

## 水分子の存在形態からみた低水分領域の pF—水分特性

三 野 徹\*

The Existence Form of Water Molecule  
Investigated from Soil Moisture Characteristic  
Curve in Low Water Content

Toru MITSUNO

Faculty of Agriculture, Okayama University

## 1. はじめに

土壌の保水機構は、気液界面に生じる自由エネルギーに基づく間隙保水と、固液界面に発生する自由エネルギーを起源とする表面保水に分類でき、pF 3前後を境とし、それより高 pF においては表面保水が、低 pF では間隙保水が卓越するといわれている<sup>1)</sup>。

pF は、平衡系の土壌水のエネルギー状態の尺度として最も一般化された概念である。水分子は場所を変えたり相を変えることによって、系全体のエネルギー状態に対応した各部へのエネルギー配分調整に大きな役割を果たす。pF—水分特性曲線はこのエネルギー配分調整の結果の具体的表現の一つであり、その特性曲線の解析を通じて、各部に配分された水分子の状態のイメージを構成することが可能となる。

固液界面にはとくに大きな界面自由エネルギーが発生し、そのために固体表面近傍の水分子は、液状水と異なった状態で存在することがいろいろの実験から明らかにされており<sup>2,3)</sup> その取扱いは熱力学的エネルギー概念による整理が必要であると考えられる。すなわち、次式で表わされるギブスの比自由エネルギー（化学ポテンシャル）をもとに、このような物性変化を伴う現象を取り扱わなければならない<sup>4)</sup>。

$$d\mu = -s \cdot dT + v \cdot dP \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 $\mu$ ：化学ポテンシャル、 $s$ ：比エントロピー、 $v$ ：比容積、 $T$ ：温度、 $P$ ：圧力

等温可逆変化を想定する限り、 $dT=0$ であるから、化学ポテンシャルの変化 $d\mu$ は、圧力変化 $dP$ 、すなわち力学的ポテンシャルエネルギーの変化と一対一対応する。そのために、化学ポテンシャルへとエネルギー概念

を拡張することの意義は、理論的整理上はともかくとして、実用上ではあまり見出しえないといえよう。しかしながら、温度変化を伴う現象では $s \cdot dT$ が加わる。この $s \cdot dT$ 項の導入にこそ、力学的ポテンシャルの拡張概念である熱力学的ポテンシャル、すなわち化学ポテンシャルを導入することの意義が生じるといえよう<sup>5)</sup>。

従来からも化学ポテンシャルの概念上の重要性は指摘されながらも、それを適用する現象に等温可逆変化を前提とする場合が多いために、基本的には力学的エネルギーの範ちゅうを出ることは少なかった。いくつかの個別現象に関連して比エントロピーの持つ理論上の役割についての論議はあるものの、土壌水の存在状態という理論体系の枠組みの中で、熱力学的エネルギーの意義を論じたものは少ない。

この小論では、固液界面に発生する大きな自由エネルギーによる水分子の相変化と、多相の共存現象としての等温吸着曲線の持つ意味の検討を通して、土壌水の化学ポテンシャルとエントロピーに対する概念整理と、マクロな土壌水のエネルギー指標である pF とマイクロな水分子の存在状況を関連付ける概念の整理を試みる。

