

\* 黒文字は教科書に沿った説明（逐語訳ではない）、青文字は理解を助けるための補足である

## 2

### 水蒸気とその熱力学効果

#### 水蒸気の状態方程式

大気中の他の成分とは異なり、水は固相、液相、気相の3相をもつ。気相にある水は、良い近似で理想気体として振舞う。その状態方程式は、

$$e = \rho_v R_v T \quad (2.1)$$

一般的な気体の状態方程式  $eV = nR^*T$  の両辺を質量で割ると  $e\alpha_v = R_v T$ 、ここで  $\alpha_v = 1/\rho_v$  から (2.1)式が得られる。なお  $R_v = R^*/m_v$ 、 $m_v$  は水の分子量である。

ここで  $e$  は蒸気圧、 $\rho_v$  は水蒸気の密度、 $R_v$  は水蒸気に対する気体定数で  $461.5 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  である。この式はしばしば次の形で書かれる。

$$e = \rho_v \frac{R'}{\varepsilon} T \quad (2.2)$$

ここで  $\varepsilon = R'/R_v = m_v/m = 0.622$  である。 $m$  は乾燥空気の分子量である。

#### クラウジウス・クラペイロンの式

最初にエントロピーについて復習しておく。熱量の変化量を  $dq$  とするとき、エントロピーの変化量  $d\phi$  は  $d\phi = dq/T$  で表されるのであった。エントロピーは、系の内部で熱の移動があるとき増大し、熱平衡に達すると一定になる。



例えば左の図のように温度  $T_1$  と  $T_2$  の2つの物体が接しているとする。 $T_1 > T_2$  とすると、熱量が  $T_1 \rightarrow T_2$  へと移動する。今、ある瞬間の熱量の移動を  $dq$  とすると、系全体のエントロピーの変化量は、

$$\Delta\phi = \frac{dq}{T_2} - \frac{dq}{T_1} = \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) dq > 0$$

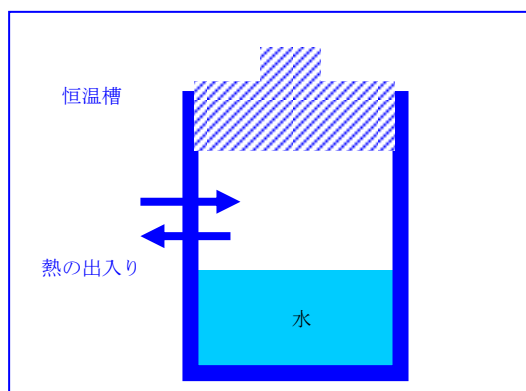
であり、正の値をもつ。すなわち系の内部で熱の移動があるときエントロピーは増大し、熱平衡で一定となる。

以下の説明ではギブス関数（ギブスエネルギー）を用いている。この機会にギブスエネルギーおよび化学ポテンシャルについても復習しておく。ギブスエネルギーは以下の式で定義される。

$$G = U + PV - T\phi$$

ここで  $U$  は内部エネルギー、 $P$  は気圧、 $V$  は体積、 $T$  は気温、 $\phi$  をエントロピーとする。このエネルギーは何を意味するか？と問うよりは、初学者はとりあえず「便利な関数」として暗記しておく方がよい。どのように便利なのかは、この式を微分してみるとわかる。ま

ず等温、等圧を仮定する。例えば下の図のように、水と空気の入ったピストンを恒温槽に入れたような場合である。Gの微小変化を考えると、



$$dG = dU + pdV + VdP - \phi dT - Td\phi$$

等温、等圧の条件から  $dP=0$ 、 $dT=0$  なので

$$dG = (dU + PdV) - Td\phi$$

右辺のカッコ内はピストンの外から入ってくる熱量  $dq$  に等しい。このとき、熱量と一緒にエントロピー  $-dq/T$  が入ってくる。ピストンの内部が熱的に平衡に達していないとき、ピストン

の内部でエントロピーが生成されるので、 $dq/T < d\phi$  であり、 $dG < 0$  となる。ピストンの内部が平衡状態にあるとき、エントロピーは生成されないで、 $dq/T = d\phi$  であり、このときは  $dG = 0$  である。すなわち、等温、等圧における系はギブスエネルギーが減少する方向に変化し、平衡状態で G が一定になる。

