤断熱温度減率

(6) 式中の dX_k をモル分率と分圧の関係

$$dX_k = \frac{1}{p} dp_k - \left(\frac{p_k}{p^2} \right) dp. \quad (9)$$

とクラウジウス・クラペイロンの式

$$dp_k = \frac{p_k \lambda_k dT}{RT^2}, \quad (10)$$

を用いて変形すると、

$$\begin{aligned} dX_k &= \frac{1}{p} dp_k - \frac{p_k}{p^2} dp, \\ &= \frac{1}{p} \left(\frac{p_k \lambda_k dT}{RT^2} \right) - \frac{p_k}{p^2} \left(-\frac{\bar{M} p g}{RT} dz \right), \\ &= \frac{p_k}{p} \frac{\lambda_k}{R_v T^2} dT + \frac{p_k \bar{M} g}{p RT} dz, \\ &= \frac{\lambda_k X_k}{RT^2} dT + \frac{\bar{M} g X_k}{RT} dz. \end{aligned} \quad (11)$$

である。

(6) 式に (11) 式を代入することで湿潤断熱温度減率が求まる。

$$\begin{aligned} \bar{c}_p dT + \bar{M} g dz + \sum \lambda_k dX_k &= 0, \\ \bar{c}_p dT + \bar{M} g dz + \sum \lambda_k \left(\frac{\lambda_k X_k}{RT^2} dT + \frac{\bar{M} g X_k}{RT} dz \right) &= 0, \\ \bar{c}_p \left(1 + \frac{\sum \lambda_k^2 X_k}{\bar{c}_p RT^2} \right) dT + \bar{M} g \left(1 + \frac{\sum \lambda_k X_k}{RT} \right) dz &= 0, \\ \frac{dT}{dz} &= -\frac{\bar{M} g}{\bar{c}_p} \left(\frac{1 + \frac{\lambda_k X_k}{RT}}{1 + \frac{\lambda_k^2 X_k}{\bar{c}_p RT^2}} \right). \end{aligned} \quad (12)$$

但し和の規約を用いている。(12) を変形すると、

$$\frac{dT}{dp} = \frac{RT}{\bar{c}_p p} \left(\frac{1 + \frac{\lambda_k X_k}{RT}}{1 + \frac{\lambda_k^2 X_k}{\bar{c}_p RT^2}} \right). \quad (13)$$

である。

(12) において十分に凝縮性成分の少ない場合, つまり

$$\frac{\lambda_k^2 X_k}{\bar{c}_p RT^2} \ll 1 \quad (14)$$

の場合には,

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dz} &\approx -\frac{\bar{M}g}{\bar{c}_p} \left(1 + \frac{\lambda_k X_k}{RT}\right) \left(1 - \frac{\lambda_k^2 X_k}{\bar{c}_p RT^2}\right), \\ &\approx -\frac{\bar{M}g}{\bar{c}_p} \left\{1 - \frac{\lambda_k X_k}{\bar{c}_p T} \left(\frac{\lambda_k}{RT} - \frac{\bar{c}_p}{R}\right)\right\}. \end{aligned} \quad (15)$$

と近似できる. 水の凝縮の場合の代表的な値を代入すると $\lambda_k/\bar{c}_p T > 1$ である. そのため $\lambda_k^2 X_k/\bar{c}_p RT^2 \ll 1$ ならば必ず $\lambda_k X_k/RT \ll 1$ である. (15) 式の導出において, これら 2 次の微小量の積は十分に小さいものとみなし無視した.

(12) において十分に凝縮性成分の多い場合, すなわち

$$\frac{\lambda_k X_k}{RT} \gg 1 \quad (16)$$

の場合には,

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dz} &\approx -\frac{\bar{M}g}{\bar{c}_p} \frac{\lambda_k X_k}{RT}, \\ &\approx -\frac{\bar{M}g}{\bar{c}_p} \frac{\bar{c}_p T}{\lambda_k} \end{aligned} \quad (17)$$

と近似できる. 水の凝縮の場合の代表的な値を代入すると $\lambda_k/\bar{c}_p T > 1$ である. そのため $\lambda_k X_k/RT \gg 1$ ならば必ず $\lambda_k^2 X_k/\bar{c}_p RT^2 \gg 1$ である.