## 2. 気液共存系の pF と水蒸気圧

気液界面では、表面を液相側へ引込むような力が働くために、その力に抗して分子を表面へ押し出し、表面を拡

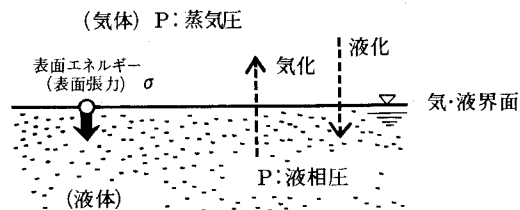


図-1 気液共存と蒸気圧

\* 岡山大学農学部

げるには、エネルギーが必要である。単位表面積を拡大するに必要なこのエネルギーが表面エネルギー（表面張力）である（図-1参照）。

このような表面に作用する力に打ち勝って、液相から気相へ飛び出す水分子は、かなり高いエネルギーを持つ分子であり、その数は温度の上昇とともに増加する。一方、気相から液相へ飛び込む水分子は、気相の水分子の数、すなわち水蒸気圧に比例して増加する。その結果温度上昇に伴って、液相から気相へ移る水分子の数と、気相から液相へ移る水分子の数とが等しくなるような温度が存在する。この時の蒸気圧が平衡水蒸気圧で、温度によって定まった値をとる。したがって自由水と平衡する水蒸気圧、すなわち飽和蒸気圧は、このような表面近傍での現象をマクロに評価する尺度になるといえる。液相にストレスがかかる場合、自由エネルギーは小さくなり、そのために表面張力に抗して気相中に飛び出す水分子は少なくなる。すなわちストレスがかかった水面上の平衡蒸気圧は低くなるのである。液相にかかるストレスにより、平衡蒸気圧が $P_0$ から $P$ に低下するとき、水蒸気を理想気体とすると、1グラムの水分子の持つ自由エネルギーの変化は、次のように計算できる<sup>6)</sup>。

$$\int_{P_0}^P v dP = \int_{P_0}^P \frac{RT}{M} dP = \frac{RT}{M} \int_{P_0}^P \frac{dP}{P}$$

$$= \frac{RT}{M} \cdot \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \Delta\mu \dots\dots\dots (2)$$

このエネルギーは、圧力 $P_0$ の蒸気圧と平衡する自由水と、圧力 $P$ の蒸気圧と平衡するストレスのかかった水との間の化学ポテンシャルとの差、 $\Delta\mu$ に等しいことになる。この差を $pF$ の定義に従って $pF$ 値に換算整理すると、次のように表わすことができる。

$$pF = \log(-\Delta\mu/g) = 6.51 + \log\left\{\log\left(\frac{P_0}{P}\right)\right\} \dots\dots\dots (3)$$

3. 固液共存系の $pF$ と氷点降下

次に氷と水の共存平衡点（氷点）についての検討を行う。

固体（氷）と液体（水）とも温度上昇によって化学ポテンシャルは増加し、その勾配は(1)式からわかるように比エントロピーの符号を変えた値に相当する。エントロピーの絶対値は氷より水の方が大きいので、図-2に示すような系では、図-3に示すような温度と化学ポテンシャルの関係を描くことができる。両者の化学ポテンシャルが等しい点、すなわち図-3に示す交点Aでは、固体と液体の化学ポテンシャルが等しいから、両者は平衡がとれ、共存することができる。しかし、その交点の両側

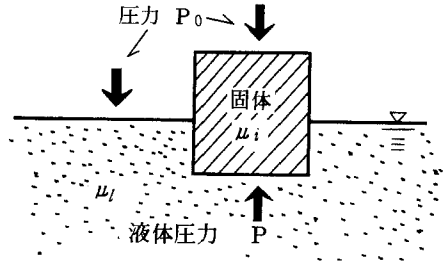


図-2 固・液共存状態（液体表面で相変化）

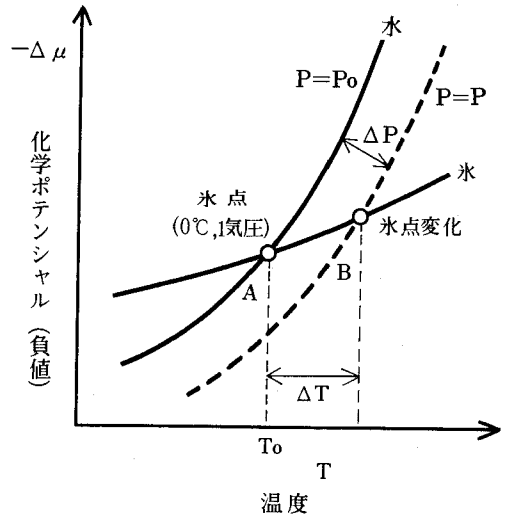


図-3 氷点変化の状況の説明図

ではどちらか一方の化学ポテンシャルが他方より大きくなるために、化学ポテンシャルの大きい方から小さい方へ向けて相変化が進み、ついにはどちらか一方の化学ポテンシャルの小さい相に落ちつく。すなわち両相が共存できるのは、両相の化学ポテンシャルが等しくなる交点のみであり、これが氷点である<sup>7)</sup>。