次にピストンの中の水が蒸発して空気が飽和し、水と水蒸気が平衡状態になっているとする。このときどのような条件が成立しているかを考察する。液体の水のモル数を  $n_w$ 、水蒸気のモル数を  $n_v$  とすると、 $n_w + n_v$  は一定量であるから

$$dn_w + dn_v = 0 \quad (1)$$

また水 1 モル当たりのギブスエネルギーを  $\mu_w$ 、水蒸気 1 モル当たりのギブスエネルギーを  $\mu_v$  とすると、系全体のギブスエネルギー  $n_w\mu_w + n_v\mu_v$  が一定なので、

$$dG = d(n_w\mu_w + n_v\mu_v) = 0 \quad (2)$$

今、水、水蒸気それぞれが一様に混ざっているとすると、それぞれの内部で平衡が成立している（エントロピー生成がない）ので、 $d\mu_w = d\mu_v = 0$  である。したがって(2)は

$$\mu_w dn_w + \mu_v dn_v = 0 \quad (3)$$

(1)と(3)から

$$dG = (\mu_w - \mu_v) dn_w = 0 \quad (4)$$

が導かれる。この式は、両者の 1 モル当たりのギブスエネルギー（化学ポテンシャルという）が等しいとき、2つの相が平衡状態にあることを示している。つまり、平衡状態にあるとき、（目には見えないが）水蒸気→水の変換と水→水蒸気の変換が、同じ速度で起こっており、単位時間には同じモル数の分子が交換されている。このとき両者が同じギブスエネルギーをもっていないと均衡が崩れてしまうので、1 モル当たりのギブスエネルギー（化学ポテンシャル）が両者等しくなければならないのである。

化学ポテンシャルについてももう少し考えてみる。例えば(4)で  $\mu_w > \mu_v$  とする。系全体のギブスエネルギーは減少する方向に変化するので、このとき  $dn_w < 0$ 、すなわち水→水蒸気の相変化が起こればならない。すなわち化学ポテンシャルの大きな相から小さな相へと相変化する。気圧が高い方から低い方へと空気が移動するように、化学ポテンシャルの高いほうから低い方へと相変化が起こる。ここまで理解した上で本文に戻る。

図 2.1 のように部分的に水が入り、熱的に絶縁された容器がある。水面の水分子は十分に

攪拌されており、また水蒸気分子として離れていくことができる。他方、水蒸気分子のいくつかは水面にぶつかって入り込む。すなわち凝結と蒸発が同時に起こる。任意の温度において次第に平衡状態になり、2つの過程が同じ割合で起こる。このとき空気と水蒸気の温度が水と同じになり、一方の相から他方の相への正味の分子の移動がなくなる。このとき、水の上にある空気が水蒸気について飽和しているという。このときの水蒸気分圧を飽和水蒸気圧という。飽和水蒸気圧は気温のみに依存することが知られ、この依存を表す関数を微分方程式で記述する。

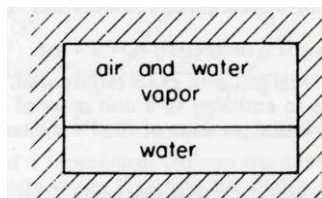


図 2.1 水蒸気が水面と平衡している状態

液相から気相に相変化するとき熱が必要で、その理由は同じ温度では水蒸気分子の運動エネルギーが水分子よりも大きいからである。単位質量の水を水蒸気に変換するのに必要な熱を  $L$  とし、気圧と温度を一定とする。これは気化に必要な潜熱である。相 1 (水) から相 2 (水蒸気) への変化は

$$L = \int_{q_1}^{q_2} dq = \int_{u_1}^{u_2} du + \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} p d\alpha = u_2 - u_1 + e_2(\alpha_2 - \alpha_1) \quad (2.3)$$

ここで  $e_s$  は飽和蒸気圧で一定である。温度も一定なので

$$L = T \int_{q_1}^{q_2} \frac{dq}{T} = T(\phi_2 - \phi_1) \quad (2.4)$$

この結果から

$$u_1 + e_s \alpha_1 - T\phi_1 = u_2 + e_s \alpha_2 - T\phi_2 \quad (2.5)$$

これは等温、等圧の相変化における熱力学関数の組み合わせを示している。この組み合わせを系のギブス関数と呼び、 $G$  で表す。相 1 では

$$G_1 = u_1 + e_s \alpha_2 - T\phi_1 \quad (2.6)$$

(2.5)は  $G_1 = G_2$  と書ける。

ここでは単位質量当たりのギブスエネルギーを化学ポテンシャルの代わりに用いている。

(2.5)は両者の化学ポテンシャルが等しいことを言っている。

ギブス関数は温度と圧力で変動する。この依存性は微分によって決まる。

$$dG = du + e_s d\alpha + \alpha de_s - Td\phi - \phi dT \quad (2.7)$$

ここで  $du + e_s d\alpha = Td\phi$  であるから、(2.7)は次のようになる。(平衡が保たれているので内部でのエントロピー生成が無い)

$$dG = \alpha de_s - \phi dT \quad (2.8)$$

$G$  の値は両方の相で等しいので、 $dG_1=dG_2$  から ( $G$  という状態から  $G+dG$  までずらし、その時も平衡が保たれているので  $G_1+dG_1=G_2+dG_2$  すなわち  $dG_1=dG_2$  である)

$$\frac{de_s}{dT} = \frac{\phi_2 - \phi_1}{\alpha_2 - \alpha_1} = \frac{L}{T(\alpha_2 - \alpha_1)} \quad (2.9)$$