湿潤断熱温度減率

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{\bar{M}g}{\bar{c}_p} \left(\frac{1 + \frac{\lambda_k X_k}{RT}}{1 + \frac{\lambda_k^2 X_k}{\bar{c}_p RT^2}} \right).$$

可凝縮成分の存在量が小さい場合

$$\frac{dT}{dz} \approx -\frac{\bar{M}g}{\bar{c}_p} \left\{ 1 - \frac{\lambda_k X_k}{\bar{c}_p T} \left(\frac{\lambda_k}{RT} - \frac{\bar{c}_p}{R} \right) \right\}.$$

可凝縮成分の存在量が大きい場合

$$\frac{dT}{dz} \approx -\frac{\bar{M}g \bar{c}_p T}{\bar{c}_p \lambda_k}.$$

2 仮温度減率の計算

断熱温度減率から仮温度減率を計算する.

$$\begin{aligned} \frac{dT_v}{dz} &= \frac{d}{dz} \left(\frac{M_d}{\bar{M}} T \right) \\ &= \frac{M_d}{\bar{M}} \frac{dT}{dz} - \frac{M_d T}{\bar{M}^2} \frac{d\bar{M}}{dz} \\ &= \frac{M_d}{\bar{M}} \frac{dT}{dz} - \frac{M_d T}{\bar{M}^2} \frac{d}{dz} (M_d(1-X) + M_v X) \\ &= \frac{M_d}{\bar{M}} \frac{dT}{dz} - \frac{M_d T}{\bar{M}^2} \frac{d}{dz} \{ (M_v - M_d) X \} \\ &= \frac{M_d}{\bar{M}} \frac{dT}{dz} - \frac{M_d (M_v - M_d) T}{\bar{M}^2} \frac{dX}{dz} \end{aligned} \quad (18)$$

ただし, M_d は乾燥気塊の分子量, M_v は凝縮成分の分子量, $T_v = M_d T / \bar{M}$ は仮温度である. ここでクラウジウス・クラペイロンの式 ((11) 式) を代入すると,

$$\begin{aligned} \frac{dT_v}{dz} &= \frac{M_d}{\bar{M}} \frac{dT}{dz} - \frac{M_d (M_v - M_d) T}{\bar{M}^2} \left\{ \frac{\lambda_k X_k}{RT^2} \frac{dT}{dz} + \frac{\bar{M} g X_k}{RT} \right\} \\ &= \frac{M_d}{\bar{M}} \frac{dT}{dz} - \frac{M_d (M_v - M_d) \lambda_k X_k}{\bar{M}^2 RT} \frac{dT}{dz} - \frac{M_d (M_v - M_d) g X_k}{\bar{M} R} \\ &= \frac{M_d}{\bar{M}} \left(1 - \frac{(M_v - M_d) \lambda_k X_k}{\bar{M} RT} \right) \frac{dT}{dz} - \frac{M_d (M_v - M_d) g X_k}{\bar{M} R} \end{aligned} \quad (19)$$

可凝縮成分の存在量が小さい場合には, (19) 式に (15) 式を代入すると,

$$\frac{dT_v}{dz} \approx -\frac{M_d(M_v - M_d)gX_k}{\bar{M}R} - \frac{M_dg}{\bar{c}_p} \left(1 + \frac{\lambda_k X_k}{RT} - \frac{\lambda_k^2 X_k}{\bar{c}_p RT^2} - \frac{M_v - M_d}{\bar{M}} \frac{\lambda_k X_k}{RT} \right) \quad (20)$$

となる.