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_0, \quad \Delta\mu_l = \mu_l - \mu_0$$

$\mu_0$ : 0°C, 1気圧下の純水の化学ポテンシャル

大気圧 $P_0$ 下にある水は0°Cの氷点を持つ。この点の水分子の比自由エネルギーを $\mu_0$ とすると、氷、水ともこの比自由エネルギーに等しくなる。今、水に何らかの形で外部から圧力 $P$ がかかったとする。この圧力 $P$ によって氷点がどのように変化するかを見よう。今、氷点が標準状態(0°C, 1気圧)から $\Delta T$ °Cだけ上昇し、それに伴って氷及び水の化学ポテンシャルがそれぞれだけ変化したとすると、(1)式から次の(4)、(5)の関係が導ける（図-3の交点B）。

$$\mu_i - \mu_0 = -s_i \cdot \Delta T + v_i \cdot \Delta P \dots\dots\dots (4)$$

$$\mu_l - \mu_0 = -s_l \cdot \Delta T + v_l \cdot (P - P_0) \dots\dots\dots (5)$$

水分子の存在形態からみた低水分領域のpF-水分特性

ここで $s_i, s_l$ は水及び水の比エントロピー,  $v_i, v_l$ は比容積である。

今、氷が気液表面上に形成されるとすると、この系の相変化過程では氷は圧力一定の下で形成されるために体積仕事をしない。すなわち、 $vdP=0$ である。また、両相が共存するための条件は $v_i = v_l$ であるから、次の関係が導ける。

$$-(s_i - s_l) \cdot \Delta T - v_l \cdot (P - P_0) = 0$$

あるいは

$$\Delta T = v_l \cdot (P - P_0) / (s_i - s_l) \dots\dots\dots (6)*$$

固相、液相それぞれの、温度変化に対する比エントロピー変化は固相と液相間の比エントロピーの差に比して十分小さく無視できるので、エントロピーの定義から氷と水のエントロピー差は次のように与えることができる。

$$s_l - s_i = Q_0 / T = 80 \times 4.12 \times 10^7 / 273 \text{ (erg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{)}$$

ここで $Q_0$ は水の融解熱で $80 \text{ cal/g}$ ,  $T$ は氷点の絶対温度である。つまり相変化に伴うエントロピーの変化によって、余剰エネルギーが熱となって放出されることを示している。(6)式にこの値を代入して、圧力を水頭換算(水の重量ポテンシャル)すると、氷点の変化と水の圧力水頭との間には次のような関係式が得られる<sup>8)</sup>。

$$\Delta h_p = 1.25 \times 10^4 \cdot \Delta T$$

pF値に換算すると、

$$pF = \log(-\Delta h_p) = 4.10 + \log(-\Delta T) \dots\dots (7)$$

ここで、 $\Delta h_p$ : 標準状態の水に対する圧力水頭差,  $\Delta T$ : 圧力水頭 $\Delta h$ に対する氷点変化。

表-1に氷点変化に対するpF値のおよその関係を示す。

次に、氷が液圧を受けて液相中で形成される図-4のような場合を考える。この場合には、先の場合と異なって氷の形成に伴う体積変化は液圧に逆って仕事をするこ

表-1 氷点とpF値

T (°C)	pF
- 0.1	3.10
- 1.0	4.10
- 10.0	5.10

\* E.C.Childは別の観点から氷点降下と吸引圧の関係を示している。<sup>8)</sup>

\*\* BET式はいろいろな方向から誘導でき、またいろいろの解釈が行われている。引用文献参照のこと。<sup>10)</sup>

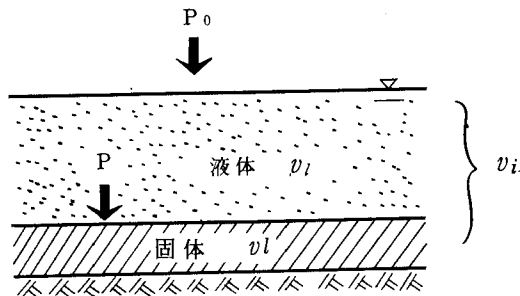


図-4 固・液共存状態(固体表面で相変化)