この結果は温度による飽和蒸気圧の変化を示しており、クラウジウス・クラペイロンの式と呼ばれる。通常の大気条件では  $\alpha_2 \gg \alpha_1$  であり、水蒸気は理想気体として振舞う。従って (2.9)式は次のようになる。

$$\frac{de_s}{dT} = \frac{L}{T\alpha_2} = \frac{L_s}{R_v T^2} \quad (2.10)$$

気温が  $0^\circ\text{C}$  よりも低い場合には、(2.10)は過冷却水の飽和蒸気圧を示す。 $0^\circ\text{C}$  以下では共存する氷が水蒸気と平衡に達しているかも知れない。氷に対する飽和水蒸気圧の変化もクラウジウス・クラペイロンの式から得られ、このときは(2.10)の  $L$  を昇華の潜熱  $L_s$  に置き換えればよい。気温が  $0^\circ\text{C}$  よりも高いとき、液体の水だけが水蒸気と平衡になっている。

第一近似として潜熱  $L$  を定数とすると、クラウジウス・クラペイロンの式を積分することができて

$$\ln \frac{e_s(T)}{e_{s0}} = \frac{L}{R_v} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (2.11)$$

積分定数  $e_{s0}$  は気温  $T_0$  における飽和蒸気圧で、実験から決めなければならない。 $0^\circ\text{C}$  付近での蒸発の潜熱は  $2.5 \times 10^6 \text{ J/kg}$  である。これらの値を(2.11)式に代入すると、水面上の飽和蒸気圧についての近似が得られて

$$e_s(T) = A e^{-B/T} \quad (2.12)$$

$A=2.53 \times 10^8 \text{ kPa}$ 、 $B=5.42 \times 10^3 \text{ K}$  である。

蒸発の潜熱はわずかに温度依存があり、 $-30^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$  で約 6% 変化する。この依存性は(2.3)式から求められる。 $\alpha_2 \gg \alpha_1$ 、 $e_s \alpha_2 = R_v T$  として(2.3)を  $T$  で微分すると

$$\frac{dL}{dT} = C_{vv} - C + R_v = C_{pv} - C \quad (2.13)$$

ここで  $C_{vv} = du_2/dT$  は水蒸気の定積比熱、 $C = du_1/dT$  は水の比熱、 $C_{pv} = R_v + C_{vv}$  は定圧における水蒸気の比熱である。比熱を定数とすると、(2.13)を積分することにより、

$$L(T) = L_0 - (C - C_{pv})(T - T_0) \quad (2.14)$$

ここで  $L_0 = L(T_0)$  は積分定数である。より正確な(2.12)式の近似には、(2.14)式をクラウジウス・クラペイロンの式に入れて積分する (問題 2.5)。

比熱もまた、わずかに気温や気圧に依存する。例えば飽和蒸気圧では、定圧比熱は温度の上昇によって大きくなり、 $+30^\circ\text{C}$  では  $-30^\circ\text{C}$  よりも約 2% 大きい。多くの目的においてこの変化は無視することができ、 $C_{pv} = 1870 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  とされる。定積比熱では  $1410 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  が良い近似である。水では  $0^\circ\text{C}$  よりも温度が高いとき、比熱は  $1 \text{ calg}^{-1}\text{K}^{-1} = 4187 \text{ Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$  の 1% 以内であるが、 $0^\circ\text{C}$  以下ではこの値は徐々に増加し、 $-30^\circ\text{C}$  では約 8% 大きい。

水の飽和蒸気圧  $e_s$  は(2.12)式で  $A=3.41 \times 10^9$  kPa、 $B=6.13 \times 10^3$  K である。この近似は(2.11)式で  $L$  を  $L_s$  に入れ替え、 $0^\circ\text{C}$  において  $L_s=2.83 \times 10^6$  Jkg<sup>-1</sup>、 $e_i=611$  Pa としている（実験によると  $0^\circ\text{C}$  の  $e_s$  と  $e_i$  は有効数字 3 桁で一致する）。

水と氷について(2.11)を比較すると、任意の氷点下の温度で

$$\frac{e_s(T)}{e_i(T)} = \exp\left\{\frac{L_f}{R_v T_0} \left(\frac{T_0}{T} - 1\right)\right\} \quad (2.15)$$

ここで  $L_f=L_s-L$  は氷の融解熱である。数値的には  $0^\circ\text{C}$  付近における近似式として

$$\frac{e_s(T)}{e_i(T)} \approx \left(\frac{273}{T}\right)^{2.66} \quad (2.16)$$

$T$  の単位は K である。この関係は、273K 以下では水に対する飽和蒸気圧の方が氷に対するものよりも小さく、 $e_s/e_i$  の比が気温の低下とともに増加することを示している。水に対して飽和している空気は、氷に対しては過飽和である。過飽和度は、過冷却になるほど増加する。