可凝縮成分の存在量が大きい場合には, (19) 式に (17) 式を代入すると,

$$\begin{aligned} \frac{dT_v}{dz} &\approx -\frac{M_d}{\bar{M}} \left(\frac{\bar{M}g}{\bar{c}_p} \frac{\bar{c}_p T}{\lambda_k} \right) - \frac{M_d T}{\bar{M}^2} \frac{d\bar{M}}{dz} \\ &\approx -\frac{M_d g}{\bar{c}_p} \frac{\bar{c}_p T}{\lambda_k} - \frac{M_d T}{\bar{M}^2} \frac{d\bar{M}}{dz} \end{aligned} \quad (21)$$

となる. 断熱減率 (12) 式によって決めた温度, 圧力, 組成を利用して可凝縮成分の存在量が大きい場合の温度減率を (17) 式から求めると, クラウジウス・クラペイロンの式が必ずしも満たされない. このため, (18) 式から仮温度減率を評価することとした.

仮温度減率

$$\begin{aligned} \frac{dT_v}{dz} = & -\frac{M_d(M_v - M_d)gX_k}{\bar{M}R} \\ & -\frac{M_dg}{\bar{c}_p} \left(1 - \frac{M_v - M_d}{\bar{M}} \frac{\lambda_k X_k}{RT} \right) \frac{1 + \frac{\lambda_k X_k}{RT}}{1 + \frac{\lambda_k^2 X_k}{\bar{c}_p RT^2}} \end{aligned}$$

可凝縮成分の存在量が小さい場合

$$\begin{aligned} \frac{dT_v}{dz} \approx & -\frac{M_d(M_v - M_d)gX_k}{\bar{M}R} \\ & -\frac{M_dg}{\bar{c}_p} \left(1 + \frac{\lambda_k X_k}{RT} - \frac{\lambda_k^2 X_k}{\bar{c}_p RT^2} - \frac{M_v - M_d}{\bar{M}} \frac{\lambda_k X_k}{RT} \right) \end{aligned}$$

可凝縮成分の存在量が大きい場合

$$\frac{dT_v}{dz} \approx -\frac{M_dg}{\bar{c}_p} \frac{\bar{c}_p T}{\lambda_k} - \frac{M_d T}{\bar{M}^2} \frac{d\bar{M}}{dz}$$

3 静的安定度の計算

静的安定度 N^2 を湿潤断熱減率と乾燥断熱減率の差から評価すると,

$$N^2 = \frac{g}{T_v} \left(\frac{dT_v}{dz} + \frac{M_d g}{c_p} \right) \quad (22)$$

である. ここで c_p は乾燥気塊の比熱である.

可凝縮成分の存在量が小さい場合, (24) 式に (20) 式を代入すると,

$$\begin{aligned} N^2 &= \frac{\bar{M}g}{M_d T} \left(\frac{dT_v}{dz} + \frac{M_d g}{c_p} \right) \\ &= \frac{\bar{M}g}{M_d T} \left\{ -\frac{M_d(M_v - M_d)gX_k}{\bar{M}R} - \frac{M_d g}{c_p} \left(\frac{\lambda_k X_k}{RT} - \frac{\lambda_k^2 X_k}{c_p RT^2} - \frac{M_v - M_d}{\bar{M}} \frac{\lambda_k X_k}{RT} \right) \right\} \\ &= \frac{\bar{M}g^2}{c_p T} \left\{ -\frac{M_v - M_d}{\bar{M}} \frac{c_p}{R} - \frac{\lambda_k}{RT} + \frac{\lambda_k^2}{c_p RT^2} + \frac{M_v - M_d}{\bar{M}} \frac{\lambda_k}{RT} \right\} X_k \\ &= \frac{\bar{M}g^2}{c_p T} \left\{ \frac{M_v - M_d}{\bar{M}} \left(\frac{\lambda_k}{RT} - \frac{c_p}{R} \right) + \frac{\lambda_k}{c_p T} \left(\frac{\lambda_k}{RT} - \frac{c_p}{R} \right) \right\} X_k \\ &= \frac{M_d g^2}{c_p T} \left(\frac{\lambda_k}{RT} - \frac{c_p}{R} \right) \left(\frac{\lambda_k}{c_p T} + \frac{M_v - M_d}{M_d} \right) X_k \end{aligned} \quad (23)$$

となる. 但し凝縮物の量が少ないとして $\bar{c}_p = c_p$, $\bar{M} = M_d$ とみなしている.