とになるから、 $\Delta P = P - P_0$ と置かねばならない。このような条件の下で先と同様にして固液共存点を求めると、

$$-(s_i - s_l) \Delta T + (v_i - v_l) (P - P_0) = 0$$

0°Cの水及び氷の比容積 $v_l = 1.000 \text{ (cm}^3/\text{g)}$ ,  $v_i = 1.095 \text{ (cm}^3/\text{g)}$ を代入し整理すると、次の(8)式が得られる。

$$pF = 5.12 + \log(\Delta T) \dots\dots\dots (8)$$

上式が先の(7)式と特徴的に異なる点は、 $\Delta T$ の変化に対するpF値の変化の方向が異なることである。このような共存状態が室温状態で存在するための水分ストレスをpF値で見ると、表-2のような値となり、ほぼpF 6.3前後に当たる。

4. BET理論と pF-水分特性曲線

一固・液・気共存系における水分子の自由

エネルギーと共存形態のモデル

a. 吸着水分子の状態とBET理論

BET理論では、固体表面に発生する大きな自由エネルギーの下での、気相・液相・固相の三相平衡状態を想定し、固体表面近傍に液相・固相として濃縮される気体分子の量(吸着量)と気体圧力との関係を導く。すなわち、固・液・気は常に存在しており、その共存比率が系全体の比自由エネルギーに対応して変化するというモデルから出発する。したがって、先の気・液・固相の共存がマクロなエネルギーに注目しているのとは異なり、分子個々の持つ自由エネルギーの確率を考慮する点で全く異なった概念から出発する。固体表面では気体分子は図-5に示すように固相の状態、第2層以上では液相の状態で存在するという前提を設け、両者の間には融解熱 $Q_0$ に相当するエネルギー障壁があるとして、次式が導かれる。\*\*

表-2 固・液共存点のpF値

T (°C)	pF
2.5	6.50
1.5	6.29
1.0	6.12
16.6	6.34

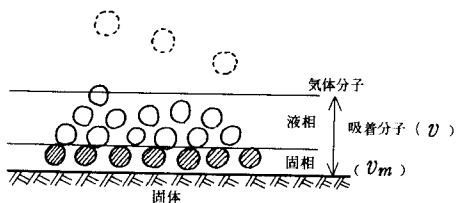


図-5 固体表面での吸着分子の状態の模式図

$$\frac{v}{v_m} = \frac{C \cdot P / P_0}{(1 - P / P_0) \{ 1 + (C - 1) \cdot P / P_0 \}} \quad \dots(9)$$

ここで、  $C = \exp(Q / RT)$  .....(10)

上式中の  $v_m$  は単分子吸着量であるが、理論上では必ずしも単分子層を意味するのではなく、固相吸着量であればよい。固相吸着量が単分子層であるかは別の方向から検討が必要である。とりあえず、ここでは強い固体表面の自由エネルギーの影響の下で、固相状態で吸着される可能性と考える。

BET理論では、(9)式に示すように固体表面に吸着される水分量  $v$  と蒸気圧  $P / P_0$  の関係が与えられる。平衡蒸気圧  $P / P_0$  は吸着されている水の化学ポテンシャルと一価の関係にあることは、すでに(2)式の誘導で明らかにしたとおりである。したがって、(9)式で表わされるBET式は、固体表面に発生する表面エネルギーによって個体表面に保持されている水分量と、その水分の化学ポテンシャル、言い換えるならばpF値との関係を示す理論式である。すなわち、表面保水におけるpF-水分特性曲線を理論的に誘導したものといえる。