ここまで求めてきた関係は多くの目的において充分であるが、いくつかの応用では飽和蒸気圧の正確な値が必要である。表 2.1 に  $-40^\circ\text{C} \sim +40^\circ\text{C}$  における  $e_s$  と  $e_i$  の標準値を示している。また  $L$  と  $L_s$  の値も示す。水蒸気圧は、潜熱や比熱の温度依存についての完全な情報を考慮してクラウジウス・クラペイロンの式を積分したもので、実験値のわかっているものについて曲線をフィットさせたものである。 $T \geq 0^\circ\text{C}$  の  $e_s$  は Wexler(1976)、 $e_i$  は Wexler(1977) による。 $T < 0^\circ\text{C}$  における  $e_s$  の値は実験データが不足しており、不確実性がある。ここでの値は Wexler の式を  $0^\circ\text{C}$  以下に外挿したものである。潜熱の値はスミソニアン気象表第 6 版 (R.J.List, 1951) からとったものである。Bolton(1980)によると、水に対する  $e_s(T)$  の値は、 $-30^\circ\text{C} \leq T \leq 35^\circ\text{C}$  の範囲において次の式を用いて 0.1% 以内でフィットできる。

$$e_s(T) = 6.112 \exp\left(\frac{17.67T}{T + 243.5}\right) \quad (2.17)$$

ここで  $e_s$  の単位は mb、 $T$  の単位は  $^\circ\text{C}$  である。

表 2.1 水・氷に対する飽和蒸気圧と凝結・昇華の潜熱

$T(^{\circ}\text{C})$	$e_s(\text{Pa})$	$e_i(\text{Pa})$	$L(\text{J/g})$	$L_s(\text{J/g})$
-40	19.05	12.85	2603	2839
-35	31.54	22.36		
-30	51.06	38.02	2575	2839
-25	80.90	63.30		
-20	125.63	103.28	2549	2838
-15	191.44	165.32		
-10	286.57	259.92	2525	2837
-5	421.84	401.78		
0	611.21	611.15	2501	2834
5	872.47		2489	
10	1227.94		2477	
15	1705.32		2466	
20	2338.54		2453	
25	3168.74		2442	
30	4245.20		2430	
35	5626.45		2418	
40	7381.27		2406	

### 湿潤空気：その水蒸気量

大気は乾燥空気と水蒸気の混合物である。その応用の仕方により、水蒸気量にはいろいろな表現方法がある。

- a) 水蒸気圧  $e$  ; 水蒸気の分圧
- b) 水蒸気密度  $\rho_v$  ; これは絶対湿度とも呼ばれ、(2.1)式で定義されている。
- c) 混合比  $w$  ; 単位質量の乾燥空気に対する水蒸気質量の比

$$w = M_v / M_d = \rho_v / \rho_d$$

状態方程式より  $\rho_v = e / R_v T$  および  $\rho_d = (p - e) / R T$  であるから

$$w = \frac{e}{p - e} \frac{R_d}{R_v} = \varepsilon \frac{e}{p - e} \approx \varepsilon \frac{e}{p} \quad (2.18)$$

- d) 比湿  $q$  ; 単位質量の湿潤空気に対する水蒸気質量の割合

$$q = \frac{\rho_v}{\rho} = \frac{\rho_v}{\rho_d + \rho_v} = \frac{1}{\rho_d / \rho_v + 1} = \frac{1}{\frac{p - e + \varepsilon e}{\varepsilon e}} \approx \varepsilon \frac{e}{p} \quad (2.19)$$

飽和混合比  $w_s$  や飽和比湿  $q_s$  は、(2.18)や(2.19)で  $e$  を  $e_s$  に入れ換えると得られる。  
 $e_s = e_s(T)$ なので、 $w_s$  や  $q_s$  は気温や圧力のみ関数であり、空気中の水蒸気量に依存しない。気象の熱力学図には「水蒸気線」があり、これは通常  $w_s$  の等値線である。