可凝縮成分の存在量が大きい場合, (24) 式に (21) 式を代入することで,

$$N^2 = \frac{g}{T_v} \left(-\frac{M_d g \bar{c}_p T}{\bar{c}_p \lambda_k} - \frac{M_d T}{\bar{M}^2} \frac{d\bar{M}}{dz} + \frac{M_d g}{c_p} \right) \quad (24)$$

である.

静的安定度

$$N^2 = \frac{g}{T_v} \left(\frac{dT_v}{dz} + \frac{M_d g}{c_p} \right)$$

可凝縮成分の存在量が小さい場合

$$N^2 \approx \frac{M_d g^2}{c_p T} \left(\frac{\lambda_k}{RT} - \frac{c_p}{R} \right) \left(\frac{\lambda_k}{c_p T} + \frac{M_v - M_d}{M_d} \right) X_k$$

可凝縮成分の存在量が大きい場合

$$N^2 \approx \frac{g}{T_v} \left(-\frac{M_d g \bar{c}_p T}{\bar{c}_p \lambda_k} - \frac{M_d T}{\bar{M}^2} \frac{d\bar{M}}{dz} + \frac{M_d g}{c_p} \right)$$

4 近似の成立する条件

凝縮物の少ないとする条件 (14) 式と凝縮物の多いとする条件 (16) 式が成立する条件を検討する. 木星型惑星で凝縮しうる化合物の代表的な数値を表 1 の通りに与えることとする. 但し気体定数 $R = 8.31 \text{ J/K mol}$, 平均比熱 $\bar{c}_p = 27 \text{ J/K mol}$ とする.

物理量	水	アンモニア	メタン
潜熱 [J/mol]	40.66×10^3	23.35×10^3	8.180×10^3
温度 [K]	373.15	195.40	90.68
平均比熱 [J/K mol]	27		
気体定数 [J/K mol]	8.31		

表 1: 木星条件での化合物の代表的な数値. 水, アンモニア, メタンの潜熱 (蒸発エンタルピー) と凝縮温度は化学便覧の第 9.4 節「転移のエンタルピー」より抜粋. 平均比熱はほぼ水素の比熱に等しいものとみなしている.

4.1 水の凝縮

凝縮物の少ないとする近似 (14) 式に表 1 の数値を代入すると,

$$\begin{aligned} X_k &\ll \frac{27 \times 8.31 \times (373.15)^2}{(40.66 \times 10^3)^2} \\ &\ll 2.0 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

である. $1 \times \text{solar}$ の場合にはモル比はおおよそ 1.5×10^{-3} となるので, 上記の数値に比べて 1 桁小さいだけである. 近似が正確に成り立つとは言い難い. $10 \times \text{solar}$ の場合には, 上記の近似は成立しなくなる.

凝縮物の多いとする近似 (16) 式に表 1 の数値を代入すると,

$$\begin{aligned} X_k &\gg \frac{8.31 \times 373.15}{40.66 \times 10^3} \\ &\gg 8.0 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

である. $50 \times \text{solar}$ の場合にはモル比はおおよそ 7.5×10^{-2} となるので, この近似に近づく.

4.2 アンモニアの凝縮

凝縮物の少ないとする近似 (14) 式に表 1 の数値を代入すると,

$$\begin{aligned} X_k &\ll \frac{27 \times 8.31 \times (195.4)^2}{(23.35 \times 10^3)^2} \\ &\ll 1.5 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

である. $1 \times \text{solar}$ の場合にはモル比はおおよそ 1.5×10^{-3} となるので, 上記の数値に比べて 1 桁小さいだけである. 近似が正確に成り立つとは言い難い. $10 \times \text{solar}$ の場合には, 上記の近似は成立しなくなる.