この理論曲線は二つのパラメータで特性付けられている。一つは水分子の二つの存在状態のエネルギー差  $Q_0$  から決まる定数  $C$  であり、もう一つはそのうち強く拘束され固体状態で表面に保持され得る水量  $v_m$  である。上述したとおり、BET理論では  $v_m$  は単分子層と考えるが、ここでは固体状態で吸着される可能性と考える。

b. 水蒸気吸着のBETプロット<sup>9)</sup>

(9)式は次のように変形できる。この関係をBETプロットとよぶ。

$$P / \{ v (P_0 - P) \} =$$

$$1 / (v_m \cdot C) (C - 1) \cdot P / P_0 / (v_m \cdot C) \dots\dots(11)$$

BETプロットでは  $p / \{ (P_0 - P) \}$  と  $P / P_0$  とは直線関係が成立する。その勾配は  $a = (C - 1) / (v_m \cdot C)$  切片は

$1 / (v_m \cdot C)$  である。両式から  $C$  を消去すると、次の関係が得られる。

$$v_m = 1 / (\alpha + \beta) \dots\dots\dots(12)$$

あるいは、 $v_m$  を消去すると、次のようになる。

$$C = \alpha / \beta + 1 \dots\dots\dots(13)$$

水蒸気吸着のBETプロットの一例を図-6に示す。非常によい直線関係が得られており、BET理論の妥当性を裏付けている。(12),(13)式を適用して、 $v_m$ 、 $C$  を求めると表-3のようになる。 $v_m$  は試料によって大きく異なるが  $C$  の値は10~20の一定した値が得られている。

この  $C$  をもとに (10) 式から  $Q_0$  の値を逆算すると、

$$Q_0 = RT \cdot \ln C \quad \left\{ \begin{array}{l} C=10, Q_0=1.39 \text{ kcal/mol} \\ C=25, Q_0=1.95 \text{ kcal/mol} \end{array} \right.$$

が得られる。あるいは逆に、氷の融解熱 80cal/g (1.44 kcal/mol) を用いて、(11)式から  $C$  の値を求めると、 $C=11.0$  となる。先の実験結果から得られる  $C$  は沖積土や二次シラスについては、この値に近くなるが、クロボクでは  $C=24$  とかなり大きくなり、水分子がとくに強く表面に吸着されている状況がうかがえる。このように  $C$  の値は水分子と表面の親和力を表わす指標となる<sup>12)</sup>

以上の実験結果は、吸着水分は氷の状態と水の状態の二つの形で存在しており、BET式により、吸着水分の

表-3  $v_m$ 、 $C$  の計算値

(藤原：1973から整理)

試料	$\alpha$	$\beta$	$v_m$ (g/100g)	$C$
二次シラス	1.77	0.17	0.515	11.41
一次シラス	1.07	0.07	0.877	16.29
沖積土	0.87	0.08	1.053	11.88
ボラ	0.38	0.02	2.500	20.00
クロボク	0.23	0.01	4.167	24.00
赤ホヤ	0.19	0.01	5.000	80.00

水分子の存在形態からみた低水分領域の pF-水分特性

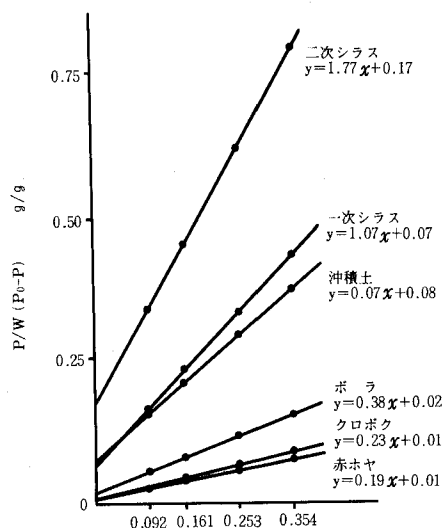


図-6 数種火山灰土壌のBET plot (H<sub>2</sub>O)  
(藤原ら:1973)