- e) 相対湿度  $f$  ; 同じ温度、圧力における混合比と飽和混合比の比である。

$$f = \frac{w}{w_s(p, T)} \approx \frac{e}{e_s} \quad (2.20)$$

相対湿度は通常パーセントで表現する。

- f) 仮温度  $T_v$  ; 湿潤空気と同じ密度をもつ乾燥空気の温度である。  
 水蒸気の方が水よりも分子量が小さいので、空気が湿るほど軽くなることになる。その軽くなった効果を気温に押し付け、あたかも気温が上昇したかのような表現をする。体積  $V$ 、全圧  $p$ 、水蒸気圧  $e$  をもつサンプルでは

$$\begin{aligned} p &= p_d + e = \rho_d \frac{R^*}{m_d} T + \rho_v \frac{R^*}{m_v} T = \frac{R^* T}{V} \left[ \frac{M_d}{m_d} + \frac{M_v}{m_v} \right] = \rho R^* T \left[ \frac{M_d}{m_d} + \frac{M_v}{m_v} \right] \frac{1}{M_d + M_v} \\ &= \rho R^* T \left[ \frac{M_d}{m_d} + \frac{M_v}{m_v} \right] \frac{m_d}{M_d + M_v} = \rho R^* T \left[ \frac{M_d}{M_d + M_v} + \frac{m_d}{m_v} \frac{M_v}{M_d + M_v} \right] = \rho R^* T \left[ \frac{1}{1 + w} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{1}{\frac{1}{w} + 1} \right] \\ &= \rho R^* T \left[ \frac{1 + w / \varepsilon}{1 + w} \right] \end{aligned}$$

この結果は、括弧のような修正項を入れると乾燥空気の状態方程式を湿潤空気に適用することができることを示す。仮温度はこの修正項を含む形である。

$$T_v = T \left[ \frac{1 + w / \varepsilon}{1 + w} \right] \approx T [1 + 0.6w] \quad (2.21)$$

## 未飽和湿潤大気の熱力学

### (a) 気体定数

$T$  を  $T_v$  に入れ換えることにより、乾燥空気の状態方程式を湿潤空気に適用することができる。この式は乾燥空気と湿潤空気の両方に用いることができる。通常、仮温度と実際の温度の差は小さいので無視される。

また、湿潤空気の状態方程式を次のように書くこともできる。

$$p\alpha = R_m T \quad (2.23)$$

$R_m$  は湿潤空気に対する気体定数で混合比に依存し、

$$R_m = R'[1 + 0.6w] \quad (2.24)$$

(2.22)と(2.23)は明らかに等価である。補正項をどこに適用するかの違いである。

### (b) 比熱

湿潤空気に対する定積比熱  $C_{vm}$  を決めるため、乾燥空気 1kg と水蒸気  $w$ kg から成るサンプル空気を加熱することを考える。

$$(1+w)dq = C_v dT + wC_{vw} dT$$

$C_v$ 、 $C_{vw}$  はそれぞれ乾燥空気、水蒸気の比熱である。従って

$$C_{vm} = \left(\frac{dq}{dT}\right) = C_v \left[\frac{1+wr}{1+w}\right]$$

ここで  $r=C_{vw}/C_v=1410/718=1.96$  となるので、

$$C_{vm} = C_v \left[\frac{(1+w) + w(r-1)}{1+w}\right] \approx C_v [1+w]$$

同じ方法を湿潤空気の定圧比熱に適用すると、

$$r' = \frac{C_{vw} + R_v}{C_v + R'} = \frac{r + R_v/C_v}{1 + R'/C_v} = \frac{2.64}{1.40} = 1.89$$

から、

$$C_{pm} = C_p \left[\frac{1+wr'}{1+w}\right] = C_p \left[\frac{(1+w) + w(r'-1)}{1+w}\right] \approx C_p [1+0.9w] \quad (2.26)$$

(2.24)、(2.26)より、ポアソンの式(1.23)の指数部分は

$$\frac{R_m}{C_{pm}} = \frac{R' 1+0.6w}{C_p 1+0.9w} = \frac{R'}{C_p} \left[\frac{(1+0.9w) - 0.3w}{1+0.9w}\right] \approx k[1-0.3w] \quad (2.27)$$

教科書には  $k[1-0.2w]$  となっているが、計算したところ  $k[1-0.3w]$  となる。

w は  $10^{-2}$  以下のオーダーなので、補正項(2.24)~(2.27)はしばしば無視される。

### 飽和に至る経路

湿潤空気のサンプルは飽和に至るまでいくつかのプロセスを経る。これらのプロセスは理論的に重要なので、水蒸気量を反映した新しい温度を導入する。

- (a) 露点温度  $T_d$ ; p と w を一定としたままで、水飽和に達するまで冷却した温度である（「霜点温度」は同様に氷に対する飽和で定義される）。露点における混合比はもとの湿潤空気の値に等しく、 $w=w_s(p, T_d)$  である。露点についての近似式は

$$T_d = T_d(w, p) = B / \ln(A\varepsilon / wp) \quad (2.28)$$

$w = \varepsilon e_s / p$  および  $e_s = Ae^{-B/T}$  から  $e_s$  を消去すれば求まる。図上では図 2.2 のようになる。