凝縮物の多いとする近似 (16) 式に表 1 の数値を代入すると,

$$\begin{aligned} X_k &\gg \frac{8.31 \times 195.4}{23.35 \times 10^3} \\ &\gg 7.0 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

である. $50 \times \text{solar}$ の場合にはモル比はおおよそ 7.5×10^{-2} となるので, この近似に近づく.

4.3 メタンの凝縮

凝縮物の少ないとする近似 (14) 式に表 1 の数値を代入すると,

$$\begin{aligned} X_k &\ll \frac{27 \times 8.31 \times (90.68)^2}{(8.18 \times 10^3)^2} \\ &\ll 3.0 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

である. $1 \times \text{solar}$ の場合にはモル比はおおよそ 1.5×10^{-3} となるので, 上記の数値に比べて 1 桁小さいだけである. 近似が正確に成り立つとは言い難い. $10 \times \text{solar}$ の場合には, 上記の近似は成立しなくなる.

凝縮物の多いとする近似 (16) 式に表 1 の数値を代入すると,

$$\begin{aligned} X_k &\gg \frac{8.31 \times 90.68}{8.18 \times 10^3} \\ &\gg 9.0 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

である. $50 \times \text{solar}$ の場合にはモル比はおおよそ 7.5×10^{-2} となるので, この近似に近づく.

5 モル比と相変化のエンタルピーの与え方

(13) 式中に現れる飽和状態での凝縮成分のモル比 X_k と相変化のエンタルピー λ_k は独立に与えることができない。モル比は飽和蒸気圧 p_k を用いて

$$X_k = \frac{p_k}{p} \quad (25)$$

と書け、飽和蒸気圧と相変化のエンタルピーにはクラウジウス・クラペイロンの式

$$dp_k = \frac{p_k \lambda_k dT}{RT^2} \quad (26)$$

が成立するからである。

よくやる間違いとしては、相変化のエンタルピーを定数として与え、また飽和蒸気圧を Antoine の式

$$\ln p_k = A - \frac{B}{C + T} \quad (27)$$

で与えることである。但し A, B, C は化学種に固有の係数である。このような与え方をしてしまうと、クラウジウス・クラペイロンの式が満たされなくなってしまう。

Antoine の式を用いる場合には、Antoine の式を微分した結果とクラウジウス・クラペイロンの式を比較して相変化のエンタルピーを評価する必要がある。

$$\begin{aligned} \frac{d \ln p_k}{dT} &= e^{B/(C+T)^2}, \\ \frac{\lambda_k}{RT^2} &= e^{B/(C+T)^2}, \\ \lambda_k &= e^{B/(C+T)^2} RT^2 \end{aligned} \quad (28)$$

また潜熱を定数として与える場合には、クラウジウス・クラペイロンの式を積分して飽和蒸気圧を評価する必要がある。

$$p_k = C \cdot e^{-\lambda/(RT)} \quad (29)$$

積分定数 C は実際の飽和蒸気圧のデータと一致するように与える。水の場合ならば、 $T = 373.15$ K で飽和蒸気圧が 1013 hPa となるように積分定数を決める。

6 参考文献

- Atreya, S. K., Romani, P. N., 1985 : Photochemistry and clouds of Jupiter, Saturn and Uranus. in *Recent advances in planetary meteorology*, edited by Hunt, G. E., Cambridge University Press, 17-68.

久保亮吾 編, 1961 : 大学演習 熱学・統計力学 修正版. 裳華房.

日本化学会 編, 1993: 化学便覧 基礎編 改訂 4 版, 丸善.

Weidenschilling, S. J., Lewis, J. S., 1973 : Atmospheric and Cloud Structures of the Jovian Planets. *Icarus*, **20**, 465-476.