自由エネルギーと吸着水分量との関係、すなわち pF-水分特性曲線が理論的に導けることを意味している。ここで重要な点は、以上の議論では水分子の状態のみと注目し、固体表面の性質は直接関連していないことである。固体表面の性質は固相として吸着される分子の容量  $v_m$  を介して、間接的に pF-水分特性曲線に関係することになる。結局、表面保水の水分特性曲線は  $C=11$  を代入した (11) 式と、水蒸気圧と pF 値の関係を示す (4) 式とによって、理論的に算出でき、土壌の性質は  $v_m$  の値を通じてこの曲線に反映されることになる。

c. pF-水分特性曲線の変曲点

BET 理論にもとづく等温吸着曲線は、シグモイド曲線となり、 $v_m$  (固相吸着容量) をパラメータとして表示できることが明らかとなった。この  $v_m$  が実際の吸着量  $v$  に等しくなる点は、図-7 に示すように、吸着曲線の直線部への移行点、B 点に対応する。B 点の蒸気圧は BET 式において  $v/v_m = 1$  と置くことによって、次のように求められる。

$$P/P_0 = (1 - \sqrt{C}) / (1 + C) \dots\dots\dots (14)$$

C の値として、水の融解熱から得られた 10.98 を代入すると、 $P/P_0 = 0.231$  が得られる。先の実験結果から得られる  $C=10\sim 20$  を用いると、 $P/P_0 = 0.240\sim 0.183$  (平均 0.211) となる。多くの粘土鉱物によって求められた平均値 0.211 によく一致している<sup>13)</sup>。この値は pF 換算すると 6.34 となる。

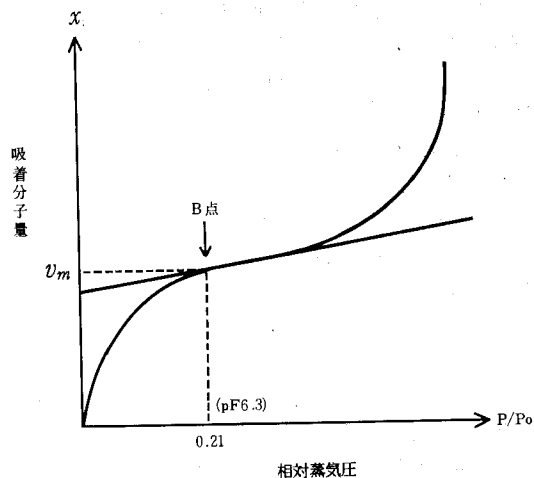


図-7 BET 曲線の変曲点と固相吸着容量

BET 理論の誘導過程から想像されるように、pF 6.34 は吸着水の物性が大きく変化する点の目安を与えるとともに、低水分状態で pF-水分特性曲線の形をきめる  $v_m$  値と対応している。竹中は関東ロームの非自由水の研究において、風乾等により非自由水分量は大きく変化するにもかかわらず、pF 6.34 に対応するいわゆる単分子吸着表面積は、それほど大きく変化しないことを見だしている<sup>14)</sup>。

d. 水分子の存在形態と pF6.3

BET 理論の展開経過からすると、pF6.3 を単分子吸着の終了点とすることは、明らかに誤りである。pF 6.3 においても固相、液相は共存しており、単分子吸着が完全に終了するのは  $P/P_0 = 1$ 、すなわち  $pF = -\infty$  でなければならない。固相、液相状態の分子を含めた吸着水分量が、たまたま固相吸着容量である  $v_m$  に等しくなる点が pF6.3 であるにすぎない。

先に示した氷点変化との関連を検討しよう。水分子に大きなストレスがかかり、自由エネルギーが低下すると、固相と液相の共存点である氷点に変化する。今、固液界面に固相状態が出現する場合、pF6.34 の化学ポテンシャルに対応する氷点上昇は、表-2 に示すように 16.6°C とはる。10~20°C の室温で、固液両相が共存しうる pF 値は、同表から 6.12~6.50 である。その平均値は pF6.3 となるが、BET 理論の固相吸着容量に対応する水分点 pF6.3 と一致するのは果たして偶然であろうか。