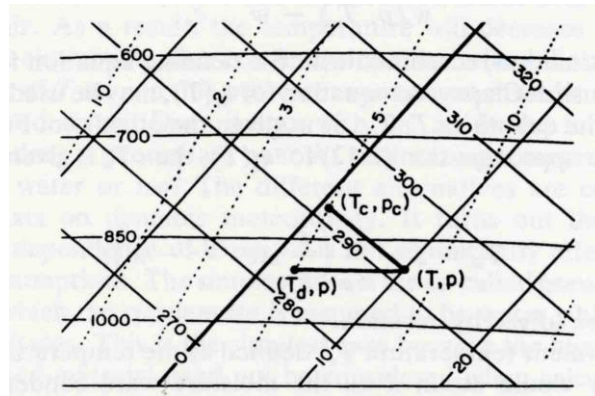


図 2.2 テフィグラム上での気温、露点、等湿位凝結温度。この図ではサンプル空気は 900hPa で  $10^\circ\text{C}$ 、混合比 5g/kg である。露点は 900hPa の等圧線と 5g/kg の水蒸気線との交点で、 $2.2^\circ\text{C}$  である。等湿位凝結点は断熱線と 5g/kg の水蒸気線の交点で、800hPa で  $0.7^\circ\text{C}$  である。

- (b) 湿球温度  $T_w$ ; 空気を、定圧下で蒸発によって飽和に達するまで冷却した温度である（w は一定ではないので、一般に  $T_d \neq T_w$  である。）

以前、車の塗装メーカーの方から「雨粒の温度はどのくらいですか？」と問い合わせを受け、即答ができなかった経験がある。この場合「湿球温度と同じくらいである」と答えるべきであった。

いま、乾燥空気 1kg と水蒸気 wkg から構成される湿潤空気のサンプルを考える。等圧における熱力学第一法則は(2.26)を利用すると

$$dq = C_p [1 + 0.9w] dT$$

質量 dw の水が蒸発することによる熱の損失は

$$(1 + w)dq = -Ldw$$

その結果

$$C_p dT = -Ldw \left( \frac{1}{1+w} \right) \left( \frac{1}{1+0.9w} \right) \approx -Ldw(1-w)(1-0.9w) \approx -Ldw[1-1.9w]$$

通常、この補正項は無視してよく、



$$C_p dT = -Ldw \quad (2.29)$$

これは湿球過程を近似的に記述する。L の温度依存性は小さいのでこれを無視すると、(2.29) を積分することによって

$$\frac{T - T_w}{w_s(p, T_w) - w} = \frac{L}{C_p} \quad (2.30)$$

この式で  $e_s(T)$  についてクラウジウス・クラペイロンの式を使えば  $w_s(p, T)$  を定義式から求まるので、T、 $T_w$ 、 $w$  のうち2つを与えれば残り1つが解ける。(例えば「アスマン式通風乾湿計」では T と  $T_w$  を直接測定し、 $w$  を表で求める)。(2.12)式で  $e_s(T)$  を書くと  $T_w$  は T と  $w$  で書くことができ、

$$T_w = T - \frac{L}{C_p}(w_s - w) = T - \frac{L}{C_p} \left( \varepsilon \frac{Ae^{-B/T_w}}{T} - w \right) \quad (2.31)$$

$T_w$  の値は繰り返し法によって解かれる。

- (c) **相当温度  $T_e$** ; 定圧下においてすべての水蒸気を凝結させたときの温度である。 $T_e$  は(2.30) で  $w_s=0$ 、 $T_w=T_e$  と置き換えることにより

$$T_e = T + \frac{Lw}{C_p} \quad (2.32)$$

- (d) **等温位凝結温度  $T_c$** ; 混合比  $w$  を一定に保ったまま、湿潤空気が飽和するまで断熱的に冷却したときの温度である。この温度は熱力学図を用いれば簡単に理解できる(図 2.2)。空気ははじめ気温 T、気圧 p、混合比 w の座標にある。断熱線に沿って  $w_s=w$  となる水蒸気線と交差するまで冷却する。この交点の気圧を等温位凝結気圧とよび、その温度が  $T_c$  である。断熱条件では(1.23)が成立し、

$$\frac{T_c}{T_0} = \left( \frac{p_c}{p_0} \right)^k$$

から  $p_c = p_0 \left( \frac{T_c}{T_0} \right)^{1/k}$ 、ここで  $p_c$  は凝結するときの気圧である。これを(2.28)に代入すると、 $T_c$  に関する解析式は次のようになる。

$$T_c = B / \ln \left[ \frac{A\varepsilon}{wp_0} \left( \frac{T_0}{T_c} \right)^{1/k} \right] \quad (2.33)$$

飽和点を越える膨張が起こったとき、実際に凝結が起こるかどうかは明らかでない。経験によると大気中ではそれが起こるので、凝結点と飽和点を入れ換えてもよい。

### 偽断熱過程

等温位凝結点を超えて膨張が続くと、凝結が起こって解放された潜熱が空気を暖める。その結果、気圧低下による温度の低下がゆっくりになる。このプロセスにおける T を計算

