

2 大気の熱力学

2. 1 気体の状態方程式

気体分子自身の体積や分子間力などが存在しない仮想的な気体を**理想気体**^高(ideal gas)という。理想気体においては、

ボイルの法則^高(Boyle's law) :

温度一定の条件下では体積は圧力に反比例する。

シャルルの法則^高(Charles's law) :

圧力一定の条件下では体積は絶対温度に比例する。

が成り立つ。このような性質は、圧力を p 、体積を V 、物質量を n 、絶対温度を T 、**気体定数** (普遍気体定数) (gas constant) を R^* として、

$$pV = nR^*T$$

と表すことができる。これを理想気体の**状態方程式**^高(equation of state)という。気体定数 R^* は、 $R^* = 8.31 \text{ J/mol K}$ である。なお、 0°C は絶対温度 273.15 K に対応する。

☞ 高等学校の物理や化学で、理想気体の状態方程式を取り扱う。

現実の大気は、多くの場合、理想気体として近似できる。また、乾燥空気平均分子量はほぼ一定であるので、気象学では、状態方程式において物質量の代わりに質量をそのまま用いて、

$$p = \rho RT$$

と表現することが多い[†]。ただし、 ρ は気体の密度である。状態方程式をこのように表した場合、乾燥空気に対する気体定数は、 $R = 287 \text{ J/kg K}$ である。この状態方程式においては、(平均) 分子量によって気体定数の値が異なることに注意が必要である。

[†]物理学では、平均分子量の異なる気体に対して一般に適用できる状態方程式として

$$pV = nR^*T$$

を用いることが多い。ここで、 R^* は普遍気体定数であり、 $R^* = 8.31 \text{ J/mol K}$ である。また、 V は体積、 n は物質量 (モル) である。気体の (平均) 分子量を M 、質量を m とすると、

$$n = \frac{1000m}{M}$$

だから、

$$pV = \frac{1000m}{M} R^* T$$

となる。ここで、密度 ρ は

$$\rho = \frac{m}{V}$$

だから、状態方程式の両辺を V で割って、

$$p = \rho \frac{1000 R^*}{M} T$$

が得られる。気象学では、

$$R = \frac{1000 R^*}{M}$$

を気体定数とよぶことが多い。地球における乾燥大気の実平均分子量は $M = 28.97$ で一定とみなせるので、多くの場合、気体定数をこのように定義したほうが便利である。気体定数 R の値は、 $R = 287 \text{ J/kg K}$ である。

問 2-1 以下の条件で、乾燥空気の密度 [kg/m^3] を有効数字 3 桁まで求めよ。ただし、乾燥空気の気体定数を $R = 287 \text{ J/kg K}$ とし、理想気体の状態方程式を用いてよい。1 hPa = 100 Pa である点に注意せよ。

- (1) 気圧が 1013 hPa、気温が 300 K (約 27°C)
- (2) 気圧が 1013 hPa、気温が 273 K (約 0°C)
- (3) 気圧が 700 hPa、気温が 273 K (約 0°C)

問 2-2 以下の気塊の密度 [kg/m^3] を有効数字 3 桁まで求めよ。ただし、気体定数 R^* は、 $R^* = 8.31 \text{ J/mol K}$ とし、理想気体の状態方程式を用いてよい。

- (1) 圧力が 1000 hPa、温度が 300 K の乾燥空気 (平均分子量 29)
- (2) 圧力が 1000 hPa、温度が 273 K の乾燥空気 (平均分子量 29)
- (3) 圧力が 1000 hPa、温度が 300 K の二酸化炭素 (分子量 44)