氷点変化、蒸気圧と自由エネルギーとの関係は、いずれも多数の分子が集まった集合体に対して、熱力学理論を基礎に展開されたものである。一方、BET 理論は、個々の分子に対する運動論をもとに組み立てられている。分子運動理論と熱力学とは統計力学によって統一できることを考えるとき、この一致は決して偶然とはいえないであろう。

しかしながら、両理論で想定している水分子の存在状況のイメージには大きな差がある。すなわち、氷点変化から得られる水分子の存在状態のイメージでは、 $pF 6.3$ は固液両相の共存点であり、 $pF 6.3$ より低い $pF$ に対しては全部液相が、それより高い $pF$ では全部固相が現われ、固体表面からの距離による分子の状態に差はないことになる。一方、BET理論では、どのような $pF$ 値に対しても、固相と液相は常に存在しており、両者の割合が変化するにすぎない。たまたま $pF 6.3$ に相当する吸着量が、固相として吸着できる容量(上限値)に等しくなるにすぎない。

これらどちらの状態が正しいかについては、結晶構造の直接観察や、微視的な水分子構造論を背景としたより精ちな理論展開が必要である。岩田はこのような観点に立つ理論展開を試み、カリウムで飽和したモンモリロナイト表面における水の1分子層の吸着エネルギーは $35^{10} 10^8 \text{erg/g}$  ( $pF 6.5$ )に相当することを計算している。

また、佐藤はNMRによって吸着状態にある水分子の状態を直接把握しようとした<sup>16)17)</sup>。

いずれにせよ $pF 6.3$ は水分子の土粒子への吸着現象を扱う上で重要な転移点であることは事実である。マクロに見た液体状態の水と固体状態の水分子の相転移に深く関わっている点であることは間違いないといえる。

以上のようにして、BET理論は、表面保水の $pF$ -水分特性曲線を表わす理論式としてうまく適用できるが、その理論で想定しているように、固体表面に単分子の固相吸着層が広がり、その上部に液体状態の水が存在するとする水分子の存在状態に対するイメージは、かならずしも具体的な姿を直接現わすものではないといえよう。しかしながら、吸着水には液状水と固体状の二種類の水があり、そのうちの固体状態をとりうる容量  $v_m$  は、土壤水の性質が大きく変化する点の指標(水分恒数)となり、また種々の土壤の水分特性曲線の特徴付ける共通のパラメータであることは確認できる。この  $v_m$  の値を介して、土壤水分特性曲線を土壤特性の係わりが表現できることになる。

## 5. おわりに

以上の議論を総合する意味で、膨潤現象として従来一括して論じられてきている吸水による体積変化を例として取り上げて、土壤水のエネルギー状態の指標としての $pF$ の持つ意義について検討してみよう。

土壤の膨潤現象には、以上で扱って来たような水分子が液体から固体へ変化する際の体積膨張によるものと、粒子反発ポテンシャルによるものの、全く異なるメカニズムによる二つの種類があることがわかる。後者は電気二重層内に取り込まれた吸着カチオンの熱運動にもとず

くものである。吸着カオチンの濃度分布が生じることは、均一濃度溶液に比較するとエントロピーは低くなっていることになる。

このように全く異なった機構によって体積変化が生じるが、これらの現象は、いずれも土壤水のエントロピーが、ミクロに見るとき土粒子の表面からの距離によって異なるために生じる現象として解釈することができる。すなわち、一定温度の下で平衡を達成するには、土壤水の化学ポテンシャルは至る所で一定でなければならない。しかし、土壤中では水のエントロピーが異なるから、(1)式からわかるように、それを補う圧力変化が生じなければならない。これが膨潤圧であると考えることができる。

このように土壤中では水分子のエントロピー、比容積や圧力は至る所で異なった値を取っている。しかしながら、等温で静止平衡状態にある限り、化学ポテンシャルは至る所で一定でなければならない。そのような平衡を取るための調整役として、容易に相を変えることができ、また、流動可能な水が極めて重要な役割を果たすことになる。そしてこのような現象を理論的に扱う際に、エントロピーは極めて重要な役割を果たすことになる。逆にいえば、エントロピーと深い係わりを持つ自由エネルギー、すなわち化学ポテンシャル、あるいは $pF$ の持つ意味が明らかになってこよう。