するには、凝結した水について仮定が必要になる。すなわち雲粒のまま空気に残るのか、降水として落ちるのか？氷点以下で水のままか氷になるのか？気象学の標準的な教科書にはいろいろな場合が比較されており、それによると  $T$  の  $p$  による変化は上記の仮定にはあまり影響されない。最も簡単な例はいわゆる偽断熱過程で、凝結した水が即座に抜け落ちるとするものである。これは非常に単純なケースで、凝結水の熱量を考えずに気温変化を計算するものである。またどの温度で昇華が重要になるかという問題も避けている。

1kg の乾燥空気と  $w_s$ kg の水蒸気で構成される飽和空気のサンプルを考える。気圧の変化を  $dp$  とする。気温が  $dT$  変化すると、 $dw_s$  の水蒸気量の変化があるとする。これらの変化は次の式で近似される。

$$\frac{dT}{T} = k \frac{dp}{p} - \frac{L}{TC_p} dw_s \quad (2.34)$$

(熱力学第一法則  $Ldw_s = C_p dT - \alpha dp$  の変形である)

これは偽断熱過程の数学的な表現であり、熱力学図の「偽断熱線」のもとになる式である。 $e_s(T)$  について(2.12)の近似式を用い、 $w_s$  を気温と圧力の微分で表現するのが直接的である。これを(2.34)に代入すると  $dT$ 、 $dp$  項についてまとめることができ、偽断熱過程について  $dT/dP$  について解くことができる。この関係を数値的に積分すれば、気温を偽断熱線に沿った圧力の関数として得ることができる。

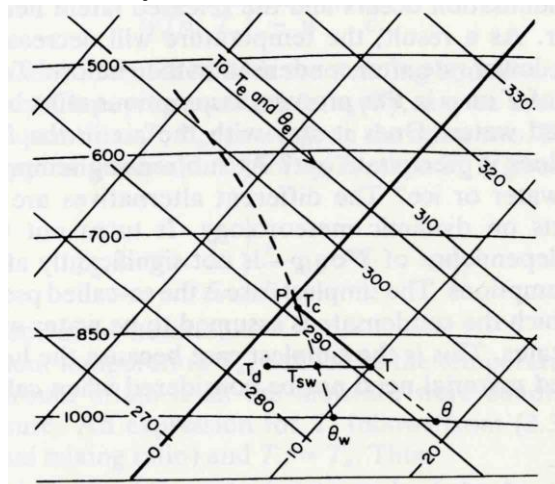


図 2.3 図 2.2 のサンプル空気を、等温位凝結点  $P$  を超えて膨張させる。破線は  $P$  を通る偽断熱線である。この図は空気サンプルを特徴づけるいくつかの重要な温度をグラフ上に示している。

図 2.3 に偽断熱膨張過程を示す。断熱膨張では、気温は乾燥断熱線に沿って、等温位凝結点  $P$  に達する。その後の膨張は潜熱の解放を伴い、気温は  $P$  を通る偽断熱線に沿う。

この図からいくつかの温度を定義することができる。

- (a) 断熱湿球温度  $T_{sw}$  ;  $P$  点から偽断熱線に沿って元の気圧まで上げる。この温度と(2.30)から得られる湿球温度との差は  $0.5^\circ\text{C}$  以内である。
- (b) 湿球温位  $\theta_w$  ;  $P$  を通る偽断熱線と  $P=1000\text{mb}$  との交点である。
- (c) 相当温度  $T_e$ 。(断熱過程での定義) ;  $P$  点から非常に低い気圧まで偽断熱線に沿って持ち上げ、元の気圧まで乾燥断熱線に沿って戻る。この温度は(2.34)を  $T$  から  $T_e$  まで積分すると近似的に得られる。

$$T_e = T \exp\left(\frac{Lw_s}{C_p T_c}\right) \quad (2.35)$$

(2.34)で  $dp=0$  とおくと、 $dT/T=-(L/TC_p)dw_s$ 、ここで右辺において  $dT/T \ll dw_s/w_s$  という近似をおけば、 $dT/T=-d[Lw_s/(TC_p)]$ 、これを  $T$  から  $T_c$  まで積分する。ただし右辺が値をもつのは  $T_c$  以下の気温なので、右辺では  $T=T_c$  とする。

- (d) 相当温位  $\theta_e$  ; 相当温度を乾燥断熱過程で 1000mb としたときの温度。精度 0.5K の  $\theta_e$  の経験式は

$$\theta_e = \theta \exp(2675w/T_c) \quad (2.36)$$

$\theta_e$  と  $\theta_w$  には 1 対 1 の関係があり、それぞれ空気の特徴で決まる偽断熱過程で定義される。両者は乾燥断熱・偽断熱過程における保存量である。これらの量について精度のよい経験式を Bolton(1980; *Mon. Wea. Rev.*, 108, 1046-1053) が示している。