2. 2 大気中の水蒸気

一般に空気には水蒸気が含まれている。乾燥した空気に含まれる水蒸気の量は少ないが、湿った空気には多くの水蒸気が含まれている。空気中に含まれる水蒸気量は、水蒸気圧 (水蒸気の分圧) で表すことができる。空気が水蒸気に関して飽和しているときの水蒸気圧を**飽和水蒸気圧**^高 (saturation vapor pressure) という。飽和水蒸気圧は、気温が上がると大きくなる。以下のような近似式 (テテンの式) を用いて、飽和水蒸気圧を計算することができる。

$$e_s = 611 \exp\left(17.27 \frac{T - 273.16}{T - 35.86}\right)$$

ただし、 e_s は飽和水蒸気圧 (Pa)、 T は絶対温度 (K) である。0 °C は 273.15 K に相当する。

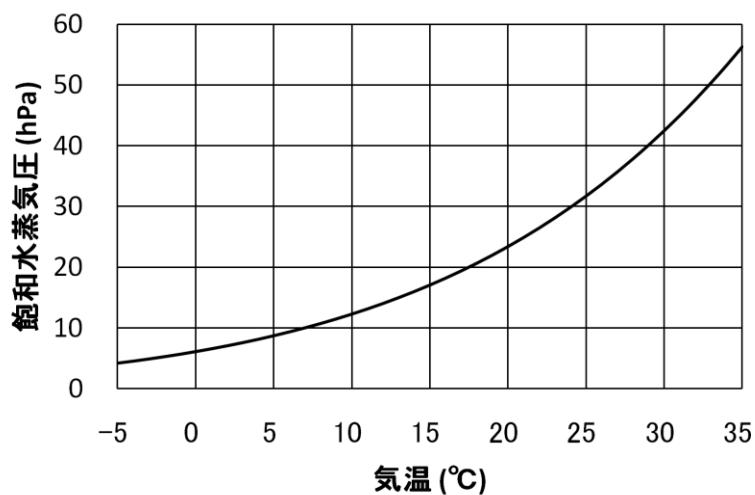


図 2-1: 気温と飽和水蒸気圧との関係

- ☞ 高等学校の地学や化学で、飽和水蒸気圧を取り扱う。飽和水蒸気圧は温度のみの関数である。
- ☞ 中学校理科第2分野では、水蒸気圧の代わりに水蒸気量(水蒸気密度) (g/m^3) が用いられる。また、飽和水蒸気圧の代わりに、**飽和水蒸気量**^中 (飽和水蒸気密度) (saturation water vapor content) を用いる。

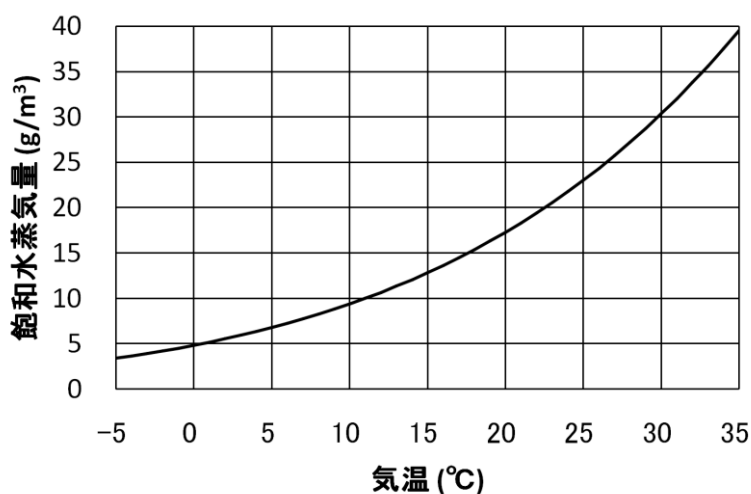


図 2-2: 気温と飽和水蒸気量との関係

相対湿度^高 (湿度^中) (relative humidity)は、飽和水蒸気圧と実際の水蒸気圧の比として計算される。つまり、相対湿度 h は、飽和水蒸気圧 e_s と実際の水蒸気圧 e を用いて

$$h = \frac{e}{e_s}$$

と定義できる。

☞ 中学校理科第2分野や高等学校の地学で相対湿度を取り扱う。ただし、中学校理科第2分野では、飽和水蒸気圧の代わりに飽和水蒸気量を用いて定義する。

空気中に含まれている水蒸気の割合を表す量として、**混合比**(mixing ratio)や**比湿**(specific humidity)という量が使われることもある。混合比 r は、空気に含まれる水蒸気の密度 ρ_v と乾燥空気の密度 ρ_d との比であり、

$$r = \frac{\rho_v}{\rho_d}$$

と定義される。理想気体の状態方程式より、乾燥空気と水蒸気のそれぞれについて、

$$\rho_d = \frac{M_d}{1000 R^* T} (p - e), \quad \rho_v = \frac{M_v}{1000 R^* T} e$$