本論を通じて、土壤水の化学ポテンシャルおよびエントロピーの持つ意味について、より深い理解が得られれば幸いである。

## 引 用 文 献

- 1) 例えば、前田隆： $pF$ (土の理工学性実験ガイド)，pp.72~82，農士学会(1983)  
三野徹：土の保水(土の物理学)，pp.199~238，森北出版(1979)
- 2) 赤江剛夫：土壤水物性研究の系譜，土壤の物理性，35，pp.15~20(1977)
- 3) H. D. Orchiston：Adsorption of Water Vapor 1，Soil Sci. 73 pp.453~462(1952)
- 4) 岩田進午：土壤水のエネルギー概念について，日土肥 32，pp.572~580(1961)
- 5) 三野徹： $pF$ の基本的意味，土と基礎，投稿中
- 6) 八幡敏雄：土壤の物理，pp. 40~42，東大出版会(1975)
- 7) 岩田進午，前田隆：土の凍結と凍土(土の物理学)，pp.294~310，森北出版(1979)
- 8) E. C. Child：An Introduction of The Physical Basis of Soil Water Phenomena，pp. 106~108，109~112 John Wiley & Sons(1969)
- 9) 例えば，渡辺信淳，渡辺昌，玉井康勝：表面および

水分子の存在形態からみた低水分領域のpF-水分特性

- 界面, pp. 110~119, 共立出版 (1973)
- あるいは, J. R. Goates and C. V. Hatch :  
Standard adsorption Potentials of water vapor  
on soil colloids, *Soil Sci.* 95, 275~278  
(1952)
- 10) 例えば, 土壤物理性測定法委員会編: 土壤物理性  
測定法, pp.71~83, 養賢堂 (1976)
- 11) 藤原宏志, 馬場信幸: 南九州火山灰土壌における水  
分保持機構に関する研究, *農土論集* 48, 29~33  
(1973)
- 12) 岩田進午: 火山灰土壌の水分について, 土壤の物理  
性, (18), 18~26 (1968)
- 13) T. J. Marshall : Relation between water  
and soil, p. 24 G. A. B. (1959)
- 14) 竹中馨: 関東ロームの非自由水分, *農土研別冊*, 7  
68~75 (1963)
- 15) S. Iwata: Thermodynamics of soil water IV,  
Chemical potential of soil water, *Soil Sci.*  
117, 135~139 (1974)
- 16) 佐藤裕一: 局所磁場から見た吸着水の特性  
—土壤吸着水の磁気的研究(II)—, *農土論集*, 81  
pp. 17~24 (1979)
- 17) 佐藤裕一: 粘土表面に吸着した水分子配向構造の解  
析について—土壤吸着水の磁気的研究(IV)—  
*農土論集*, 94, pp. 41~47 (1981)  
(1986. 2. 10受理)

### Summary

Water molecules in soil are affected by complex forces due to the soil particle and ions in soil solution etc.: it can be considered that its form of existence varies widely from solid to vapor phase.

When considering the state in energy equilibrium, however, the complexity is ordered on some simple and fundamental rules governing the macroscopic phenomena of soil water under the principle that free energy is constant everywhere in equilibrium. The nature of soil water exists not in the microscopic behavior at the molecular level, but in the macroscopic view as above mentioned; this is where the fundamental meaning of pF exists. With this perspective, some examples are investigated in this paper to attempt to a clarification of the fundamental nature of soil water.

This study indicates that the entropy, which is essentially related to free energy, has a very important meaning in the theoretical understanding of soil water. The study indicates that the absorbed water is in a low entropy state and exists as an almost solid phase under the influence of high surface free energy near the soil particle. It should be noted that the freezing point rises to ordinary temperature when the soil particle exhibits strong surface free energy; thus, the freezing depression effect due to pF-value can not always be applied to soil water.