三角形の周上の  $T$ 、 $T_c$ 、 $T_d$ 、 $T_{sw}$  の位置関係を、イギリスの気象学者チャールズ・ノーマンドにちなんでノーマンドルールという。これは空気の熱力学的な特性を決めるのに役立つ。気温  $T$  を通る乾燥断熱線と、露点  $T_d$  を通る等混合比線の交点から  $T_c$  を求め、そこから偽断熱線に沿って元の高度におろして  $T_{sw}$  (湿球温度にほぼ等しい) を求める手法をノーマンド・ルールという。

### 断熱水蒸気量

偽断熱過程において気温変化の計算に水の存在を考えていない。凝結水量は次のようにして求める。等温位凝結点において、1 kg の乾燥空気と  $w_s$  kg の水蒸気が含まれているとする。この空気を偽断熱的に膨張させると、飽和混合比が  $dw_s$  減じる。空気が飽和したままであれば、同量の水が凝結せねばならない。この量を  $d\chi$  とすると、

$$d\chi = -dw_s \quad (2.37)$$

これは飽和混合比と凝結量の関係である。 $d\chi$  を断熱における雲水混合比の増分という。膨張が続くと  $\chi$  が増し、常に  $\chi = \Delta w_s$  である。ここで単位質量の湿潤空気に対する水の質量は  $\chi/(1+w_s)$  である。水の密度を、単位体積の空気に対する質量とすると、空気の密度を  $\rho$  として  $\rho\chi$  となる。これらの量は凝結点を超えて偽断熱膨張させた空気における雲水量である。

### 可逆飽和過程

このプロセスでは凝結した水が空気に残り、その熱容量を考慮する。(2.37)より、すべての水の混合比  $Q$  は次のように定義される。

$$Q = w_s + \chi \quad (2.38)$$

これは飽和空気では保存する。また空気塊が熱力学的に閉じているとすると、気温の変化は可逆、断熱、等温位である。

雲のある空気の比エントロピーは、

$$\phi = \phi_d + w_s \phi_v + \chi \phi_w \quad (2.39)$$

$\phi_d$ 、 $\phi_v$ 、 $\phi_w$  はそれぞれ乾燥空気、水蒸気、水のエンロピーである。(2.4)より  $\phi_v = \phi_w + L/T$  であるから

$$\phi = \phi_d + \phi_w Q + \frac{L}{T} w_s \quad (2.40)$$

ここで等温位過程では

$$d\phi = 0 = d\phi_d + d(\phi_w Q) + d(Lw_s/T) \quad (2.41)$$

一方、

$$d\phi_d = C_p d(\ln T) - R' d(\ln p_d)$$

(熱力学第一法則から  $d\phi = dq/T = C_p(dT/T) - R'(dp/p)$ )

および

$$d\phi_w = C_w d(\ln T)$$

ただし  $C_w$  は水の比熱である。従って

$$(C_p + QC_w)d(\ln T) - R' d(\ln p_d) + d(Lw_s/T) = 0 \quad (2.42)$$

(2.42)と(2.34)の違いは、可逆の飽和断熱過程において、水が吸収する熱量を考慮していることである。多くの場合、2つの式は気温と気圧変化に対してよく似た結果を示す。

(2.42)を積分すると、

$$\ln T - \frac{R'}{C_p + QC_w} \ln p_d + \frac{Lw_s}{T(C_p + QC_w)} = const$$

より

$$\frac{T}{p_d^{R'/(C_p + C_w Q)}} \exp\left[\frac{w_s L}{T(C_p + C_w Q)}\right] = const$$

温位の定義と同様にして、湿潤相当温位  $\theta_q$  を定義できる。

$$\theta_q(sat) = T \left(\frac{100kPa}{p_d}\right)^{R'/(C_p + C_w Q)} \exp\left[\frac{w_s L}{T(C_p + C_w Q)}\right] \quad (2.43)$$

$\theta_q$  は可逆の飽和断熱過程で保存する。大気が未飽和のとき

$$\theta_q(unsat) = nT \left(\frac{100kPa}{p_d}\right)^{(R' + QR_v)/(C_p + C_{pv}Q)} \quad (2.44)$$

熱力学第一法則より  $0 = (C_p + C_{pv}Q)dT - R'T(dp/p) - QR_v T(de/e)$ 、 $dQ=0$  のとき  $(dp/p) = (de/e)$  であるから、 $(C_p + C_{pv}Q)(dT/T) = (R' + QR_v)(dp/p)$ 、これを解くと(2.44)が得られる。

これは乾燥断熱で保存する。定数  $n$  は凝結の起こる気圧下で  $\theta_q(sat) = \theta_q(unsat)$  として求まる。