(M_d と M_v は乾燥空気と水蒸気の (平均) 分子量) が成り立つことに注意すると、混合比 r は、空気の圧力 p と水蒸気圧 e を用いて、

$$r = \frac{M_v e}{M_d (p - e)} = \frac{0.622 e}{p - e}$$

と計算することもできる。 0.622 は水蒸気の分子量 M_v (18.02) と乾燥空気の平均分子量 M_d (28.97) との比である。一方、比湿は、空気に含まれる水蒸気の密度と空気全体の密度との比であり、水蒸気の濃度のようなものである。比湿 q は、

$$q = \frac{\rho_v}{\rho_d + \rho_v}$$

と定義され、

$$q = \frac{0.622 e}{(p - e) + 0.622 e} = \frac{0.622 e}{p - 0.378 e}$$

と計算することができる。比湿や混合比は、温度や圧力が変化しても、空気塊の混合や水蒸気の凝結、蒸発が起こらない限り保存する量である。このため、気象学では、しばしば比湿や混合比が用いられる。

飽和水蒸気圧は気温が下がると小さくなるので、空気が冷却され、空気中に含まれる水蒸気分圧（水蒸気圧）が飽和水蒸気圧よりも大きくなると、水蒸気が凝結して水滴になる。空気を圧力一定の条件のもとで冷却し、水蒸気圧と飽和水蒸気圧が等しくなると水蒸気の凝結が始まったときの温度を**露点温度**（**露点**^中）（dew point）という。ふたつの空気塊の気温が同じであっても、相対湿度の高い空気塊のほうが水蒸気を多く含んでいるので露点温度は高い。露点温度は常に気温と等しいか低い。気温と等しい場合は相対湿度が 100% である。気温と露点温度との差が 3℃ のとき、相対湿度はおよそ 80% である。気温と露点温度との差を**湿数**（dew-point depression）という。なお、水蒸気圧が飽和水蒸気圧を超えても凝結しない状態を**過飽和**^高（super saturation）という。

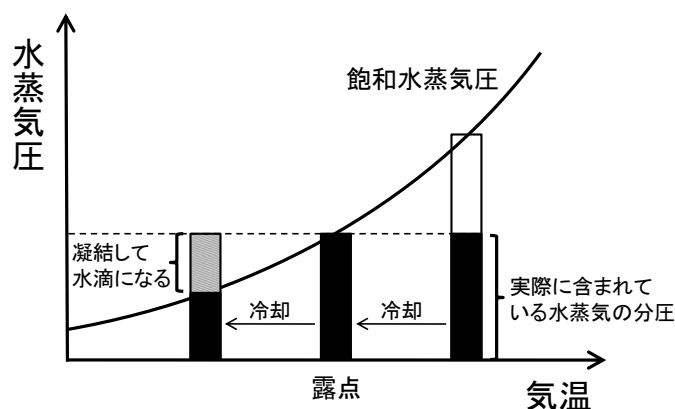


図 2-3: 気温と水蒸気圧との関係

☞ 中学校理科第 2 分野や高等学校の地学で露点について学ぶ。ただし中学校理科第 2 分野では水蒸気圧の代わりに水蒸気量を用いて定義する。

問 2-3 気圧 1013.0 hPa、気温 26.0℃、露点温度 22.0℃の空気について、以下の問いに答えよ。飽和水蒸気圧の計算ではテテンの式を用いよ。

- (1) この空気の飽和水蒸気圧[hPa]を小数点第 1 位まで計算せよ。
- (2) この空気の水蒸気圧[hPa]を小数点第 1 位まで計算せよ。
- (3) この空気の相対湿度[%]を 1 の位まで計算せよ。
- (4) この空気の比湿[g/kg]と混合比[g/kg]を小数点第 1 位まで計算せよ。

