oboro/eccm の定式化マニュアル

杉山耕一朗

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,

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta Z, \tag{1}$$

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．

$$\begin{aligned}
dU &= \bar{c_v} dT. && (2)\\
\delta Q &= 0. && (3)\\
\delta W &= -pdV,\\
&= -d(pV) + Vdp,\\
&= -RdT + Vdp,\\
&= -RdT + V\left(\frac{-\bar{M}pg}{RT}\right)dz, \ (\because \text{静水圧平衡の式})\\
&= -RdT - \bar{M}gdz. && (4)\\
\delta Z &= -\sum \lambda_k dX_k. && (5)
\end{aligned}$$

ここで $\bar{c_v}$ は大気の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,

$$\begin{aligned}
\bar{c_v}dT + RdT + \bar{M}gdz + \sum \lambda_k dX_k = 0,\\
\bar{c_p}dT + \bar{M}gdz + \sum \lambda_k dX_k = 0, \qquad (6)
\end{aligned}$$

となる．但し $\bar{c_p}$ は大気の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,

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

また, 温度の圧力微分は以下のように書ける.

$$\frac{dT}{dp} = \frac{RT}{c_p p}. \tag{8}$$

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

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

とクラウジウス・クラペイロンの式

$$dp_k = \frac{p_k \lambda_k dT}{RT^2}, \tag{10}$$

を用いて変形すると,

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

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 .

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

但し和の規約を用いている. (12) を変形すると,

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

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

$$\frac{\lambda_k^2 X_k}{\bar{c_p} R T^2} \ll 1 \tag{14}$$

の場合には,

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

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 $\lambda_k^2 X_k / \bar{c_p} R T^2 \ll 1$ 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

$$\frac{\lambda_k X_k}{RT} \gg 1 \tag{16}$$

の場合には,

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dz} &\approx -\frac{\bar{M} g}{\bar{c_p}} \frac{\frac{\lambda_k X_k}{RT}}{\frac{\lambda_k^2 X_k}{\bar{c_p} R T^2}}, \\ &\approx -\frac{\bar{M} g}{\bar{c_p}} \frac{\bar{c_p} T}{\lambda_k} \end{aligned} \tag{17}$$

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 $\lambda_k^2 X_k / \bar{c_p} R T^2 \gg 1$ 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

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

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.

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

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,

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

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,

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

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

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

可凝縮成分の存在量が小さい場合

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

可凝縮成分の存在量が大きい場合

$$\frac{dT_v}{dz} \approx -\frac{M_d g}{\bar{c_p}}\frac{\bar{c_p}T}{\lambda_k} - \frac{M_d T}{\bar{M}^2}\frac{d\bar{M}}{dz}$$

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,

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

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,

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

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,

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

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

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

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 $R = 8.31$ J/K mol, 平均比熱 $\bar{c_p} = 27$ 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. $1 \times$ 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. $10 \times$ 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. $50 \times$ solar の場合にはモル比はおおよそ 7.5×10^{-2} となるので, この近似に近付く.

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. $1 \times$ 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. $10 \times$ 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. $50 \times$ solar の場合にはモル比はおおよそ 7.5×10^{-2} となるので, この近似に近付く.

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. $1 \times$ 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. $10 \times$ 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. $50 \times$ solar の場合にはモル比はおおよそ 7.5×10^{-2} となるので, この近似に近付く.

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

$$X_k = \frac{p_k}{p} \tag{25}$$

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

$$dp_k = \frac{p_k \lambda_k dT}{RT^2} \tag{26}$$

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

$$\ln p_k = A - \frac{B}{C+T} \tag{27}$$

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.

Antonine 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.

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

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.

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

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.