問 2-4 気圧 1013.0 hPa、気温 18.0℃、相対湿度 70%の空気について、以下の問いに答えよ。飽和水蒸気圧の計算ではテテンの式を用いよ。

- (1) この空気の飽和水蒸気圧[hPa]を小数点第 1 位まで計算せよ。
- (2) この空気の水蒸気圧[hPa]を小数点第 1 位まで計算せよ。
- (3) この空気の比湿[g/kg]と混合比[g/kg]を小数点第 1 位まで計算せよ。
- (4) この空気の露点温度[°C]を小数点第 1 位まで計算せよ。

2. 3 大気の圧力

気圧、つまり大気の圧力とは、単位面積に加わる空気の重さであると考えてよい。気圧の単位としてはパスカル (Pa) を用いる。1Pa は、1m² あたり 1N の力に相当する。海面での平均的な気圧は 1013.25hPa であり、これを 1 気圧という。1 気圧は 1cm² あたり約 1kg 重の重さに相当する。

☞ 中学校理科第 2 分野や高等学校の地学で、気圧を取り扱う。海面での平均的な値も学ぶ。

一般に上空に行くほど気圧は低くなる。これは、大気中を上に行くと、その区間の空気の重さの分だけ圧力が低下するためである。

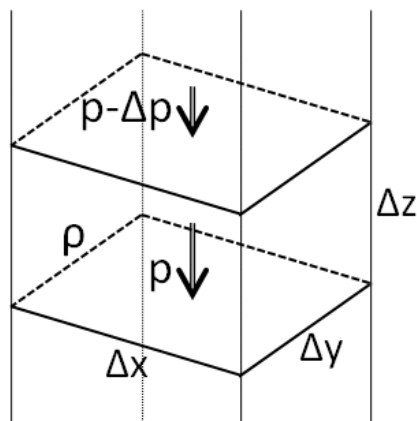


図 2-4: 静水圧平衡の模式図

図のように、 Δz だけ上方に移動した場合の圧力の変化を考える。高さ Δz の区間に含まれる空気の質量は $\rho\Delta x\Delta y\Delta z$ である。したがって、この区間の空気の重さは $\rho g\Delta x\Delta y\Delta z$ となる。ただし、 ρ は密度、 g は重力加速度である。気圧は単位面積に加わる空気の重さだから、気圧の変化量は、その区間の空気の重さを面積で割った値に等しいはずである。ゆえに、気圧の変化量 Δp は、

$$\Delta p = \frac{\rho g \Delta x \Delta y \Delta z}{\Delta x \Delta y}$$

と書ける。微分を用いると、

$$\frac{dp}{dz} = -\rho g$$

と表すことができる。このように、空気の重さの分だけ気圧が低下する状態のことを**静水圧平衡**(hydrostatic balance)という。実際の大気は、静水圧平衡に近い状態にあることが多い。静水圧平衡のもとでの鉛直方向の気圧傾度は、地上付近では 10m につき約 1hPa である。気温が高くなると空気の密度が小さくなるので、鉛直方向の気圧傾度も小さくなる。

理想気体の状態方程式と静水圧平衡の関係から、等温大気における気圧の鉛直分布を導いてみよう。理想気体の状態方程式より、

$$\rho = \frac{p}{RT}$$

これを静水圧平衡の式に代入すると、

$$\frac{dp}{dz} = -\frac{g}{RT} p$$

この常微分方程式を解いてみる。 $p > 0$ の場合を考えているので、まず、両辺を p で割って、

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dz} = -\frac{g}{RT}$$

とする。次に、一般に $(1/x)' = 1/x^2$ であることに注意して、両辺を z について積分すると、

$$\ln p = -\frac{g}{RT} z + C \quad (C \text{ は積分定数})$$

となる。ここで、両辺の指数をとると、

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{g}{RT} z\right) \quad (p_0 \text{ は定数})$$

が得られる。

上の式において、 $z = 0$ では $p = p_0$ であるが、 $z = RT/g$ では $p = p_0/e$ になる。このことから、気圧が $1/e$ 倍に減少する高さ H_0 は、

$$H_0 = \frac{RT}{g}$$

であることがわかる。この H_0 を**スケールハイト**(scale height)という。現実の大気では、スケールハイトは 8km 程度である。

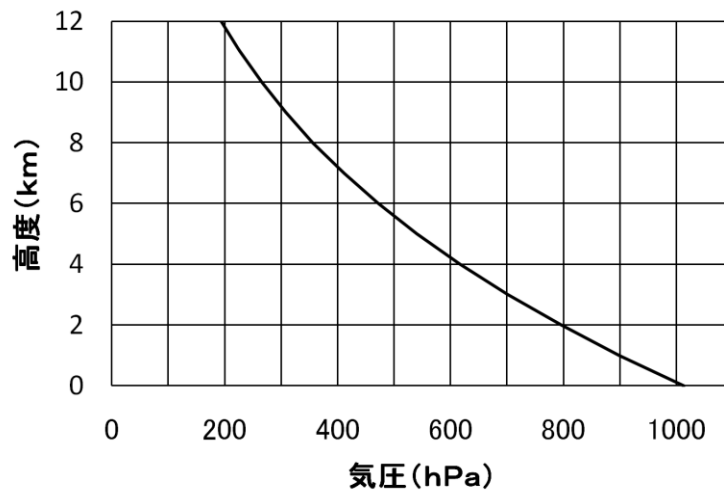


図 2-5: 高度と気圧との標準的な関係

☞ 中学校理科第2分野や高等学校の地学で、上空に行くほど気圧が下がることを学ぶ。ただし、定量的な取り扱いはしない。

高層天気図を作成するときには、通常は、高度ではなく気圧で高さを指定する。地上天気図では地表面での気圧が高い場所を高気圧、低い場所を低気圧としたが、高層天気図では、指定された気圧面（たとえば 500hPa 面）の高度が高い場所を高気圧、低い場所を低気圧とする。

表 2-1: 気圧面とおよその高度

気圧面	およその高度
200 hPa	約 12 km
300 hPa	約 9.5 km
500 hPa	約 5.5 km
700 hPa	約 3 km
850 hPa	約 1.5 km

問 2-5 以下の条件のもとでは、鉛直上方に移動したとき、1 m につき何 hPa の割合で気圧が低下するか。有効数字 3 桁まで求めよ。ただし、空気は理想気体であるものとし、静水圧平衡を仮定してよい。重力加速度は 9.81 m/s^2 、気体定数は 287 J/kg K とする。

- (1) 気圧が 1000 hPa、気温が 300 K (約 27°C)
- (2) 気圧が 1000 hPa、気温が 273 K (約 0°C)
- (3) 気圧が 500 hPa、気温が 273 K (約 0°C)

問 2-6 スケールハイトが 8.0 km である等温大気を考える。地表面気圧が 1000 hPa の場合、気圧が 500 hPa になるのは高度何 km のときか。有効数字 2 桁まで求めよ。ただし、 $\ln 2 = 0.693$ とする。

(参考)

クラウジウス・クラペイロンの関係式

温度が高くなると飽和水蒸気圧は大きくなる。熱力学の法則を用いると、温度と飽和水蒸気圧との関係を定量的に記述できる。

いま、体積が一定の容器の中に、液相と気相の水が存在して、平衡状態になっているとする。一般に、物質の内部エネルギーを U 、圧力を p 、比容を α 、温度を T 、エントロピーを S とおくと、**ギブスの自由エネルギー**(Gibbs' free energy) G は、

$$G = U + p\alpha - TS$$

と書ける。定圧、等温という条件のもとでの相変化においては、 G の変化 ΔG は

$$\Delta G = \Delta U + p\Delta\alpha - T\Delta S$$

と書ける。熱力学の第1法則（エネルギー保存則）より、物質に加えられた熱 Q は

$$Q = \Delta U + p\Delta\alpha$$

である。また、熱力学の第2法則より、一般に

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T}$$

が成り立つ。したがって、

$$\Delta G = \Delta U + p\Delta\alpha - T\Delta S \leq 0$$

である。平衡であれば、

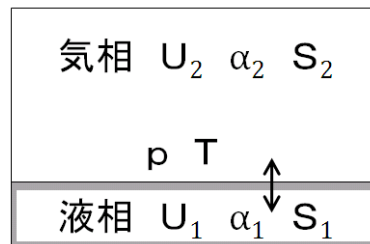
$$\Delta G = \Delta U + p\Delta\alpha - T\Delta S = 0$$

である。このように、ギブスの自由エネルギーは、定圧、等温条件下での平衡を論じるときに用いられる。

ここでは、液相と気相との間の相変化を考えているので、液相における U 、 α 、 S の値を U_1 、 α_1 、 S_1 、気相における値を U_2 、 α_2 、 S_2 とおくと、

$$\Delta U = U_2 - U_1, \quad \Delta\alpha = \alpha_2 - \alpha_1, \quad \Delta S = S_2 - S_1$$

である。



平衡状態であれば、 $\Delta G = 0$ だから、

$$U_1 + p\alpha_1 - TS_1 = U_2 + p\alpha_2 - TS_2$$

が成り立つ。ここで、圧力 p と温度 T が微小に変化したときの各変数の変化を考えると、

$$dU_1 + \alpha_1 dp + p d\alpha_1 - S_1 dT - T dS_1 = dU_2 + \alpha_2 dp + p d\alpha_2 - S_2 dT - T dS_2$$

である。一方、熱力学の第1法則より、

$$d'Q_1 = dU_1 + pd\alpha_1$$

が成り立つが、平衡を保ちながら準静的に加熱する場合には、 $d'Q_1 = TdS_1$ なので、

$$dU_1 + pd\alpha_1 - TdS_1 = 0$$

となる。同様に、

$$dU_2 + pd\alpha_2 - TdS_2 = 0$$

も成り立つ。したがって、

$$\begin{aligned}\alpha_1 dp - S_1 dT &= \alpha_2 dp - S_2 dT \\ (S_2 - S_1) dT &= (\alpha_2 - \alpha_1) dp\end{aligned}$$

となって、

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{\alpha_2 - \alpha_1}$$

が得られる。 $S_2 - S_1$ は、蒸発熱 L を用いて、 $S_2 - S_1 = \frac{L}{T}$ と書けるので、

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(\alpha_2 - \alpha_1)}$$

と表すこともできる。この関係式を、**クラウジウス・クラペイロンの関係式**(Clausius-Clapeyron equation)という。

上の関係式において、通常は $\alpha_2 \gg \alpha_1$ だから、 $\alpha_2 - \alpha_1 \approx \alpha_2$ と近似できる。さらに、理想気体の状態方程式 $p\alpha = RT$ を(R は気体定数)を用いると、 $\alpha_2 - \alpha_1 \approx \frac{RT}{p}$ と表せる。この近似を用いると、

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Lp}{RT^2}$$

となって、

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{L}{RT^2}$$

が得られる。蒸発熱 L を定数として、両辺を積分すると、

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + C' \quad (C' \text{ は定数})$$

となって、結局、

$$p = C \exp\left(-\frac{L}{RT}\right) \quad (C \text{ は定数})$$

と書けることがわかる。

水蒸気の場合、 $R = 461.4 \text{ J/k g} \cdot \text{K}$ 、 $L = 2.500 \times 10^6 \text{ J/k g}$ である。したがって、飽和水蒸気圧 e_s は、 0°C における値を e_{s0} として、

$$e_s = C \exp\left(-\frac{L}{RT}\right) = e_{s0} \exp\left[\frac{L}{273.15R} \left(\frac{T - 273.15}{T}\right)\right]$$

$$= e_{s0} \exp\left(19.84 \frac{T - 273.15}{T}\right)$$

と表すことができる。実際には、飽和水蒸気圧の実用的な近似式として、

$$e_s = 611 \exp\left(17.27 \frac{T - 273.15}{T - 35.86}\right)$$

がしばしば用いられている（テテンの式）。クラウジウス・クラペイロンの関係式から導いた式において、0℃における値がテテンの式と一致するように定数 p_0 を定めて比較すると、両者はよく似た形になっていることがわかる。

